

ALFREDO DUARTE

**PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS DE
ÓXIDOS DE FERRO, CAULINITA E MATÉRIA ORGÂNICA
NA MODELAGEM DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de “*Magister Scientiae*”.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2005

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

D812p
2005

Duarte, Alfredo, 1976-

Planejamento experimental de misturas de óxidos de ferro, caulinita e matéria orgânica na modelagem do fenômeno de adsorção de fósforo / Alfredo Duarte.

– Viçosa : UFV, 2005.

xi, 91f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: César Reis.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 78-85.

1. Química - Métodos estatísticos. 2. Planejamento experimental. 3. Fósforo. 4. Adsorção. 5. Química do solo. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 540.0727

ALFREDO DUARTE

**PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS DE
ÓXIDOS DE FERRO, CAULINITA E MATÉRIA ORGÂNICA
NA MODELAGEM DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO**

Tese apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de “*Magister Scientiae*”.

APROVADA: 14 de janeiro de 2005.

Prof. Efraim Lázaro Reis
(Conselheiro)

Prof. Maurício Paulo F. Fontes

Prof. Antônio Augusto Neves
(Conselheiro)

Prof. Paulo Henrique Fidêncio

Prof. César Reis
(Orientador)

A Deus, mentor de todas as coisas.

Aos meus pais, Walter e Geralda.

A meu irmão, Alexandre.

A toda minha família.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa, por meio do Departamento de Química, pela oportunidade de realizar esse curso.

Ao Povo Brasileiro, através da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudos.

Aos meus pais, Walter e Geralda, e a meu irmão, Alexandre, pelo amor e apoio incondicionais em todos os instantes de minha vida.

À Tatiana, que, pelo carinho e companheirismo, tornou minha presença em Viçosa tão agradável.

Ao professor César Reis, pela orientação segura, pelo exemplo de conduta e dedicação e, sobretudo, pela amizade.

Ao professor Efraim Lázaro Reis, pelo apoio e pela consideração.

Ao professor Maurício Paulo Ferreira Fontes, pelas sugestões proveitosas que enriqueceram este trabalho, pelo estímulo e pela atenção dedicada.

Aos colegas de república Marcelo, Vitor Hugo, André, Renato e Daniel, pela agradável convivência e amizade.

Aos amigos Paulo Roberto, Dudu, Justino, Luciano, King, Élcio, Alyson, Ricardo Oliveira, Valnei e Régis, entre tantos, pelo apoio e pela amizade.

A Anderson Fuzer Mesquita, que, além da amizade sincera e dos laços familiares, foi constante em seu apoio, acompanhando e contribuindo para minha formação.

Aos ex-companheiros da República Ratoeiras, pela ajuda no momento difícil e pela alegria nos inúmeros momentos felizes.

Aos muitos amigos, alguns ainda aqui presentes, que desde a graduação acompanham e incentivam meus projetos e estudos.

Aos demais colegas, professores e funcionários, que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho.

BIOGRAFIA

ALFREDO DUARTE, filho de Walter Duarte e Geralda Oxília Parmanhani Duarte, nasceu na cidade do Rio de Janeiro – RJ, em 2 de agosto de 1976, tendo residido desde 1987 na cidade de Castelo, Estado do Espírito Santo.

Iniciou o Curso de Química em março de 1997, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo-o em maio de 2002. Entre abril de 1999 e março de 2000, foi bolsista de iniciação científica do Departamento de Química, na área de Quimiometria e Instrumentação Analítica. Entre abril de 2000 e abril de 2002, atuou como monitor do Departamento de Química, na disciplina de Química Analítica Aplicada.

Em abril de 2002, iniciou o curso de Mestrado em Agroquímica na mesma instituição, defendendo tese em 14 de janeiro de 2005.

CONTEÚDO

	Página
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Adsorção	4
2.1.1. Isotermas de adsorção	5
2.1.2. Adsorção de fósforo	7
2.2. Principais minerais presentes em solos tropicais	11
2.2.1. Minerais sob a forma de óxidos de ferro	11
2.2.2. Caulinita	17
2.3. Matéria orgânica do solo	20
2.4. Interações entre os componentes do solo na adsorção de fósforo	21
2.5. Planejamento e otimização de experimentos	25
2.5.1. Planejamentos experimentais para misturas	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1. Componentes principais	28
3.1.1. Localização, coleta e preparação da amostra de Latossolo Ferrífero ..	28
3.1.1.1. Separação da fração argila da amostra de Latossolo Ferrífero	29

3.1.1.2. Avaliação dos teores de Óxidos de Ferro e Sílica na A.O	31
3.1.2. Localização, coleta e preparo das amostras de Matéria Orgânica	32
3.1.3. Localização, coleta e preparo das amostras de Caulinita	32
3.1.4. Difração de raios-X	33
3.1.5. Localização, coleta e preparação da amostra de Quartzito	33
3.1.6. Preparo das componentes do planejamento experimental “Simplex-Lattice” para misturas	34
3.2. Planejamento experimental	34
3.2.1. Montagem e incubação das misturas dos componentes	36
3.3. Determinação de fósforo extraível	38
3.4. Experimentos de adsorção de fosfato	38
3.5. Determinação do pH(H ₂ O e KCl), ΔpH e ponto de carga zero das misturas ..	39
3.6. Tratamento quimiométrico e estatístico dos dados obtidos	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1. Fósforo extraível	41
4.2. Obtenção das isotermas	48
4.2.1. Componentes puros	49
4.2.2. Misturas binárias	52
4.2.2.1. FeO e M.O.	52
4.2.2.2. M.O. e CAUL	55
4.2.2.3. CAUL e FeO	57
4.3. Ajuste de modelos e obtenção de superfícies de respostas	60
4.3.1. Fósforo extraível	61
4.3.2. Parâmetros das isotermas de adsorção	64
4.3.2.1. Capacidade máxima de adsorção	64
4.3.2.2. Modificações na capacidade máxima de adsorção com o tempo de incubação	69
5. CONCLUSÕES	76
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
APÊNDICE	86

RESUMO

DUARTE, Alfredo, M.S., Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 2005.
Planejamento experimental de misturas de óxidos de ferro, caulinita e matéria orgânica na modelagem do fenômeno de adsorção de fósforo. Orientador: César Reis. Conselheiros: Efraim Lázaro Reis e Antônio Augusto Neves.

Objetivou-se avaliar o comportamento de misturas óxidos de ferro, caulinita e matéria orgânica quanto à adsorção de fósforo (P) em dois diferentes tempos de incubação das misturas. Conduziu-se, assim, um planejamento experimental do tipo “Simplex-Lattice” para misturas com três componentes em proporções definidas, sendo estes componentes basicamente óxidos de ferro (FeO), caulinita (CAUL) e matéria orgânica (M.O.), com granulometria inferior a 0,21 mm (80 mesh), totalizando 13 pontos distribuídos simetricamente sobre o espaço experimental, com repetições. As misturas foram preparadas totalizando 180 g cada ensaio experimental. As misturas foram homogeneizadas e uma alíquota de 20 g foi retirada de cada uma e reservadas em dessecador, constituindo amostras recém incubadas. As 160 g restantes de cada uma das misturas foram incubadas sob umidade e agitações periódicas por 60 dias. Nas amostras recém incubadas e após 60 dias de incubação foram realizados dois experimentos, o primeiro constituído de ensaios para determinação do P disponível pelo extrator ácido 0,05 mol L⁻¹ HCl/H₂SO₄ 1:1. No segundo experimento foram realizados ensaios de adsorção, onde cada uma das misturas secas foram agitadas com solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e concentrações crescentes de P, na forma de KH₂PO₄, até 50 mg L⁻¹, durante 24 h e a 25,0 °C, e as respectivas isotermas de adsorção de P foram

obtidas. Modelos matemáticos foram estimados através da aplicação do método dos mínimos quadrados a dados obtidos direta e indiretamente, associados como respostas, em ambos experimentos, visando explicar o comportamento das misturas na adsorção de P. A disponibilidade de P previamente existente em 60 dias de incubação pelo extrator ácido é reduzida nos sistemas estudados a um mínimo em misturas binárias de proporções em massa, aproximadamente iguais, de FeO e M.O. (40–50 % M.O.), sendo elevada progressivamente pelo aumento da proporção de CAUL na mistura, e se tornando total neste componente puro e em misturas binárias deste. As interações de superfície entre FeO e M.O. revelaram-se significativas na redução da capacidade máxima de adsorção de P, em ambos os tempos de incubação, enquanto que após 60 dias de incubação um novo efeito demonstrou-se significativo, relativo às interações negativas entre CAUL e M.O.. A análise da variação absoluta da capacidade máxima de adsorção, com o tempo de incubação, evidenciou a influência da M.O. na redução desse fator com o tempo, demonstrando também a ampla superioridade das interações com efeitos negativos entre M.O. e FeO em relação às interações entre a primeira e CAUL. Entretanto, a análise da variação percentual da capacidade máxima de adsorção demonstrou a redução neste fator em misturas de M.O. e CAUL como ligeiramente superior comparada às misturas entre a primeira e FeO, sendo que a região de mínimo localizou-se próximo a misturas binárias de M.O. e CAUL de iguais proporções, com valores de redução na capacidade máxima de adsorção em torno de 50 %, enquanto que misturas binárias de M.O. e FeO, com proporções do último variando de 75 a 25 %, exibiram redução de 32 a 42 %.

ABSTRACT

DUARTE, Alfredo, M.S., Universidade Federal de Viçosa, January 2005.
Experimental design for mixtures of iron oxides, kaolinite and organic matter in the modelling of phosphorus adsorption. Adviser: César Reis. Committee members: Efraim Lázaro Reis and Antônio Augusto Neves.

In order to evaluate the behavior of mixtures of iron oxides, kaolinite and organic matter in phosphorus (P) adsorption, in two different times of incubation of the mixtures, a “Simplex-Lattice” experimental design for mixtures with three components in defined proportions was conducted, where each component was basically composed by iron oxides (FeO), kaolinite (CAUL) and organic matter (M.O.), with particles’ size under 0.21 mm (80 mesh), totaling 13 points distributed symmetrically on the experimental space, with repetitions. The mixtures were prepared totaling 180 g each experimental run. The mixtures were homogenized and a 20 g sample was removed from each one and reserved appropriately as recently incubated samples. The 160 g remaining from each mixture were incubated under humidity and periodic agitations, up to 60 days. In samples recently incubated and after 60 days of incubation two experiments were conducted. One of them was performed by tests for determination of available P by acid extractor with 0.05 mol L⁻¹ HCl/H₂SO₄ 1:1. In the other one, adsorption experiments were performed, where each one of the dry mixtures was stirred with CaCl₂ 0.01 mol L⁻¹ solution and growing P concentrations, as KH₂PO₄, up to 50 mg L⁻¹, by 24 h at 25.0 °C, and the respective adsorption isotherms of P were obtained. Mathematical models were assessed through application of minimum squares

method to the data obtained direct and indirectly, related as answers, in both experiments, in order to explain mixtures' behavior on P adsorption. The availability of previously existent P by acid extractor, in 60 days of incubation for studied systems, is reduced into minimum on equal mass proportions for binary mixtures of FeO and M.O. (40-50 % M.O.), being progressively elevated by increasing CAUL proportion in the mixture, and becoming total on pure component and its binary mixtures. Surface interactions between FeO and M.O. revealed significant effect on P adsorption maximum reduction, in both incubation times, meanwhile after 60 days of incubation a new effect showed significant, related to negative interactions between CAUL and M.O.. Analysis for absolute variation in P adsorption maximum with incubation evidenced the influence of M.O. on its reduction, also showing large superiority of negative effects in the interactions between M.O. and FeO compared to interactions between M.O. and CAUL. However, analysis for relative variation in P adsorption maximum showed reduction of this factor as lightly superior in mixtures of M.O. and CAUL compared to mixtures between M.O. and FeO, and the minimum was located close binary mixtures with same proportions of M.O. and CAUL, with reduced values in adsorption maximum around 50 %, while binary mixtures of M.O. and FeO, with FeO proportions varying from 75 to 25 %, exhibited reduction from 32 to 42 % in P adsorption maximum.

1. INTRODUÇÃO

O fenômeno de adsorção de fosfato pelos solos tem sua importância devido à necessidade da utilização do fósforo pelas plantas (NOVAIS e SMYTH, 1999) e à sua relativamente recente classificação como fonte agrícola de poluição (ARAI e SPARKS, 2001). Na forma de ânions fosfato, esse elemento é um dos mais fortemente retidos por meio de processos de adsorção (ADAMSON, 1967), principalmente por latossolos e argissolos (VASCONCELOS, 1974; BAHIA FILHO, 1974; BAHIA FILHO, 1982; e KUO, 1988). Impõe-se, pois, a necessidade de entender os mecanismos do processo de adsorção para, assim, obter um melhor aproveitamento da adubação fosfatada e reduzir o custo final da produção em relação a esse fator, bem como permitir um controle da poluição deste elemento, principalmente dos cursos d'água.

Já é bastante estudada a problemática da deficiência de fósforo na agricultura de solos tropicais, bem como a alta capacidade que tais solos possuem de adsorver fosfatos, numa intensidade tal que o fósforo adicionado via fertilizantes torna-se subaproveitado pelas plantas em função de sua elevada adsorção e baixa dessorção para a solução do solo (NETTO, 1996; NOVAIS e SMYTH, 1999).

Muitos trabalhos têm relacionado a capacidade de adsorção de fósforo dos solos com teor de argila e superfície específica, porém, BAHIA FILHO et al., já em 1983, diz que dava-se pouca ênfase ao conhecimento da natureza da fração argila e do efeito da composição mineralógica na capacidade tampão de fósforo do solo. Não há dúvida de que o teor de argila e a superfície específica apresentam correlações significativas com a adsorção de fosfatos, porém as relações entre a composição química e mineralógica e esse fenômeno precisam ser mais bem compreendidas.

Os principais constituintes dos solos tropicais (hematita, goethita, caulinita e gibbsita) possuem importantes diferenças em relação à capacidade de adsorver fosfato. Sabe-se, ainda, que um mesmo tipo de mineral, de diferentes solos, formado sob condições pedogenéticas diferentes, pode se comportar de forma substancialmente diferenciada frente ao fenômeno. As argilas silicatadas, em geral, apresentam baixa capacidade de adsorver fosfatos, quando comparados com óxidos de ferro e alumínio, minerais contendo em grupos Fe–OH e Al–OH de superfície.

Solos contendo maior quantidade de óxidos de ferro e, ou, de alumínio tendem a adsorver mais fortemente o fosfato (BIGHAM et al., 1978; KUO, 1988), em virtude da formação de complexos de ferro e alumínio superficiais com o íon fosfato. Dos vários óxidos de ferro e/ou alumínio existentes nos solos tropicais, os mais intensamente estudados em relação à adsorção aniônica são a hematita (α -Fe₂O₃), goethita (α -FeOOH) e a gibbsita (γ -Al₂O₃·3H₂O) (HINGSTON et al., 1972; citados por GAO e MUCCI, 2001; RUSSEL et al., 1974; citados por FONTES et al., 2001; PARFITT e ATKINSON, 1976). A importância do estudo desses sistemas deve-se à predominância desses minerais nos solos com altos teores de óxidos de ferro e/ou alumínio e à alta capacidade de adsorção de fósforo pelos mesmos (REIS, 1992).

A natureza da superfície dos óxidos deve ser conhecida para que se possa desenvolver convenientemente modelos que se aproximem do comportamento dos íons, principalmente de fosfatos, em relação à adsorção sobre as referidas superfícies. As superfícies dos óxidos e hidróxidos de ferro e/ou alumínio consistem normalmente em uma mistura de íons OH⁻ e moléculas de água, que são coordenadas aos íons Fe³⁺ ou Al³⁺, imediatamente abaixo da superfície. Sítios ácidos de Lewis ocorrem onde as moléculas de água estão coordenadas aos íons metálicos expostos à superfície. Na presença do íon OH⁻ um próton pode ser retirado desses sítios MOH₂ (M = cátion metálico) formando uma carga negativa na superfície, MOH⁻ (PARFITT e ATKINSON, 1976).

A matéria orgânica do solo possui similaridade em algumas propriedades com os minerais que compõem a fração argila dos solos. Essa semelhança pode ser facilmente explicada em virtude da natureza coloidal desses dois constituintes da fase sólida do solo. Tal material é representado por resíduos animais e vegetais em estado de decomposição diverso, misturados intimamente com as partículas minerais. A fração deste material que se apresenta bem decomposta, ou húmus, exhibe, assim como as argilas silicatadas ou oxídicas, cargas elétricas de superfície, em função da dissociação principalmente de grupos carboxílicos e fenólicos. Tal material é fortemente

eletronegativo e por isso possui uma grande capacidade de reter cátions e também característica capacidade de repelir ânions, sendo que tal capacidade de troca catiônica (CTC) aumenta com o aumento do pH do sistema. As cargas elétricas e a superfície específica alta fazem da matéria orgânica um sistema que absorve grandes quantidades de água (FONTES, 1997).

Diversas tentativas têm sido feitas com o objetivo de desenvolver expressões matemáticas que, partindo de bases teóricas, expliquem o comportamento do processo de adsorção nos solos, entretanto, não foi encontrada na literatura nenhuma referência mencionando planejamentos experimentais para misturas que envolvam como componentes proporções dos argilominerais e matéria orgânica dos solos e suas correlações com as propriedades físicas e químicas de tais misturas.

É possível utilizar esta metodologia para estudar algumas propriedades físicas e químicas de solos brasileiros como ponto de carga zero (PCZ) do sistema, pH do solo e, principalmente, adsorção de ânions e cátions na superfície dos minerais e matéria orgânica componentes da fração argila. Isto é feito através de planejamentos experimentais para misturas que incluam como componentes os materiais mais encontrados na fração argila – a qual possui real importância nos processos de adsorção devido à sua alta superfície específica e grande número de cargas superficiais, quando comparada às frações areia e silte – de nossos solos: caulinita (representando os argilominerais silicatados), hematita e goethita (representando as argilas oxídicas) e matéria orgânica.

Tais planejamentos podem ser capazes de estimar modelos matemáticos que correlacionem quantitativamente as propriedades físicas e químicas dos solos em função das proporções de caulinita, óxidos de ferro e matéria orgânica existentes em um dado sistema-solo. Neste trabalho será dada ênfase ao fenômeno de adsorção de fósforo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Adsorção

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, sempre ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. A esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra se dá o nome de adsorção. Esta ocorre porque os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração perpendiculares sobre o seu plano balanceadas e, portanto, possuem certo grau de insaturação, já que as moléculas, átomos ou íons que se encontram no interior de uma fase têm suas forças coesivas intermoleculares balanceadas (CIOLA, 1981). Aqueles (átomos, moléculas ou íons) que se encontram na superfície (interface) estão expostos à ação de forças não balanceadas, por causa de ambas as fases, produzindo forças resultantes que agem normal à superfície (REIS, 1992).

A adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo, pois, com diminuição da energia livre (ΔG°) superficial, diminuição da desordem do sistema, isto é, as moléculas ou íons adsorvidos perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia (ΔS) (CIOLA, 1981).

O estudo dos fenômenos de superfície desperta grande interesse agrônomo, desde que os minerais do solo são responsáveis pela retenção de íons que são nutrientes para as plantas. A adsorção de ânions por superfícies minerais é importante em solos por causa do limite que o processo impõe sobre a disponibilidade

de nutrientes para as plantas. Estes nutrientes ocorrem naturalmente como ânions ou são adicionados na forma de fertilizantes aniônicos (REIS, 1992).

Sendo que a adsorção tem sua origem nas forças que se formam nas superfícies, este fenômeno promove a redução do desequilíbrio dessas forças (chamadas também de forças superficiais), reduzindo, assim, a energia livre superficial do sistema heterogêneo (REIS, 1992).

O fenômeno de adsorção envolve reações químicas e/ou físicas em uma interface, ou seja, na superfície de separação de duas fases, que envolvem elementos ou compostos (adsorvato) e o meio adsorvente. A adsorção pode ser descrita como resultado de dois mecanismos: adsorção não-específica e adsorção específica. A adsorção não-específica consiste na interação eletrostática entre o íon e a superfície coloidal, a partir da formação de complexos de esfera externa. A adsorção específica consiste na formação de complexos de esfera interna, que, no caso de adsorção de fosfatos, envolve o deslocamento de um ou mais grupos hidroxila superficiais ligados a um ou mais átomos metálicos, na superfície mineral, o que resulta em uma ligação direta do(s) ânion(s) aos grupos metálicos presente na superfície do mineral. Os complexos de esfera interna são tanto de natureza covalente como iônica, e ligam-se muito mais fortemente que os complexos de esfera externa (MEURER, 2000).

A adsorção específica tem sido frequentemente avaliada com o uso de certas equações matemáticas, chamadas isotermas, que descrevem as relações de equilíbrio entre a quantidade adsorvida de um elemento ou molécula e a quantidade remanescente na solução final. Dentre os vários modelos existentes, as isotermas de Langmuir e de Freundlich têm sido as mais utilizadas na descrição dos fenômenos sortivos ocorrentes nos solos, principalmente aqueles relativos às interações com fósforo.

2.1.1. Isotermas de adsorção

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida para representar a adsorção de gases em superfícies sólidas. No desenvolvimento dessa equação admitiu-se uma série de condições iniciais, como adsorção em apenas uma camada, constância da energia de adsorção ou constante relacionada com a energia de ligação com o aumento da quantidade adsorvida, assim como a inexistência de interações adsorvato-adsorvato (WEDLER e KLEMPERER, 1976; CIOLA, 1981). Esta isoterma foi utilizada pela primeira vez em 1957 para descrever a adsorção de P pelo solo. Sua maior vantagem sobre outras isotermas é permitir estimar a capacidade máxima de adsorção e a

constante relacionada com a energia de ligação (CUNHA et al., 1994; NOVAIS e SMYTH, 1999).

A isoterma do tipo de Langmuir descreve o sistema em equilíbrio com base em um modelo preestabelecido de interação soluto-substrato e dá boa previsão para a quantidade máxima adsorvida, mas pouca informação energética e o mecanismo cinético envolvido nas reações de adsorção (REIS et al., 1995).

A isoterma de Langmuir, na forma hiperbólica, é dada por:

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_{eq}}{(1 + aC_{eq})} \quad (\text{equação 1})$$

em que:

C_{eq} = concentração do íon na solução de equilíbrio, representada em mg L^{-1} ;

$\frac{x}{m}$ = quantidade do elemento adsorvido, mmol kg^{-1} , representado também em mg g^{-1} ;

b = adsorção máxima em mg g^{-1} ; e

a = coeficiente relacionado à energia de ligação, dada em L mg^{-1} .

Diferentemente da isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich baseia-se no pressuposto de que há decréscimo exponencial da energia de ligação com a saturação da superfície do adsorvente, ou seja, existem diferentes sítios de adsorção com variações em "energia de adsorção" (NOVAIS e SMYTH, 1999). O modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais e, quando aplicado ao solo, descreve bem a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração, mas acima deles apresenta dificuldades em considerar a quantidade de íons presentes no solo (SODRÉ et al., 2001).

A isoterma de Freundlich, na forma exponencial, é:

$$\frac{x}{m} = kC_{eq}^{1/n} \quad (\text{equação 2})$$

em que k e n são constantes e C_{eq} e $\frac{x}{m}$ têm o mesmo significado já definido para a isoterma de Langmuir.

Entre os modelos para descrever adsorção, a equação de Freundlich é a que vem sendo empregada a mais tempo, tendo sido primeiramente utilizada em 1916, e, embora aplicada em estudos de adsorção pelo solo a mais de três décadas, tem sido criticada pelo seu aspecto empírico e por não se basear em modelo físico (CUNHA et al., 1994). Já a isoterma de Langmuir clássica tem sido usada extensivamente para

descrever a sorção de fósforo e para estimar a capacidade de sorver fosfato. Desta forma, a isoterma de Langmuir e suas variações, por envolverem uma relação de parâmetros mais coerente com a interpretação direta das propriedades sortivas e também por exibirem relativa simplicidade em sua utilização na avaliação de minerais presentes em solos (KUO, 1988) e outros sistemas adsorventes, têm sido preferidas para o estudo do fenômeno de adsorção de fósforo por vários pesquisadores (PARFITT et al., 1975; PAPIRER et al., 1997; KUO, 1988; VAN DER MEEREN et al., 1989; GERKE, 1993; HELMY et al., 1996; FONTES e WEED, 1996; PRADHAN et al., 1998; YOSHIDA e GALINADA, 2002; ÖZACAR, 2003; HUANG, et al., 2003; BORGGGAARD et al., 2003; dentre outros).

2.1.2. Adsorção de fósforo

A importância que se dá ao fenômeno de adsorção de fósforo na forma de fosfatos inorgânicos e orgânicos pelos solos é associada ao fato de que o fosfato é um dos ânions mais fortemente retidos por meio de processos de adsorção (ADAMSON, 1967).

A inerente necessidade da captação no solo e utilização em vias metabólicas do fósforo pelas plantas é vastamente conhecida e discutida, sendo o fenômeno de retenção de P no solo conhecido há mais de um século e meio pelo trabalho de Tomas Way, de 1850 (NOVAIS e SMYTH, 1999). A capacidade de sorção de fósforo é uma importante característica do solo a qual afeta a eficiência e a resposta das plantas à aplicação de fertilizantes fosfatados (DALTON et al., 1952; FOX e KAMPRATH, 1970, HOLFORD e MATTINGLY, 1976, citados por KUO, 1988), o movimento de fosfato aplicado descendentemente através do perfil do solo e a dissolução de minerais fosfatados (DALTON et al., 1952; SMYTH e SANCHEZ, 1982, MacKAY et al., 1986, citados por KUO, 1988). Embora essa retenção seja um fenômeno favorável à utilização deste nutriente pelas plantas, o “envelhecimento” desta retenção, com a formação de P não lábil, torna-se problemático (DALTON et al., 1952; NOVAIS e SMYTH, 1999).

Contraditoriamente ao lado positivo da relativa labilidade do fósforo nos solos, permitindo a utilização deste como nutriente, a aplicação excessiva de fósforo na forma de fertilizantes sintéticos e naturais tem sido reconhecida por todo o mundo como uma fonte agrícola de poluição, sendo considerada como contribuinte no processo de eutrofização dos cursos d’água (ARAI e SPARKS, 2001).

Devido à sua importância nas propriedades dos solos em seus mais variados usos, a capacidade sortiva de solos quanto ao fosfato tem sido incorporada à classificação de solos desde a década de 80 (BREEUWSMA et al., 1986; citado por KUO, 1988) e inúmeros estudos de cunho agrônomo e ambiental vêm sendo realizados em todas as partes do mundo visando descrever o comportamento dos solos e dos ecossistemas a eles conectados frente aos fenômenos de sorção de fósforo.

Também tem sido objetivo de numerosos estudos estabelecer a importância de vários parâmetros correlacionados à adsorção de fósforo em solos. Propriedades como mineralogia presente, tamanho de partículas e área superficial (BIGHAM et al., 1978; MESQUITA FILHO e TORRENT, 1993; FONTES e WEED, 1996), pH (MULJADI et al., 1966a; BAR-YOSEF et al., 1988), competição de moléculas orgânicas, ânions orgânicos (HINGA, 1973; citado por SIBANDA e YOUNG, 1986; APPELT et al., 1975; SIBANDA e YOUNG, 1986; KAFKAFI et al., 1988; XIE et al., 1993) e inorgânicos (GAO e MUCCI, 2001) com fosfato, assim como a natureza das interações e energética envolvidas na adsorção, capacidade máxima de adsorção, etc., têm sido intensamente avaliadas através de inúmeras técnicas. Além disso, vários trabalhos têm tentado estabelecer formulações matemáticas teóricas compreendendo tais propriedades na descrição de fenômenos de adsorção.

Muitos autores estudaram a adsorção de fosfato em vários materiais, e julgaram ser possível o ajuste de vários modelos matemáticos (Langmuir, Freundlich, Temkin, Gunary, etc.) aos conjuntos de dados obtidos nos experimentos de isotermas de adsorção, com preferência pelo modelo de Langmuir. Avaliaram também os efeitos dos fatores pH da solução de equilíbrio, tamanho das partículas adsorventes, área superficial das partículas e tempo de contato e concluíram que a adsorção decresce com o aumento dos dois primeiros, enquanto o efeito é inverso para os dois últimos (BITTENCOURT e MONTANHEIRO, 1975; FONTES e WEED, 1996; PRADHAN et al., 1998; AGYEI et al., 2000; ARAI e SPARKS, 2001; ÖZACAR, 2003).

Quanto à mineralogia, a maior parte dos pesquisadores concorda em afirmar que minerais com maior número de sítios superficiais passíveis de geração de carga positiva exibem para ânions tanto capacidades adsorptivas quanto energias de ligação superiores. Sendo assim, minerais da fração argila com índices superiores de hidroxilas superficiais de coordenação simples (hidroxilas A), ou seja, ligadas a apenas um átomo metálico superficial, constituiriam preferencialmente sítios de carga positiva, devido ao caráter básico do grupamento $\equiv\text{M}-\text{OH}$ onde há uma maior possibilidade de protonação levando à formação de grupos hidrônio ($\equiv\text{M}-\text{OH}_2^+$) positivamente carregados na

superfície, onde íons fosfato seriam prontamente adsorvidos (RUSSEL, et al., 1974; PARFITT e RUSSEL, 1977; PARFITT, 1978; citados por FONTES et al., 2001; PARFITT et al., 1975). Neste caso, na hidroxila de coordenação simples, o desvio da nuvem eletrônica do oxigênio será maior em direção aos dois hidrogênios, enfraquecendo a ligação $\equiv\text{M}-\text{O}$, o que não acontece com a hidroxila de coordenação dupla ($\equiv\text{M}_2-\text{O}$) nem tripla ($\equiv\text{M}_3-\text{O}$), pela maior dificuldade dessas serem protonadas (FONTES et al., 2001).

Desta forma, pode-se inferir que, para um mesmo mineral, adsorverá mais fosfato aquele que apresentar maior PCZ, e conseqüentemente maior quantidade de cargas positivas superficiais a um dado valor de pH. Essa inferência se baseia no fato que um mineral de maior PCZ tem na sua constituição faces nas quais existe maior número de hidroxilas de coordenação simples (A) em detrimento das de coordenação dupla (C) ou tripla (B). Isso significa, pelo menos potencialmente, maior adsorção de fosfato (FONTES et al., 2001).

Muito embora as hidroxilas de coordenação simples sejam plenamente preferidas para a adsorção aniônica, a ocorrência de interações eletrostáticas por meio de ligações de hidrogênio desenvolvidas entre oxigênios não ligantes de íons fosfato previamente coordenados e superfícies contendo hidroxilas B e C já foram postuladas (PARFITT et al., 1975).

A dependência da adsorção para com o pH indica que quanto maior o grau de coordenação da hidroxila menor o seu caráter básico e maior será a concentração de íons H^+ (menor pH) necessária à sua protonação. Na verdade, existe uma intensa dependência dos fenômenos de adsorção de fósforo em superfícies oxídicas com o pH, seja o caráter desta dependência relativo à possibilidade da ocorrência deste fenômeno, num âmbito maior, ou relativo ao grau de modificação estrutural e eletrônica das espécies efetivamente envolvidas (KRELLER, et al., 2002).

Desta forma, não somente na protonação das hidroxilas superficiais o pH possui influência, também interferindo na carga dos ânions a serem adsorvidos, quando estes são derivados de ácidos fracos. Quando vários ânions encontram-se próximos a uma interface adsorviva positivamente carregada, competindo por esta, a preferência pela adsorção sofre influência do grau de ionização de seus ácidos conjugados. Quanto à dependência da carga e do grau de ionização de íons fosfato inorgânicos, MILERO E SCHEREIBER, 1982 (citados por GAO e MUCCI, 2001), expuseram que, em solução, num sistema composto por fosfato-NaCl, sete espécies de fosfato estão presentes: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NaH_2PO_4 , NaHPO_4^- e NaPO_4^{2-} . Entre estas, H_2PO_4^- e

NaH_2PO_4 são as espécies dominantes a pH inferior a 6,5, considerando que HPO_4^{2-} e NaHPO_4^- são predominantes a pH acima de 6,5.

GAO e MUCCI, 2001, avaliando a adsorção competitiva de arsenato e fosfato, ambos derivados de ácidos fracos, em goethita observaram que as quantidades adsorvidas do último decrescem com o aumento do pH, sendo que este possui pouco efeito sobre a adsorção em valores abaixo de 6,5. Observaram também que a complexação superficial de arsenato decresce significativamente e de maneira proporcional a quantidade de fosfato presente. A adsorção competitiva de fosfato também decresce, porém menos drasticamente, com o aumento da quantidade de arsenato presente. Isto também foi observado por outros pesquisadores (HINGSTON et al., 1971; MANNING e GOLDBERG, 1996; citados por GAO e MUCCI, 2001), porém, a adsorção de fosfato não é afetada pelo incremento de arsenato em valores de pH acima de 7.

Avaliando as diferenças existentes entre a adsorção de fosfato e de outros íons, HINGSTON et al., 1968, (citados por PARFITT et al., 1975) reafirmaram que as ligações ocorridas entre fosfato e a superfície dos óxidos seriam muito mais fortes que as obtidas com íons Cl^- e NO_3^- , derivados de ácidos fortes, diferenciando prontamente a ocorrência de adsorção específica de não específica. Com a adsorção específica de íons fosfato ocorrem alterações nas cargas superficiais levando a valores mais negativos, em contraste ao comportamento dos íons Cl^- e NO_3^- (PARFITT et al., 1975).

Grande quantidade de trabalhos sobre a influência do pH, da superfície específica dos minerais, da temperatura, da força iônica do meio e principalmente de interações entre ânions no fenômeno de adsorção de fosfato pode ser encontrada na literatura. Desviando-se da esfera que abrange o estudo de interações entre adsorvatos em direção àquela que compreende as interações entre adsorventes, alguns trabalhos têm visado compreender a natureza, importância e magnitude das interações entre componentes dos solos na sorção de fósforo. Interações entre a matéria orgânica do solo (incluindo lignino e celulose derivados, moléculas húmicas e compostos de menor tamanho) e os óxidos presentes na fração argila dos solos já são bastante estudados (MOSHI et al., 1974; APPELT et al., 1975; SIBANDA e YOUNG, 1986; GERKE, 1993; XIE, et al., 1993; HU, et al., 2001; KRELLER, et al., 2003, HUANG et al., 2003; dentre outros), bem como interações entre aluminossilicatos e a M.O. do solo e seus derivados (APPELT et al., 1975; KAFKAFI et al., 1988; PARFITT, 1989; HUANG et al., 2003; HUR e SCHLAUTMAN, 2004; dentre outros). Também têm sido estudadas,

em menor escala, as interações entre aluminossilicatos e argilas oxídicas (por exemplo, IOANNOU e DIMIRKOU, 1997).

2.2. Principais minerais presentes em solos tropicais

2.2.1. Minerais sob a forma de óxidos de ferro

Existem basicamente dezesseis óxidos de ferro diferentes. Estes compostos são de fato minerais secundários, óxidos, hidróxidos ou oxi-hidróxidos, entretanto são tratados por óxidos de ferro coletivamente nas mais variadas literaturas. São compostos por ferro associado a oxigênio e/ou hidroxilas. Na maioria destes compostos o ferro assume o estado trivalente de oxidação. Estes óxidos consistem de um arranjo fechado e empacotado de íons (usualmente em sistemas hexagonais ou cúbicos) nos quais os interstícios octaédricos e, em alguns casos, tetraédricos, são de certo modo ocupados por íons ferro tri ou divalentes. Os vários óxidos diferem principalmente na maneira na qual as unidades estruturais básicas – $\text{Fe}(\text{O}/\text{OH})_6$ ou FeO_4 – são arranjadas no espaço. Alguns ânions como Cl^- e SO_4^{2-} participam da estrutura (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

Existem cinco polimorfos de FeOOH e quatro de Fe_2O_3 . Os “oxi-hidróxidos” são prontamente dehidroxilados dando origem aos seus similares oxídicos. A dehidroxilação procede-se com relativa facilidade devido à similaridade entre as estruturas aniônicas que equilibram eletricamente a rede, fato que assegura que o rearranjo dos cátions e a perda de OH sejam freqüentemente todo o necessário para a ocorrência da transformação (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

Características destes compostos incluem baixa solubilidade (devido à alta estabilidade estrutural) dos óxidos de ferro (III), coloração brilhante, substituição parcial de Fe nas estruturas por outros cátions, em particular Al^{3+} , e atividade catalítica. Possuem alta energia de cristalização, e devido a ela os óxidos de ferro freqüentemente formam apenas minúsculos cristais, tanto em ambientes naturais quanto produzidos industrial ou laboratorialmente. As baixas temperaturas e a presença de inibidores de cristalização na solução do solo são as principais razões para ocorrência de uma imperfeita cristalização dos óxidos de ferro nos solos. Os cristais são pequenos, tem superfícies ásperas e contem poros e defeitos estruturais. Conseqüentemente, possuem ainda uma alta superfície específica, comumente acima de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; em combinação com o fato de que assim muitos grupos funcionais apresentam-se expostos, esta alta

superfície específica faz com que sejam adsorventes eficazes para uma larga faixa de íons dissolvidos, moléculas e gases (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

Tabela 1 – Áreas superficiais de alguns óxidos de ferro

Óxido ou oxihidróxido	Área superficial (m ² g ⁻¹)
Goethita	8-200
Hematita	2-90
Lepidocrocita	15-200
Magnetita	4-100
Maghemita	8-130
Ferridrita	100-400

FONTE: CORNELL e SCHWERTMANN, 1996.

Para solos tropicais, em especial no Brasil, os principais óxidos de ferro presentes são a goethita (α -FeOOH) e a hematita (α -Fe₂O₃), também podendo ser encontradas em menores quantidades principalmente lepidocrocita (γ -FeOOH), magnetita (Fe₃O₄) e maghemita (γ -Fe₂O₃) (FONTES, 1988; FONTES e WEED, 1991; REIS, 1992; CARVALHO JÚNIOR; 2000). Não se descarta, entretanto, a presença de óxidos de ferro amorfos na grande maioria dos solos ao redor do mundo, inclusive os brasileiros.

Muitos pesquisadores investigaram os mecanismos de adsorção de P nos principais minerais de solo (por exemplo, óxidos de ferro) usando espectroscopia no infravermelho (IV). Enquanto a formação predominante de complexos de esfera interna binucleares em ferrihidrita, goethita, lepidocrocita, e hematita tem sido sugerida por vários investigadores (PARFITT et al., 1975; PARFITT e ATKINSON, 1976; TEJEDOR-TEJEDOR e ANDERSON, 1990; dentre outros), ultimamente tem sido propostos complexos de esfera-interna monodentados mononucleares na superfície de goethita, sendo que tais modelos rejeitam a possibilidade de que complexos bidentados estejam presentes na superfície e ao invés disto assinalam todas as bandas IV observadas usando um modelo de ligação monodentado (PERSSON et al., 1996).

➤ Goethita

Devido à sua alta estabilidade termodinâmica, a goethita, uma forma freqüente e abundante de óxido de ferro em solos e sedimentos, é de longe o óxido de ferro mais comum em solos. Por esta razão, solos contendo apenas goethita como óxido de ferro ocorrem em todos os cantos globo e predominam de climas frios à temperados em ambientes úmidos. Em regiões mais quentes a goethita é encontrada freqüentemente associada à hematita. Pode ser formada a partir do Fe(II) liberado dos silicatos ou a partir do Fe(III) obtido através da redução microbiana ou ainda através da conversão de ferridrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) por ser metaestável em relação à goethita. Cristais de goethita acicular, similar às sintéticas, podem ser encontrados em solos, mas são muito menos desenvolvidas do que cristais sintéticos, e mostram defeitos, microporos e bordas serradas (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989; CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

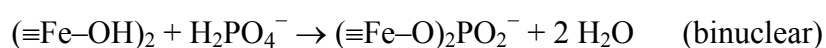
A estrutura da goethita consiste em planos de átomos de oxigênio e hidroxila em empacotamento denso hexagonal ao longo do eixo X com os íons Fe^{3+} ocupando $\frac{2}{3}$ dos sítios octaédricos e arranjados em correntes duplas ao longo do eixo Z. As correntes duplas adjacentes, dentro de uma mesma camada, são separadas por duas fileiras de sítios octaédricos vazios. Os sítios ocupados e os sítios vagos se alternam em camadas sucessivas levando a uma simetria ortorrômbica (FONTES et al., 2001).

Este óxido é um componente importante que influencia a adsorção de fosfato em ambientes aquáticos naturais ou em solos (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989). Tem sido extensivamente usada em estudos de adsorção, em parte porque pode ser produzida facilmente no laboratório e por ser estável. Na variedade de tamanhos em que é utilizada na maioria dos estudos de adsorção (área superficial $> 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a goethita consiste em cristais aciculares, com a forma de agulhas longas e moldadas (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996). Inicialmente, imaginava-se que a face (100) dos cristais seria a predominante e responderia por 50% ou mais da área superficial total (CORNELL et al., 1974); entretanto, TORRENT et al., 1990, mostraram que a face (110) é predominante em lugar da (100). Outros estudos apóiam esta hipótese, afirmando que as faces (110) respondem por mais de 90% da superfície dos cristais (SMITH e EGGLETON, 1983; SCWHERTMANN, 1984; MANN et al., 1985; AMOURIC et al., 1986; citados por COLOMBO et al., 1993).

Na adsorção por coordenação binuclear de íons fosfato em superfície de goethita, PARFITT et al., 1975, encontraram que apenas hidroxilas de coordenação

simples, majoritariamente presentes nas faces (100) e (010), seriam envolvidas, pois não haveria evidência via análise por espectrofotometria no infravermelho de que as superfícies com predominância de hidroxilas duplas e triplas também seriam cobertas, em diferentes valores de pH e níveis de cobertura por adsorção de fosfato. Entretanto, verificaram evidências de ligações de hidrogênio fracas desenvolvidas entre oxigênios não ligantes de íons fosfato coordenados e superfícies hidroxiladas de tipos B e C, numa espécie de ponte fosfatada entre superfícies; contudo, o hidrogênio utilizado na ligação não pôde ser identificado como pertencente ao fosfato ou às hidroxilas B ou C superficiais. Constatações semelhantes foram observadas para β -FeOOH e hidróxidos de ferro amorfos, os quais, assim como a goethita, exibem baixos tamanhos de partículas, permitindo a aproximação e diferentes graus de interação entre estas.

Em qualquer caso, é consenso entre os pesquisadores que hidroxilas de coordenação simples respondam pela maior parte dos sítios ativos para adsorção de P. A superfície ativa de goethita contém oxigênio covalentemente ligado de três modos: a hidroxila A ligada a um átomo de ferro ($\equiv\text{Fe}-\text{OH}$), o oxigênio B ligado a três átomos de Fe, e o oxigênio C ligado a dois Fe. Pondera-se que a adsorção de fosfato acontece pela substituição do oxigênio de uma hidroxila A superficial de goethita por um oxigênio do íon fosfato, como mostrado abaixo ($\equiv\text{Fe}-\text{OH}$ representa a hidroxila A na superfície de goethita):



Se os íons fosfato substituem uma ou duas hidroxilas, formando uma ligação coordenada mono ou binuclear na superfície, é ainda um assunto em debate (PERSSON et al., 1996), embora a percepção mais comum seja que uma ligação binuclear seja formada (PARFITT e ATKINSON, 1976). GOLDBERG e SPOSITO, 1985, dentre outros, verificaram que em ambientes secos a adsorção por coordenação binuclear seria preferencial; entretanto, na presença de relativas quantidades de umidade é favorecida a formação de espécies monodentadas devido ao efeito da coordenação competitiva de moléculas de água. KRELLER et al., 2002, mediante estudos de microscopia de força química (FCM), análise por IV, medição do potencial zeta do colóide e outras medidas físicas, cogitaram a presença de complexos mono e binucleares de íons fosfato, em uma variedade de estados de ionização (dependendo do pH), adsorvidos na superfície de partículas de oxidróxidos de Fe^{3+} . Contrariamente, GAO e MUCCI, 2001, verificaram em seu trabalho que os dados experimentais não se ajustaram aos modelos disponíveis de modo a concordar com a formação de complexos

binucleares de superfície entre fosfato e goethita (por exemplo, $(\equiv\text{Fe})_2\text{PO}_4\text{H}$, $(\equiv\text{Fe})_2\text{PO}_4^-$), tendo estes sido, então, desconsiderados. Contudo afirmam que, de acordo com as constantes de equilíbrio para as reações de complexação obtidas, $\equiv\text{FePO}_4\text{H}_2$ é o complexo de superfície dominante em $\text{pH}<5$, $\equiv\text{FePO}_4\text{H}^-$ predomina entre $\text{pH} 6$ e 8 , enquanto que $\equiv\text{FePO}_4^{2-}$ é a espécie de superfície mais abundante em $\text{pH}>8$.

Desta forma, várias configurações possíveis de coordenação de íons fosfato na superfície de óxidos de ferro, dependendo entre outros fatores do pH , têm sido cogitadas (por exemplo, ARAI e SPARKS, 2001), e, julgando pela similaridade inerente das características superficiais destes materiais, pode-se supor que para a goethita não seja diferente.

Baseado na morfologia cristalina, o número de hidroxilas A superficiais para goethita é aproximadamente $5 \mu\text{mol m}^{-2}$, embora este valor varie dependendo um pouco das proporções relativas das diferentes faces do cristal (TORRENT et al., 1990). Desta forma, o máximo de adsorção de fosfato pode ser estimado a partir da área superficial usando um fator de conversão de $5 \mu\text{mol m}^{-2}$ para ligação mononuclear ou $2,5 \mu\text{mol m}^{-2}$ para binuclear (ATKINSON et al., 1972; BORGGGAARD, 1983; citados por COLOMBO et al., 1993; LI e STANFORTH, 2000). Leva-se em consideração, entretanto, que para tais capacidades máximas de adsorção apreciou-se principalmente a adsorção ocorrida nas faces (110) e que estas seriam aproximadamente constantes para várias amostragens de goethita com diferentes origens.

➤ Hematita

Verdadeiramente óxido de ferro, a hematita é importante mineral argiloso componente de solos de regiões tropicais e subtropicais. Em contraste com a goethita, embora também possua similar estabilidade termodinâmica, é restrita a solos aeróbicos de climas quentes destas regiões. É menos encontrada que a goethita por não aparecer com muita expressão em solos de regiões temperadas e frias, como ocorre com a segunda (FONTES et al., 2001). Muito raramente a hematita ocorrerá como o único óxido de Fe presente no solo, mas certamente associada a uma menor ou maior quantidade de goethita. A razão entre o teor de hematita e o teor destes dois óxidos, $\text{Hm}/(\text{Hm}+\text{Gt})$, varia de 0 à 0,9 (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

Embora depois da goethita a hematita seja o óxido de ferro mais importante na natureza, relativamente pouco é conhecido sobre as interações entre fosfato e este mineral. Em estudos sobre a adsorção de fosfato em hematitas sintéticas obtidas por

diferentes métodos, cujas propriedades diferiam extensamente entre si, COLOMBO et al., 1993, encontraram que, em comparação a goethita, a hematita apresenta maior variabilidade na capacidade de adsorção de P, adsorve em média menos P por unidade de área superficial, tem menor afinidade por fosfato, e exibe um componente de adsorção lenta mais importante. De maneira similar, KUO e LOTSE, 1974, expuseram que a capacidade de adsorção de P de hematita seria inferior em relação à goethita. Contudo, REIS, 1992, não encontrou correlações significativas entre as variações nos teores de hematita e goethita em diferentes amostras de solos e as capacidades máximas de adsorção de P de tais amostras, sendo que o mesmo foi observado para a constante a das isothermas de Langmuir desenvolvidas.

A hematita tem, em contraste com goethita, formas e faces cristalinas extensamente diferentes, em uma ampla gama de espécimes de origem natural e em cristais sintéticos (KOSTOV, 1968; citado por COLOMBO et al., 1993). BARRÓN et al., 1988, descreveram em detalhes a configuração de hidroxilas superficiais de seis diferentes faces cristalinas em hematita e sugeriram que só algumas daquelas não-basais (por exemplo, a(110), m(100) e n(223)) seriam teoricamente satisfatórias para formação de complexos binucleares de superfície. Concordantemente, estes autores mostraram que a adsorção de P em espécimes sintéticos mostrou-se inferior em cristais de grande morfologia laminar – por exemplo, com crescimento inferior na direção cristalográfica c e dominância de faces basais e algumas não-basais ((001) e (104)) – que em cristais mais isodimensionais. Contudo, neste trabalho não se esclareceu se diferenças na adsorção de P seriam devido à morfologia cristalina ou à ocorrência de substituição por Al.

Similarmente ao discutido por vários pesquisadores em relação à goethita, HORÁNYI e JÓO, 2002, observaram que espécies de fosfato são fortemente adsorvidas, constituindo adsorção específica, na superfície de hematita a valores de pH inferiores a 5.

Ao comparar a goethita sintética à hematita sintética, diferenças notadas na capacidade de adsorção destes minerais não foram identificadas como relacionadas às características de cargas superficiais (BENKE et al., 1999). Comportamento semelhante foi observado por TIPPING, 1981, durante o estudo da adsorção de substâncias húmicas por goethita sintética e hematita. Características geométricas de superfície podem explicar estas diferenças.

Várias constatações levam a suposição de que as propriedades sortivas de hematita e goethita em relação a fosfatos diferem essencialmente no que diz respeito à

área superficial (tabela 1) e, conseqüentemente, às capacidades máximas de adsorção de fosfatos, pois devido ao fato de que as características das superfícies utilizadas neste fenômeno serem basicamente idênticas no que diz respeito à presença e atividade de hidroxilas A, os mecanismos para a adsorção de fosfatos revelam-se semelhantes em ambos os minerais.

➤ **Magnetita e Maghemita**

As propriedades magnéticas dos solos são freqüentemente caracterizadas por uma máxima em susceptibilidade magnética no horizonte superficial, o qual sugere formação pedogênica de óxidos ferromagnéticos, magnetita ou maghemita. A formação destes óxidos ferromagnéticos sob condições ambientes, no solo, parece possível. Um meio conveniente para efetuar a detecção de minerais ferromagnéticos no solo é a medida de suscetibilidade de massa magnética. A magnetita é comum na fração mineral grossa dos solos (areia e silte). A maghemita é difundida em solos de regiões tropicais e subtropicais. Pode ser distribuída ao longo do perfil do solo, mas é acumulada freqüentemente na superfície. Pode ser dispersa na matriz ou concentrada em agregados (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

2.2.2. Caulinita

Aluminossilicato dioctaedral 1:1 que possui fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Considera-se que sua composição consista de silicato de alumínio hidratado, com 39,5% Al_2O_3 , 46,5% SiO_2 e 14,0% H_2O (UNESP, 2004). É o principal e virtualmente o único mineral silicatado em quantidade expressiva em solos tropicais, predominantes no território brasileiro, constituindo um mineral argiloso silicatado formado pelo empilhamento de unidades cristalográficas constituídas de uma lâmina tetraedral de silício e oxigênios e uma lâmina octaedral de alumínio e hidroxilas. A ligação das unidades se dá por meio de ligações hidrogênio, o que limita o mineral à possibilidade de se expandir e expor suas superfícies internas (FONTES et al., 2001). Desta forma, a reatividade deste mineral por meio de interações envolvendo cargas é expressiva apenas em suas faces externas e bordas quebradas (JACKSON, 1965; GREENLAND e MOTT, 1978; DIXON, 1989; citados por FONTES et al., 2001).

No caso de reações de adsorção aniônica, dentre estas as que envolvem fosfato, a carga positiva superficial associada ao fenômeno se desenvolve

principalmente nas bordas quebradas das faces (110), $(1\bar{1}0)$ e principalmente (010) (onde situam-se os grupos $\equiv\text{Al}(\text{OH})_2$), particularmente na camada octaédrica, a qual exhibe como cátion Al^{3+} (FONTES, 1990).

Pelo fato das áreas superficiais relativas às bordas das faces serem extensamente reduzidas em relação àquelas para as faces (001) (SPOSITO, 1984), que exibem principalmente hidroxilas e oxigênios de coordenação dupla, em grupamentos Al-OH-Al e Si-O-Si nas superfícies gibbsítica e siloxana, respectivamente (FONTES et al., 2001), observa-se uma reduzida capacidade de adsorção aniônica, e consequentemente de fosfato, neste mineral.

Nos grupamentos Al-OH-Al ocorre a manifestação de cargas negativas na caulinita mesmo a baixos valores de pH, devida principalmente ao caráter ácido das hidroxilas superficiais das faces destes grupos (cargas estas dependentes de pH). Com menor importância a geração de cargas negativas também ocorre devido ao alto índice de substituição isomórfica de Al^{3+} e Si^{4+} por cátions de menor valência nas camadas octaédrica e tetraédrica, respectivamente – gerando cargas elétricas negativas permanentes (FONTES et al., 2001).

Baseado em considerações cristalográficas, SPOSITO, 1984, estimou que a densidade de sítios reativos nas bordas de filossilicatos seriam aproximadamente 8 sítios por nm^2 de área das bordas superficiais, o que corresponde a um número de sítios superficiais igual à $13 \mu\text{mol m}^{-2}$. Entretanto, para determinar a densidade superficial de sítios reativos nas bordas em relação à área total este valor deveria ser multiplicado pela porcentagem de área referente às bordas, tendo esta sido estimada em 8% da área total do cristal de caulinita, resultando numa densidade de 0,6 sítios por nm^2 , correspondente à aproximadamente $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ para este mineral. Comparando-se com os óxidos de ferro percebe-se que este número revela-se largamente inferior, chegando a computar apenas 20% da densidade observada para a goethita.

MULJADI et al., 1966b, concluíram que a adsorção de fosfato ocorre preferencialmente em grupos contendo duas hidroxilas de coordenação simples ligadas a um átomo de alumínio, $\equiv\text{Al}(\text{OH})_2$, destas bordas e em algumas regiões amorfas na superfície das argilas, em uma larga faixa de pH. Para as primeiras regiões observadas nas isotermas de adsorção consideraram que haveria substituição de hidroxilas destes grupos e que a substituição do primeiro OH^- seria preferencial numa região de concentração da solução de equilíbrio inferior nas isotermas obtidas, sendo que a substituição do segundo OH^- levaria a uma energia de adsorção inferior.

O mecanismo para a adsorção de fosfato sugerido por MULJADI et al., 1966a, envolve duas etapas (figura 1). A primeira envolve a protonação da hidroxila coordenada ao átomo de alumínio, com formação de uma ligação coordenada a partir da molécula de água formada, e de simultânea formação de uma ligação eletrovalente a partir da aproximação de uma hidroxila do meio. Na segunda etapa a hidroxila eletrovalentemente ligada seria substituída por um fosfato, ainda eletrovalentemente ligado. Desta forma, mesmo associando a adsorção de fosfato à troca de ligantes não é afirmada a ocorrência de coordenação deste ao alumínio presente na superfície de caulinita. Este processo foi ainda indicado como reversível.

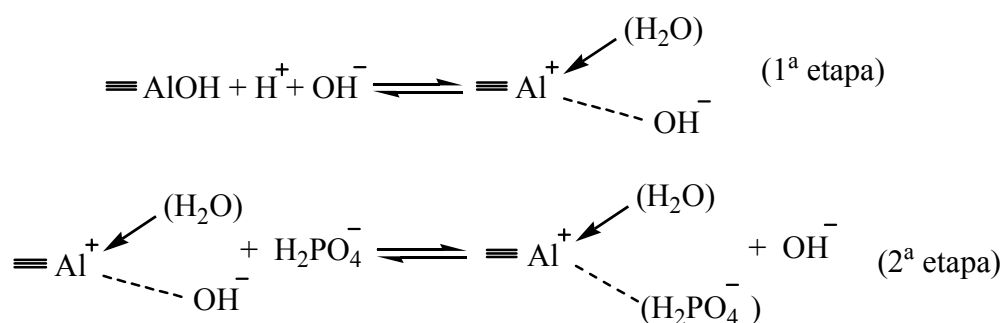


Figura 1: Mecanismo sugerido para a adsorção de fosfato por MULJADI et al., 1966a.

MULJADI et al., 1966a e BAR-YOSEF et al., 1988, observaram efeitos semelhantes relativos ao pH na adsorção de P, revelando-se esta decrescente com o aumento do pH de 5 à 10 (6 – 8, BAR-YOSEF et al., 1988) e crescente com o aumento de 3 à 5. Ressaltam também que a influência do pH reside na variação do grau de competitividade dos íons OH^- em solução, pelo aumento ou diminuição da concentração, das frações relativas de várias espécies de fosfato, as quais exibem diferentes afinidades pelo adsorvente, e das densidades de cargas nas bordas destes minerais, os quais são efeitos semelhantes àqueles induzidos pela alteração do pH do meio vinculado a uma interface formada com óxidos de ferro.

Vários trabalhos na literatura, como o de IOANNOU e DIMIRKOU, 1997, demonstram que fenômenos intrínsecos à adsorção aniônica como a protonação de hidroxilas A superficiais, a geração de cargas nas superfícies, a influência da força iônica do meio, a competição de ânions orgânicos, etc., ocorrem através de mecanismos semelhantes em caulinita e óxidos de ferro e alumínio, diferindo principalmente pelas intensidades de ocorrência relativas nestes cristais.

2.3. Matéria orgânica do solo

A matéria orgânica do solo é representada por resíduos animais e vegetais em estado de decomposição diverso, misturados intimamente com as partículas minerais. Apesar de o seu teor ser relativamente baixo nos solos minerais típicos, é muito grande a sua influência nas propriedades dos solos e, por extensão, no crescimento e desenvolvimento das plantas (FONTES, 1997).

Engloba um conjunto de substâncias altamente heterogêneo que inclui numerosos compostos de carbono, variando de açúcares, proteínas e outros constituintes biológicos, ácidos orgânicos de baixas massas moleculares, como os ácidos acético e oxálico, quase todos facilmente mineralizáveis, até o conjunto complexo de produtos resultantes de transformações químicas e microbianas da matéria orgânica, denominado de substâncias húmicas (ROCHA e ROSA, 2003; BUDZIAK et al., 2004).

Esta fração do solo pode ter influência no fenômeno de adsorção de fosfato em vários níveis. Atua, por exemplo, no provimento de fósforo ao sistema-solo na forma de fósforo orgânico derivado de restos animais e vegetais em diversos estágios de degradação, na forma de fosfatos de mono ($R-O-PO_3$) e diésteres ($R-O-PO_2-O-R'$) e fosfonatos ($R-PO_4$), e também de fosfatos inorgânicos orto e piro (NOVAIS e SMYTH, 1999). De forma similar, no fornecimento de vários íons ao sistema-solo, torna-se potencial gerador de cátions, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ e K^+ , e ânions, como carbonatos, sulfatos, nitratos e ânions orgânicos, (FONTES, 1997) capazes de atuar favorecendo ou inibindo, respectivamente, processos de sorção de fosfatos nas superfícies minerais.

Também influenciam no pH do solo, devido à presença de vários grupos funcionais que atuam como ácidos fracos de diferentes constantes de ionização, conferindo aos solos um poder tamponante sobre uma larga amplitude de pH (FONTES, 1997).

Reações importantes que acontecem no solo têm a participação das substâncias húmicas, influenciando na fertilidade pela liberação de nutrientes, pela melhoria das condições físicas e biológicas e pela produção de substâncias fisiologicamente ativas (FAÇANHA et al., 2002).

Um fenômeno bastante discutido pelos pesquisadores trata da coordenação de substâncias húmicas (ácidos húmicos, fúlvicos e humina) à superfície dos argilominerais. Tal complexação tem origem na adsorção de substâncias húmicas em sítios positivamente carregados e leva a uma relativa inibição da adsorção de fósforo nestas superfícies (DALTON et al., 1952; SIBANDA e YOUNG, 1986).

Os ácidos húmicos (AH's), também conhecidos como polímeros naturais, são ricos em grupos funcionais com cargas negativas, tais como ácidos carboxílicos e hidroxilas fenólicas e alcoólicas, que são justamente os sítios de adsorção dos metais em solução (PETRONI et al., 2000). Tais grupos também são responsáveis pela competição com fosfato pelos sítios de adsorção.

Em função da dissociação de grupos carboxílicos e fenólicos, as partículas húmicas apresentam cargas negativas de superfície. Pertencem ao sistema coloidal e devido à sua grande subdivisão apresentam uma alta superfície específica, superior às dos argilominerais. Esses valores podem atingir de 800 a 900 m² g⁻¹ (FONTES, 1997).

HARTER, 1969, (citado por SIBANDA e YOUNG, 1986) discorda da idéia de que a matéria orgânica e fosfatos são adsorvidos no solo através de um mesmo mecanismo e sugere que o fosfato pode até mesmo estar diretamente ligado à matéria orgânica na qual o ânion fosfato substitui hidroxilas orgânicas. Observações similares foram feitas por LOPES-HERNANDEZ e BURNHAM, 1974, (citados por SIBANDA e YOUNG, 1986) que acreditaram que, sob certas condições (em solos mal drenados), a matéria orgânica pode adsorver fosfato.

Muitos trabalhos têm registrado correlações positivas entre matéria orgânica do solo e capacidade de adsorção de fosfato. Entretanto, parece preferível que este indicativo seja referente à existência de sítios de adsorção adequados tanto para fosfato quanto para ânions orgânicos do que referente à adsorção de fosfato por matéria orgânica (HINGA, 1973; citado por SIBANDA e YOUNG, 1986).

2.4. Interações entre os componentes do solo na adsorção de fósforo

A interação entre os componentes do solo resulta na contínua alteração de sua estrutura e de suas propriedades físicas e químicas. Algumas destas propriedades sem dúvida são aquelas relacionadas ao fenômeno de adsorção de fósforo pelos solos.

Vários modelos com finalidades específicas têm sido idealizados, baseados nas relações entre a composição do solo e as propriedades direta ou indiretamente relacionadas aos processos de adsorção (além da influência da composição do solo nestas propriedades). Dentre estas propriedades incluem-se o pH e a força iônica do meio, o ponto de carga zero a densidade de cargas superficiais dos minerais envolvidos, grau de ionização para minerais e íons, etc. Discussões e desenvolvimentos acerca destes modelos podem ser vistas, por exemplo, nos trabalhos de MULJADI et al.,

1966a,b , BAR-YOSEF et al., 1988, IOANNOU e DIMIRKOU, 1997, FONTES et al., 2001, GAO e MUCCI, 2001, dentre outros.

Embora várias tentativas de se estabelecer modelos gerais tenham sido feitas, muitos estudos limitam-se a descrever diretamente interações entre fatores inerentes aos sistemas-solo. Neste trabalho, são interessantes principalmente as interações que dizem respeito à composição mineralógica do solo, bem como as interações entre minerais e compostos provenientes da matéria orgânica, as quais têm sido extensivamente estudadas.

FONTES et al., 1992, estudaram latossolos brasileiros contendo quantias significantes de C orgânico até profundidades de mais de 2 m. Eles concluíram que as substâncias húmicas destes solos são fortemente complexadas com goethita microcristalina. Os autores observaram que tais moléculas húmicas interagem com óxidos de ferro de tal modo que a maioria da área superficial é bloqueada.

Na competição de ácidos húmicos e fúlvicos com fosfato pela adsorção em superfície de goethita sintética, gibbsita e dois solos tropicais, SIBANDA e YOUNG, 1986, observaram que estes ácidos competem eficazmente pelos sítios de adsorção nos minerais a baixos valores de pH e nas amostras de solos sob o pH das amostras. Além disso, observaram que em um valor fixo de pH quanto maior o acréscimo de AH's no meio mais reduzida será a adsorção máxima de P pelo adsorvente, sendo que com o abaixamento do pH mais pronunciado será este efeito competitivo. Ponderam também que a efetividade de AH's na competição não é exclusivamente devida à ocupação de sítios de adsorção por grupos carboxílicos, mas também ao campo eletrostático desfavorável gerado ao redor da molécula adsorvida, prevenindo a adsorção de fosfato.

KASTELAN-MACAN e PETROVIC, 2000, ao estudar sorção competitiva de fosfato e substâncias húmicas marinhas, verificaram uma redução na fixação de fosfato devido à sorção mais favorável de ácidos húmicos em matéria particulada suspensa tendo como origem areia, calcita, bentonita e óxidos de ferro. Observaram também que o acréscimo na salinidade e na concentração de íons Ca^{2+} , os quais possibilitam a formação de pontes entre ácidos húmicos adsorvidos e íons fosfato, induz uma intensificação na sorção dos últimos.

KRELLER et al., 2002, investigaram as interações adesivas entre moléculas orgânicas com terminações fosfatadas (bis(11-tioundecil)fosfato) e uma série de oxihidróxidos de ferro coloidais e superfícies recobertas com ácido gálico e tânico e substâncias húmicas derivadas de material turfoso, como uma função do pH. Verificaram que as interações foram modificadas significativamente em relação a

colóides inalterados, em que as moléculas orgânicas pareceram bloquear a interação de fosfatos com a superfície dos óxidos de ferro e, em grande parte, eliminar as interações de adsorção fortes existentes ao redor de pH 6. Adicionalmente, novas características observadas por titulação de força química, entre pH 4 e 8, revelaram-se nestas amostras, sendo esta faixa prevista para ligações de hidrogênio entre as moléculas orgânicas fosfato-terminadas e grupos benzóicos e fenólicos de ácidos orgânicos presentes na superfície.

Já as interações desenvolvidas por fosfatos nas superfícies obtidas por pós-precipitação de íons Fe^{3+} numa superfície previamente recoberta por ácido tânico demonstraram um máximo próximo a pH 6, demonstrando-se fundamentalmente similar ao observado para interações entre fosfato e superfícies oxídicas inalteradas. Esta observação apóia um modelo envolvendo a formação de pontes húmicas- Fe^{3+} -fosfato.

Ainda quanto à adsorção competitiva entre fosfato e substâncias húmicas por sítios nas superfícies minerais, HUR e SCHLAUTMAN, 2004, observaram que os decréscimos relativos promovidos por altas concentrações de fosfato na capacidade máxima de adsorção de AH's previamente adsorvidos em caulinita seriam de 64,4 e 43,7 %, a pH 7 e 4, respectivamente, e atribuíram tais reduções à remoção, por íons fosfato competidores, de todo AH adsorvido por meio de processos que não troca de ligantes. Estudaram ainda a adsorção competitiva em superfícies de hematita e em várias faixas de pH para ambos os minerais e concluíram que, em geral, o fosfato demonstrou ter maior potencial de remoção de AH's previamente adsorvidos em sistemas onde maior contribuição de troca de ligantes é esperada (por exemplo: fosfato remove mais efetivamente AH adsorvido em hematita que em caulinita, a baixos valores de pH).

XIE et al., 1993, avaliaram mudanças na energia superficial associadas à adsorção e dessorção de fósforo em materiais de solo. A influência de compostos orgânicos no processo de adsorção também foi analisada por adição de ligninosulfonato de amônio (NH_4LS) ao sistema-solo utilizado como adsorvente. Em um experimento com altos níveis de NH_4LS (numa taxa crescente até 15% da massa total do adsorvente, constituído basicamente por solo argiloso) e P, simultaneamente, verificou-se que a adsorção máxima de P e o ganho na energia superficial pela dessorção deste são consideravelmente reduzidos, indicando uma competição pelos sítios de adsorção entre fosfatos e lignininosulfonato presentes em solução.

O tipo de compostos orgânicos presentes pode influenciar a adsorção nos solos (JARDINE et al., 1989; citados por BENKE et al., 1999). VANCE e DAVID,

1989, e GUGGENBERGER e ZECH, 1993; citados por BENKE et al., 1999, observaram que compostos orgânicos hidrofóbicos são preferencialmente sorvidos pela matriz de solo ao invés de substâncias orgânicas hidrofílicas, pelas quais o solo mostra uma mais baixa afinidade. Alguns destes autores classificam a natureza de substâncias hidrofóbicas como sendo aromáticas e alifáticas e hidrofílicas as que contêm grupos polissacarídeos e carboxílicos.

Constatações semelhantes foram observadas por HUR e SCHLAUTMAN, 2004, que observaram que quanto maior a porcentagem de carbono adsorvido de um meio contendo AH's maior é massa molar média das moléculas adsorvidas, sendo que este efeito se torna progressivamente pronunciado com o aumento do pH entre 4 e 9.

Ainda com relação ao efeito do tipo de compostos orgânicos disponibilizados pela matéria orgânica ao solo na adsorção de fósforo, HU et al., 2001, constataram que ânions orgânicos de baixa massa molar possuem baixa capacidade competitiva, e relacionaram a redução no potencial competidor ao decréscimo no número de grupos carboxílicos presentes no ânion. STRUTHERS e SIELING, 1950 (citados por SIBANDA e YOUNG, 1986), também afirmam que ácidos orgânicos de menor cadeia carbônica e maior densidade de grupos carboxílicos competem com fosfato mais efetivamente. Estes efeitos também foram observados por KAFKAFI et al., 1988.

APPELT et al., 1975, também verificaram que ânions orgânicos mais simples não competem ou bloqueiam fortemente sítios de adsorção em argilas alofânicas, atribuindo este efeito à superior afinidade de íons fosfato. Notaram ainda que ácidos húmicos seriam capazes apenas de bloquear $\frac{1}{3}$ dos sítios, referente às superfícies externas, devido aos obstáculos estéricos à penetração destas moléculas nas camadas mais internas deste tipo de argila. Estas continuariam a constituir, portanto, sítios reativos para fosfato.

O efeito da adição de substâncias húmicas na adsorção de fosfato por óxidos de ferro mal ordenados acondicionados a pH 4 e 7 durante 56 dias foi investigado por GERKE, 1993. Diferentemente do observado por vários pesquisadores em relação a óxidos de ferro mais cristalinos, nas misturas incubadas de óxidos de ferro e substâncias húmicas o máximo de adsorção de P foi aumentado em aproximadamente 40 $\mu\text{mol P}/\text{mmol Fe}$ dentro deste período. O aumento da adsorção causado por substâncias húmicas foi atribuído à inibição da cristalização de óxidos de ferro e a complexação orgânica de Fe por substâncias húmicas, favorecendo a exibição de maior número de sítios de adsorção.

De maneira similar, os complexos formados entre substâncias húmicas e íons alumínio solúveis extraídos da superfície de alofanos (aluminossilicatos com baixo grau de cristalinidade) seriam ativos na adsorção de fosfato, aumentando a capacidade adsorptiva destas superfícies (APPELT et al., 1975; PARFITT, 1989). Esta reatividade dependeria da razão OH/Al das espécies $Al_x(OH)_y^{(3x-y)}$ complexadas, pois seria viabilizada pela troca apenas de ligantes OH^- . Esta hipótese é suportada pelo fato de que após a adsorção de fosfato por tais complexos há uma elevação do pH e não há redispersão dos AH's coagulados pela complexação (APPELT et al., 1975).

Um número menor de pesquisadores tem se dedicado ao estudo de interações entre óxidos de ferro e aluminossilicatos no fenômeno de adsorção de fósforo. Por exemplo, IOANNOU e DIMIRKOU, 1997, visando utilizar o modelo de capacitância constante na descrição do fenômeno de adsorção de fosfato por sistemas compostos por hematita, caulinita e misturas destes minerais, verificaram que, embora a superfície específica da mistura tenha sido determinada como intermediária a dos componentes puros, a adsorção máxima desta revelou-se ligeiramente inferior àquelas para caulinita e hematita separadamente, em todas as faixas de pH. Atribuíram esta redução no sistema caulinita-hematita à formação possivelmente de ligações Si-O-Fe, observadas por IV, formadas pela cobertura de caulinita por hematita e que possivelmente levariam também à floculação e associação de partículas.

2.5. Planejamento e otimização de experimentos

O planejamento de experimentos é a atividade estatística mais importante, sendo que a essência de um bom planejamento consiste em arquitetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer informação o mais próxima possível da desejável (BARROS NETO et al., 2002).

Em princípio, para realizar o planejamento, o experimentador deve selecionar as variáveis mais importantes para o sistema o qual será estudado. Em seguida, é necessário avaliar quantitativamente as suas influências sobre a resposta de interesse, bem como suas possíveis interações. O próximo passo é construir modelos empíricos que consigam descrever com base na evidência experimental (dados ou observações) o comportamento do processo estudado.

Várias técnicas de planejamento de experimentos são utilizadas. Dentre elas Planejamento Fatorial (completo e fracionado) (BOX, 1978), Metodologia por Superfície de Resposta (MYERS, 1995), Planejamento Experimental para Misturas

(CORNELL, 1973) e Método Simplex (SCHEFFÉ, 1963). Dentre estas será enfatizado o Planejamento Experimental para Misturas.

2.5.1. Planejamentos experimentais para misturas

Mistura é aqui definida como sendo uma formulação composta por dois ou mais componentes, cuja composição é variável e independente (pelo menos em relação a um dos componentes). Em uma mistura a quantidade de cada componente é dada em proporção, portanto tais componentes (variáveis) não são independentes como em planejamentos fatoriais. Em planejamentos experimentais para misturas, dois ou mais componentes são misturados em várias proporções e propriedades físicas e/ou químicas resultantes destas misturas são medidas. Assume-se que estas propriedades, chamadas de respostas, são funções somente das proporções dos componentes da mistura e não da quantidade total desta. Estas proporções, se expressas como frações da mistura, devem somar a unidade. Tais restrições causam uma interdependência entre os x_i componentes da mistura. Sendo q o nº de componentes, a interdependência entre estes é mostrada pela equação 3:

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (\text{equação 3})$$

Quando a resposta de interesse depende somente das proporções entre os componentes da mistura e não das suas quantidades, planejamentos com misturas são necessários para se descrever o sistema (CORNELL, 1990). O objetivo principal de um experimento com misturas é descrever, dentro dos limites experimentais, o comportamento de propriedades de sistemas multicomponentes, a partir de um número limitado de ensaios. Nestes ensaios pré-selecionados, formados pelas misturas dos componentes, são obtidas respostas, decorrentes das propriedades do sistema, que são de alguma maneira avaliadas. Para que se possa prever qual ou quais misturas causam um determinado posicionamento da resposta é necessário que uma equação de regressão, relacionada a um modelo polinomial para mistura, seja estimada. Por meio de superfícies de respostas geradas pela equação é possível encontrar o máximo ou o mínimo, dentro dos limites experimentais.

Os planejamentos com misturas são comumente utilizados para otimizar misturas de solventes em cromatografia, pois a eficiência da separação depende das propriedades das misturas de solventes. PALASOTA e DEMING, 1992, otimizaram uma fase móvel formada por três componentes, com o objetivo de prever a

composição do sistema de solventes que proporcionaria melhor separação de três aminoácidos, fenilalanina, tirosina e triptofano.

A utilização de misturas de solventes como meio reacional nos métodos de determinação tem aumentado gradativamente devido a possibilidade, através deste recurso, de aumentar a sensibilidade, (GILBERT e PENNEY, 1983), e a seletividade das determinações, (MANJEREKAR e ARGEKAR, 1995), de proporcionar a determinação e, ou a utilização de substâncias imiscíveis ou insolúveis em água, (PUACZ, 1987) e a obtenção de novos métodos de determinação por meio da modificação dos parâmetros cinéticos das reações, (ADEYOJU et al., 1994).

EIRAS et al., 1994, utilizaram um planejamento para misturas no estudo de efeito das misturas dos solventes água, etanol e metil isobutil cetona na determinação de Cu (II) por espectrofotometria de absorção atômica, obtendo uma mistura otimizada dos três solventes que proporcionou considerável aumento na sensibilidade do método.

O interesse por este assunto pode ser verificado na literatura através de algumas revisões envolvendo o uso de meio não aquoso e de misturas de solventes em polarografia e voltametria, (BERSIER e BERSIER, 1985), titulações redox (BAREK e BERKA, 1984) e envolvendo aplicações com eletrodos seletivos, (PUNGOR et al., 1983), que somam juntas um total de 1365 citações de trabalhos publicados de 1958 até 1985.

Baseado na possibilidade da utilização de planejamentos experimentais para misturas e relacionando-o à aplicação desta metodologia em química analítica e de solos, um procedimento semelhante pode ser aplicado na avaliação de propriedades inerentes a sistemas formados por misturas de componentes mineralógicos e orgânicos essencialmente presentes em solos tropicais brasileiros. Algumas destas propriedades são aquelas diretamente correlacionadas ao fenômeno de adsorção de fósforo por óxidos de ferro, caulinita e matéria orgânica, amplamente encontrados em solos tropicais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Componentes principais

3.1.1. Localização, coleta e preparação da amostra de Latossolo Ferrífero

A seleção da amostra de Latossolo Ferrífero buscou um material rico em óxidos de ferro amorfos e/ou cristalinos, presentes na fração argila do horizonte B da referida amostra, tendo-se como objetivo a utilização destes materiais como parte constituinte do componente principal do planejamento experimental denominado, para fins práticos, de FeO. Para tanto, recorreu-se a levantamentos de solos realizados anteriormente por CARVALHO JÚNIOR, 2000.

Sendo assim, foi realizada uma viagem de campo ao município de Itabirito – MG, para abertura de trincheiras e coleta de material, bem como para descrição do perfil. Coletaram-se amostras deformadas do horizonte B com auxílio de ferramentas adequadas, em corte exposto no terreno, entre 80 e 120 cm de profundidade, conforme a figura 2. Além do trabalho de coleta foi realizada uma descrição geral do local, na qual foram relacionados o uso atual do solo, o relevo e a posição do perfil na paisagem, além das coordenadas geográficas (altitude, latitude e longitude) do ponto de coleta, obtidas com auxílio de um georreferenciador-GPS. A classificação do solo foi feita de acordo com CAMARGO et al., 1987, e EMBRAPA, 1999. Estes dados estão incluídos na tabela 2.

Tabela 2 – Detalhes da coleta

Altitude:	1100 m
Latitude:	20° 22' 31,7" S
Longitude:	43° 37' 15,3" W
Profundidade da coleta:	80 – 120 cm a partir da superfície do solo.
Massa de material:	Aproximadamente 40 kg.
Perfil:	LF ^(a)
Classificação:	LVj ^(a)
Material de origem:	Itabirito (rocha metamórfica)
Uso atual do solo:	Pastagem natural
Relevo/Localização:	Ondulado/Terço médio
Obs.: Corte em profundidade	– Abertura na área de coleta

^(a) EMBRAPA, 1999

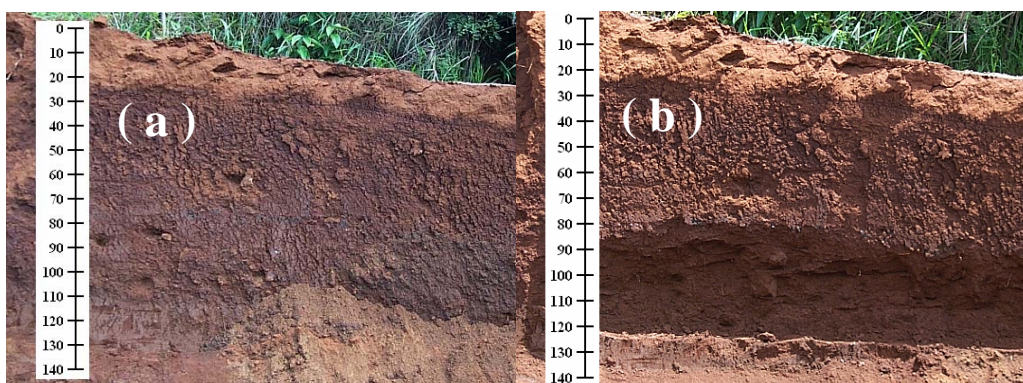


Figura 2: (a) Ponto exato de coleta e (b) corte em profundidade de 80 à 120 cm a partir da superfície.

Em laboratório, as amostras foram secas ao ar por um período de 15 dias, destorroadas e passadas em peneira de 2 mm, obtendo-se amostras de terra fina seca ao ar (TFSA), sendo estas armazenadas em sacos plásticos, prontas para serem utilizadas nos procedimentos de separação da fração argila.

3.1.1.1. Separação da fração argila da amostra de Latossolo Ferrífero

Os procedimentos utilizados para separação da fração argila constituíram modificações operacionais dos procedimentos de dispersão, floculação e sedimentação normalmente utilizados na caracterização física de solos, de acordo com EMBRAPA, 1997. Quantidades de massa de LVj TFSA de aproximadamente 5,0 kg foram colocadas

em um balde com capacidade para 30 litros. Em seguida adicionou-se aproximadamente 10 litros de água e realizou-se agitação da mistura para umedecimento do material. A seguir adicionou-se 200 mL de solução aquosa de NH_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura foi então vigorosamente agitada por 20 minutos pela ação de um agitador mecânico horizontal adaptado, figura 3, o qual revolve, por bombeamento, as camadas inferiores da mistura, dispensando-as na parte superior (figura 3). Ao final deste tempo a mistura foi deixada em repouso por 10 minutos visando a decantação de partículas maiores e mais densas. Em seguida a fase superior ao material decantado, aproximadamente até 40 cm de profundidade a partir da superfície, rica em argila dispersa, foi recolhida por sifonamento em um segundo balde. Este procedimento foi repetido ainda por mais duas vezes sem adição de nova massa de LVj TFSA; a primeira repetição conta com a adição de um volume menor (20 mL) de solução aquosa de NH_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que a segunda é isenta da adição desta solução.

À argila dispersa recolhida por sifonamento foi adicionada solução de HCl $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ por gotejamento, sob intensa e constante agitação, até a ocorrência da floculação. O pH de floculação foi monitorado, encontrando-se torno de 7,00–7,50. A manutenção desta faixa foi alvo de todos os procedimentos de floculação. Após a floculação o material foi deixado em repouso por 24 h para decantação, sendo descartada a fase aquosa superior.

A massa úmida contendo basicamente argila e água foi levada à estufa, disposta em bandejas metálicas, à temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 7 dias até completa secagem. A massa seca então foi recolhida e pulverizada em grau de porcelana, sendo peneirada em peneira de 0,21 mm (80 mesh) e reservada em saco plástico para usos posteriores. Para a denominação deste material convencionou-se a abreviatura A.O. (argila oxídica).



Figura 3: Agitador mecânico horizontal adaptado.

3.1.1.2. Avaliação dos teores de Óxidos de Ferro e Sílica na Argila Oxídica (A.O.)

Em tubos de vidro apropriados para digestão de amostras foram medidas quatro amostras de A.O. de aproximadamente 1,0000 g cada, sendo estas colocadas em bloco digestor por 5 h com 10 mL de HCl P.A. concentrado, em duas porções de 5 mL. O produto da dissolução foi filtrado, utilizando-se papel de filtro quantitativo, para balões de 1000 mL contendo 10 mL de H₂O₂ concentrado cada, sendo o resíduo lavado sucessivas vezes com HCl 0,1 mol L⁻¹. O volume do filtrado foi aferido para 1000 mL com água destilada. O resíduo remanescente no papel de filtro foi transferido, juntamente com o papel, para cadinhos de porcelana de massas previamente determinadas e calcinados em forno mufla a 800 °C por 16 h. Os resíduos obtidos foram quantificados, obtendo-se 38,6 % ± 0,5, sendo posteriormente classificados por difratometria de raios-X (DRX) como sendo quartzo (ver apêndice).

Para análise de ferro total nas amostras foi utilizado o método do tiocianato (SANDELL, 1959; GONÇALVES, 1996). Para cada um dos balões foi retirada uma alíquota de 5 mL, sendo estas transferidas para balões de 500 mL. A estes balões adicionou-se 5 mL de solução de K₂S₂O₈ à 2 % e 60 mL de solução de KSCN 1,5 mol L⁻¹, sendo o volume aferido para 500 mL com água destilada. A solução de coloração avermelhada resultante foi submetida à leitura espectrofotométrica a 477 nm. Os teores de Fe foram expressos em Fe₂O₃, obtendo-se 35,6 % ± 0,1 em massa.

3.1.2. Localização, coleta e preparo das amostras de Matéria Orgânica

A amostra denominada matéria orgânica foi preparada de forma a representar significativamente as propriedades da matéria orgânica do solo, tendo-se como objetivo a utilização deste material como parte constituinte do componente principal do planejamento experimental, codificado com a abreviatura, para fins práticos, M.O.. Para tal, amostras de “Litter” e húmus foram coletadas, tratadas e somadas, em proporções definidas, de acordo com os procedimentos descritos a seguir:

➤ “Litter”

A coleta foi realizada em região de mata, localizada no perímetro da Universidade Federal de Viçosa – MG. Foram recolhidos cerca de 20 kg de material superficial ao solo, composto por matéria orgânica vegetal proveniente de cobertura e folhas mortas depositadas (cascas de troncos, folhas de plantas, etc.) em decomposição, sendo este material peneirado no próprio local com peneira de 50 mm, descartando-se o material retido na peneira. O material passado pela peneira foi disposto em bandejas plásticas, seco por 15 dias ao ar e em seguida peneirado por peneiras sucessivas até atingir granulometria inferior a 0,21 mm (80 mesh), visando recuperar as partículas de menor tamanho e maior grau de humificação. Este material mais fino ainda foi pulverizado com auxílio de um pulverizador Pulverisette 14, da FRITSCH®, a 20000 RPM, tornando-se finamente dividido.

➤ Húmus

Cerca de 10 kg de húmus comercial foram dispostos em várias bandejas metálicas e levados para secagem em estufa a 80 °C por 6 h. Este material foi peneirado por peneiras sucessivas até atingir granulometria inferior a 0,21 mm (80 mesh).

3.1.3. Localização, coleta e preparo da amostra de Caulinita

A seleção de tal amostra buscou constituir um material rico em caulinita, com granulometria característica de fração argila, tendo-se como objetivo a utilização deste material como parte constituinte do componente principal do planejamento experimental, codificado com a abreviatura, para fins práticos, CAUL. Sendo assim, foi realizada uma viagem de campo ao município de Ubá – MG para coleta de material, sendo esta realizada em jazida própria.

Em laboratório, as amostras coletadas foram dispostas em bandejas plásticas, secas por 15 dias ao ar e em seguida destorroadas e peneiradas por peneiras sucessivas até atingir granulometria inferior a 0,21 mm (80 mesh). O material obtido foi reservado em saco plástico para usos posteriores

3.1.4. Difração de raios-X

As amostras de A.O., o resíduo calcinado obtido da dissolução de uma amostra desta, e caulinita, conforme as seções 3.1.1.1., 3.1.1.2. e 3.1.3. respectivamente, foram submetidas à análise por difração de raios-X. Os difratogramas foram obtidos, utilizando-se um tubo de radiação Cu- α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), a 35 kV e 25 mA. A exposição das amostras aos raios-X ocorreu em ângulos 2θ , de 0 a 50°. Os difratogramas obtidos encontram-se no apêndice.

3.1.5. Localização, coleta e preparação da amostra de Quartzo

Embora sejam partículas maiores e com baixa superfície específica, mais especificamente de quartzo na fração areia e que possuem influência mínima nos fenômenos de adsorção de íons – por possuírem poucas cargas superficiais e, no caso de adsorção aniônica, baixo ponto de carga zero (PCZ) – certa quantidade destas partículas foi adicionada a cada componente do planejamento experimental visando equilibrar o teor de quartzo entre estas.

O material utilizado para a obtenção de quartzo na fração areia constituiu-se de um tipo de areia adquirida no comércio local, denominada de areia de seda.

Cerca de 5,0 kg desta areia foram peneirados em peneiras sucessivas até granulometria inferior a 0,21 mm, sendo este material recolhido em balde plástico e plenamente homogeneizado com cerca de 2,0 g de zinco em pó, visando à formação de hidrogênio molecular, H₂, um forte redutor que atua como auxiliar na dissolução de minerais de óxidos de ferro presentes como impurezas. Em seguida foi adicionado 5,0 L de solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ e a mistura foi deixada em contato por 12 h, com agitações periódicas. O material arenoso foi então lavado várias vezes com água, a fim de remover a grande quantidade de sais formados, disposto em bandeja metálica e seco em estufa a 100 °C por 48 h. O material obtido foi reservado em saco plástico para usos posteriores e denominado, para fins práticos, com a abreviatura AF (areia fina).

3.1.6. Preparo dos componentes do planejamento experimental “Simplex-Lattice” para misturas

➤ FeO

Foram misturados 1462 g de óxidos de ferro sintéticos, sob a forma de corantes comerciais, da marca XADREZ[®], vermelho (composto por hematita sintética) e amarelo (goethita sintética), numa proporção de 50% de cada, com 740 g de A.O. e 198 g de AF. Tal mistura tem composição em massa aproximada de 71,7% em óxidos de ferro, 20% em Quartzo e 8,3% de impurezas indeterminadas (gibbsita, caulinita, minerais micáceos, etc.).

➤ M.O.

Foram misturados 2200 g de “Litter” e 1000 g de húmus tratados e 800 g de AF. Tal mistura tem composição em massa aproximada de 55% em “Litter” finamente dividido, 25% em húmus com granulometria inferior a 0,21 mm e 20% em Quartzo.

➤ CAUL

Foram misturados 2400 g de caulinita natural tratada e 600 g de AF. Tal mistura tem composição em massa aproximada de 80% em caulinita com granulometria inferior a 0,21 mm e 20% em Quartzo.

3.2. Planejamento experimental

Foi utilizado um planejamento experimental para misturas, do tipo centróide simplex em rede ou “Simplex-Lattice”. Tal planejamento caracteriza-se pela mistura de três componentes em treze proporções específicas, as quais devem somar a unidade, compondo treze pontos experimentais sobre o “Simplex”, distribuídos simetricamente em pontos determinados. Tal planejamento experimental gera uma matriz (13×3), cujos elementos são proporções dos componentes da mistura, representadas por massas de FeO, M.O. e CAUL, conforme demonstrado a seguir na tabela 3.

Tabela 3 – Matriz de planejamento do tipo “Simplex-Lattice”.

pt. n ^o	X₁	X₂	X₃	y		
1	1	0	0	<i>y₁₁</i>	<i>y₁₂</i>	<i>y₁₃</i>
2	0	1	0	<i>y₂₁</i>	<i>y₂₂</i>	<i>y₂₃</i>
3	0	0	1	<i>y₃₁</i>	<i>y₃₂</i>	<i>y₃₃</i>
4	2/3	1/3	0	<i>y₄₁</i>	<i>y₄₂</i>	<i>y₄₃</i>
5	1/3	2/3	0	<i>y₅₁</i>	<i>y₅₂</i>	<i>y₅₃</i>
6	0	2/3	1/3	<i>y₆₁</i>	<i>y₆₂</i>	<i>y₆₃</i>
7	0	1/3	2/3	<i>y₇₁</i>	<i>y₇₂</i>	<i>y₇₃</i>
8	1/3	0	2/3	<i>y₈₁</i>	<i>y₈₂</i>	<i>y₈₃</i>
9	2/3	0	1/3	<i>y₉₁</i>	<i>y₉₂</i>	<i>y₉₃</i>
10	5/9	2/9	2/9	<i>y_{10 1}</i>	<i>y_{10 2}</i>	–
11	2/9	5/9	2/9	<i>y_{11 1}</i>	<i>y_{11 2}</i>	–
12	2/9	2/9	5/9	<i>y_{12 1}</i>	<i>y_{12 2}</i>	–
13	1/3	1/3	1/3	<i>y_{13 1}</i>	<i>y_{13 2}</i>	<i>y_{13 3}</i>

Neste Trabalho, X₁, X₂ e X₃ representam os componentes FeO, M.O. e CAUL, respectivamente. A matriz situa-se no espaço delimitado por seus elementos, representados em negrito por frações da mistura, associados a valores de respostas y. Cada um dos pontos experimentais foi constituído por três repetições na montagem do experimento, excetuando-se os pontos 10, 11 e 12, chamados pontos de verificação, com apenas duas repetições cada.

O “Simplex” obtido para um sistema de misturas de três componentes é representado por um triângulo equilátero, no qual os vértices são ocupados por pontos que representam os componentes puros, conforme demonstrado a seguir na figura 4.

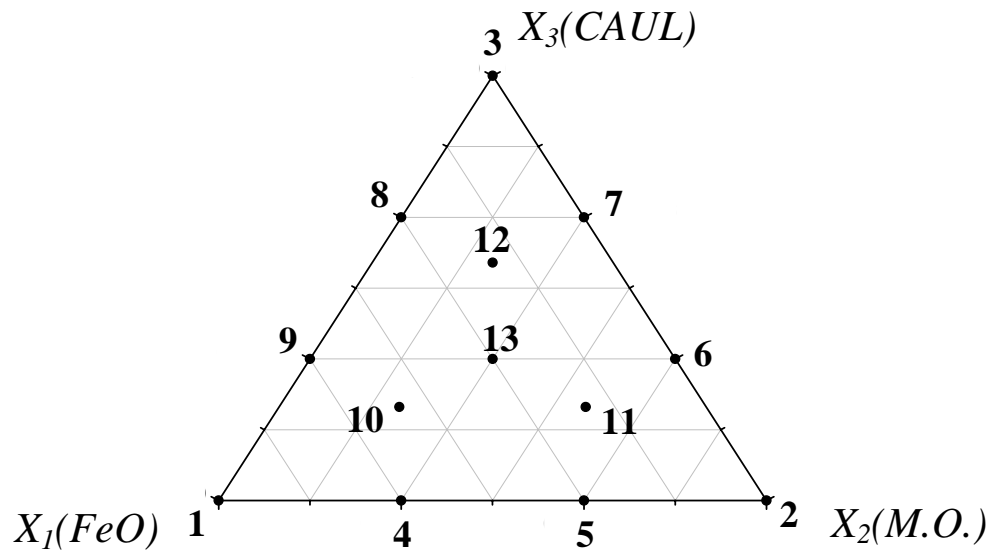


Figura 4: Representação geométrica do “Simplex-Lattice” para misturas.

Cada ponto do “Simplex”, tendo um, dois ou três componentes, foi testado com ensaios de adsorção de fosfato e os parâmetros das isotermas obtidas, segundo ajustes de modelos do tipo Langmuir, foram associados como respostas. Modelos matemáticos relacionando as respostas com as diferentes misturas foram obtidos por meio do ajuste dos coeficientes aos pontos experimentais utilizando o programa computacional StatSoft® STATISTICA® (STATSOFT, 2001).

Como dito acima, a principal propriedade química analisada, chamada de resposta, resultante destas misturas foi assumida como o coeficiente relativo à adsorção máxima (b), entretanto, outras propriedades das misturas como o coeficiente relativo à energia de adsorção (a), pH, Δ pH, PCZ e capacidade de absorção de água também foram avaliadas. Os experimentos relativos às medidas de propriedades físicas e químicas das misturas serão mais detalhados nas seções posteriores.

3.2.1. Montagem e incubação das misturas dos componentes

As misturas foram preparadas pela medida das massas de cada um dos componentes, segundo o planejamento, perfazendo 180 g cada ponto experimental. Tal procedimento foi realizado com auxílio de uma balança com precisão de 0,001 kg. As misturas foram preparadas dentro de sacos plásticos com capacidade para 1 kg, sendo, em seguida, homogeneizadas por agitação. Tem-se a seguir na tabela 4 a matriz de planejamento utilizada, envolvendo massas de FeO, M.O. e CAUL. Os elementos da matriz de planejamento são representados por frações da mistura, convertidas para os valores de massa, totalizando 180 g.

Tabela 4 – Massas dos componentes das misturas, em g.

ponto n°	FeO	M.O.	CAUL
1	180	0	0
2	0	180	0
3	0	0	180
4	120	60	0
5	60	120	0
6	0	120	60
7	0	60	120
8	60	0	120
9	120	0	60
10	100	40	40
11	40	100	40
12	40	40	100
13	60	60	60

De cada uma das misturas recém homogeneizadas dentro dos sacos plásticos, foi retirada uma massa de 20 g e transferida para cápsulas plásticas, sendo estas reservadas em dessecador, constituindo amostras recém incubadas. A massa de 160 g restante de cada uma das misturas foi recolhida para dentro de um recorte de tecido de poliéster de dimensões 30×30 cm e embrulhadas, de forma a formarem “trouxas” bem apertadas, e amarradas com barbante. Neste formato, foram deixadas submersas em água e em repouso por uma hora. As misturas úmidas foram recolhidas então para seus sacos de origem e seus novos valores de massa determinados. Os valores de umidade absorvida determinados foram controlados, durante todo o tempo de incubação das misturas, em 70% da umidade inicial, por correção semanal da umidade perdida, por evaporação, com adição de água destilada e nova homogeneização. Desta forma, os sacos contendo as misturas devidamente identificadas foram dispostos em bandejas metálicas e estas expostas ao ar livre e luz solar por 60 dias. Após este tempo, alíquotas de cada uma das misturas foram transferidas para placas de Petri e secas em estufa a 70 °C por 72 h, sendo trituradas, passadas em peneira de 0,21 mm (80 mesh) e armazenadas em dessecador após a secagem.

3.3. Determinação de fósforo extraível

Foi realizado um experimento para determinação do teor de fósforo extraível nos componentes puros isentos de incubação e nas misturas após 60 dias de incubação. Para as misturas recém incubadas (0 dias) os valores de P extraível foram considerados como médias ponderadas calculadas de acordo com a fração de participação de cada componente puro na mistura e seus respectivos teores de P extraível.

A metodologia utilizada está de acordo com o Manual de Métodos de Análise de Solo, da EMBRAPA, 1997: Foram pesados aproximadamente 2,0000 g de amostra em tubo de polietileno, sendo a estes adicionados 20,0 mL de solução extratora HCl/H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ de cada ácido. O conjunto foi agitado vigorosamente por 10 minutos e deixado em repouso por 24 h, sendo centrifugado a 1,3×1000×g por 5 minutos. O teor de fósforo na solução de equilíbrio determinado por espectrofotometria no visível, aplicando-se o método do fosfomolibdato de amônio (MURPHY e RILEY, 1962; BRAGA e DEFELIPO, 1974; NOVAIS e SMYTH, 1999). Os valores de P extraível obtidos foram expressos em mg de P por g de amostra, mg g⁻¹.

3.4. Experimentos de adsorção de fosfato

Para cada uma das repetições dos treze pontos experimentais foram realizados dois ensaios de adsorção, sendo um logo após o preparo da misturas (recém incubadas) e outro após 60 dias de incubação, perfazendo um total de 36 ensaios de adsorção em 0 dias e 36 em 60 dias de incubação.

Aproximadamente 0,2000 g de amostra de cada uma das misturas secas foram agitadas com 20 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, contendo concentrações crescentes de fósforo na forma de KH₂PO₄, durante 24 h. O conjunto com as amostras foi colocado em um banho termostatizado com precisão de 0,1 °C e a temperatura regulada para 25,0 °C. Em estudos prévios, estabeleceram-se 14 níveis de fósforo para todas as amostras. Os níveis foram 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 50 mg L⁻¹ de P. Os valores de P extraível para cada mistura, em repetição, foram incorporados às quantidades de fósforo adicionadas em cada nível. Desta forma os níveis reais de fósforo foram elevados de acordo com a massa exata de mistura medida para cada ponto do ensaio de adsorção.

Após o tempo de equilíbrio, as suspensões foram centrifugadas a $1,3 \times 1000 \times g$ por 15 minutos e o teor de fósforo na solução de equilíbrio determinado por espectrofotometria no visível, aplicando-se o método do fosfomolibdato de amônio (MURPHY e RILEY, 1962; BRAGA e DEFELIPO, 1974; NOVAIS e SMYTH, 1999). A diferença entre a quantidade de fósforo adicionada e aquela remanescente em solução, no equilíbrio após o período de agitação, foi assumida como sendo o fósforo adsorvido e expressa como a massa de fósforo adsorvido por unidade de massa de mistura, em mg g^{-1} .

A isoterma de Langmuir com uma única camada de adsorção foi ajustada na sua forma hiperbólica aos valores das concentrações de fósforo em equilíbrio, em mg L^{-1} , contra fósforo adsorvido, em mg g^{-1} , e os parâmetros a e b para a equação de Langmuir devidamente obtidos, sendo o parâmetro b a capacidade máxima de adsorção, em mg g^{-1} , e a o coeficiente relacionado à energia de adsorção, em L mg^{-1} . Para este ajuste utilizou-se o algoritmo para regressão não linear LangmuirEXT1, contido no programa computacional Microcal[®] Origin 5.0. (MICROCAL, 1997). De posse dos valores de a , os quais foram assumidos como sendo as constantes de equilíbrio de adsorção, foram obtidos os valores de variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{\text{ads}}/\text{KJ mol}^{-1}$) através da expressão $\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln a$, onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura de execução de todos os experimentos ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) expressa em Kelvin, e realizadas classificações de espontaneidade nos processos de adsorção avaliados em cada ponto experimental, com repetições.

3.5. Determinação do pH (H₂O e KCl), ΔpH e ponto de carga zero das misturas

Para cada uma das repetições dos treze pontos experimentais foram realizados dois experimentos de determinação de pH em H₂O e em KCl, sendo um logo após o preparo da misturas (recém incubadas) e outro após 60 dias de incubação.

Foi utilizada metodologia para determinação do pH, de acordo com EMBRAPA, 1997: Foram medidos aproximadamente 2,0000 g de amostra em tubos de polietileno apropriados, sendo a estes adicionados 5,0 mL de água destilada ou solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, agitando-se vigorosamente por 10 minutos com auxílio de um agitador mecânico. Após um repouso de 30 minutos o conteúdo dos tubos foi levemente agitado e o pH determinado utilizando um potenciômetro equipado com um eletrodo apropriado.

Para a determinação dos valores de ΔpH e PCZ foram utilizadas as relações $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ e $\text{PCZ} = (2 \cdot \text{pH}_{\text{KCl}}) - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, respectivamente. Os resultados obtidos encontram-se no apêndice.

3.6. Tratamento quimiométrico e estatístico dos dados obtidos

Os valores de respostas obtidos para cada uma das amostras, em cada uma das propriedades químicas analisadas, foram processados com o auxílio do programa computacional StatSoft® STATISTICA® 6.0 (STATSOFT, 2001), sendo relacionados aos pontos experimentais. Assim, foi realizado todo o tratamento quimiométrico e estatístico dos dados, incluindo-se análises de variância, testes para escolha de modelos, determinação dos coeficientes do modelo e testes de significância para os mesmos, e desenvolvimento de superfícies de respostas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Fósforo extraível

Devido ao fato de cada um dos componentes do planejamento experimental já possuir certa quantidade de fósforo, seja este adsorvido eletrostaticamente à superfície ou quimicamente ligado por ligações covalentes, foi realizada a determinação das quantidades deste fósforo que seriam passíveis de extração e/ou disponibilização aos sistemas sob estudo, formados por componentes puros ou por misturas binárias e ternárias destes. Para tal, procedeu-se a extração utilizando solução extratora HCl/H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, conforme mencionado na seção 3.3. Para misturas recém incubadas supõe-se que não ocorre interação significativa entre os componentes, no que diz respeito à realocação do fósforo previamente existente de cada um dos componentes puros, sendo necessária a determinação do fósforo extraível apenas nestes últimos. Os valores obtidos são mostrados na tabela 5.

Tabela 5 – Resultados de fósforo extraível nos componentes puros, isentos de incubação.

Componente	P extraível/mg g ⁻¹		
	FeO ($\times 10^{-4}$)	M.O.	CAUL ($\times 10^{-4}$)
média	5,2	0,95	8
desvio	$\pm 0,3$	$\pm 0,01$	± 2

Sendo assim, para cada uma das misturas formadas a partir de componentes puros considerou-se que, no momento da incubação, não ocorreram interações significativas entre estes que levem à efetiva incorporação e imobilização, ou também facilitação da liberação, do fósforo lábil proveniente de um componente na estrutura íntima das partículas de outro. Logo, o fósforo extraível para as misturas recém incubadas foi considerado como sendo a média ponderada dos valores observados para os componentes puros, levando em consideração a sua fração de participação, em massa, na referida mistura, conforme mostrado na tabela 6.

Tabela 6 – Valores de fósforo extraível para cada uma das misturas, segundo médias ponderadas alcançadas a partir dos resultados obtidos para os componentes puros.

Mistura	Fração de cada componente puro			P extraível/mg g ⁻¹
	FeO	M.O.	CAUL	
1	1	0	0	$5,2 \times 10^{-4}$
2	0	1	0	0,95
3	0	0	1	8×10^{-4}
4	2/3	1/3	0	0,32
5	1/3	2/3	0	0,63
6	0	2/3	1/3	0,63
7	0	1/3	2/3	0,32
8	1/3	0	2/3	7×10^{-4}
9	2/3	0	1/3	6×10^{-4}
10	5/9	2/9	2/9	0,21
11	2/9	5/9	2/9	0,53
12	2/9	2/9	5/9	0,21
13	1/3	1/3	1/3	0,32

Entretanto, aos 60 dias presumiu-se que, devido à ocorrência de interações entre os componentes, seria necessária a realização de experimentos para determinação de fósforo extraível nas misturas, além das determinações nos próprios componentes. Os valores observados encontram-se na tabela 7.

Tabela 7 – Resultados de fósforo extraível nas misturas, em repetições, após 60 dias de incubação.

Mistura	P extraível/mg g ⁻¹			Média	Desvio
	A	B	C		
1	0,0021	0,0022	0,0022	0,002	< 0,001
2	1,3144	1,4057	1,4334	1,38	0,06
3	0,0028	0,0045	0,0032	0,003	0,001
4	0,0816	0,0881	0,0901	0,087	0,004
5	0,4738	0,4804	0,4750	0,476	0,004
6	0,9560	0,9453	0,9556	0,952	0,006
7	0,5712	0,5972	0,5975	0,59	0,01
8	0,0021	0,0024	0,0027	0,002	<<0,001
9	0,0020	0,0026	0,0026	0,002	<<0,001
10	0,0631	0,0737	–	0,068	0,007
11	0,5154	0,5184	–	0,517	0,002
12	0,1782	0,1891	–	0,184	0,008
13	0,2069	0,2097	0,2128	0,210	0,003

A, B e C são repetições.

Para avaliação das diferenças entre os valores obtidos em pontos isentos de incubação e 60 dias após esta, estabeleceu-se uma relação entre os valores no momento e após o período de incubação que envolve a taxa percentual de modificação dos valores de fósforo extraível tendo por base os valores calculados antes da incubação, sejam em componentes puros ou misturas. Esta relação é dada pela equação 4 e os valores obtidos estão relacionados na tabela 8.

$$\%Pext\ real = \frac{Pext_{60d\ observado}}{Pext_{60d\ esperado}} \times 100\% \quad (\text{equação 4})$$

Tabela 8 – Porcentagem recuperada real de fósforo extraível em relação ao valor teórico, calculado a partir da média ponderada dos componentes principais em cada ponto experimental.

Mistura	% recuperada real do P extraível teórico (%P _{ext} real)			Média	Desvio
	A	B	C		
1	97,60	101,15	101,25	100	–
2	94,94	101,53	103,53	100	–
3	79,60	129,15	91,26	100	–
4	17,63	19,02	19,47	19	1
5	51,29	52,00	51,42	51,6	0,4
6	103,45	102,29	103,40	103,0	0,6
7	123,14	128,75	128,82	127	3
8	69,72	77,80	88,35	79	9
9	78,25	99,71	99,71	93	12
10	20,38	23,79	–	22	2
11	66,90	67,29	–	67,1	0,3
12	57,47	60,97	–	59	2
13	44,64	45,26	45,92	45,3	0,6

A, B e C são repetições.

Nota-se, através de uma análise das tabelas 5, 6, 7 e 8 que existe uma clara tendência à disponibilização de fósforo pelo componente M.O. às misturas incubadas. Já os componentes CAUL e FeO apresentam uma clara distinção entre seus comportamentos frente ao fósforo disponibilizado pela M.O., sendo que o primeiro exibe uma evidente tendência à fraca ou inexistente adsorção, no que diz respeito a competição com o extrator pelo adsorvato, enquanto que o segundo comporta-se favorecendo forte adsorção de fósforo. Tais observações são mais bem compreendidas através de uma análise das figuras 5, 6 e 7.

Na figura 5 estão relacionados os pontos experimentais para misturas binárias de M.O. e CAUL. Observa-se que existe uma grande similaridade entre os dados obtidos experimentalmente para os teores de fósforo extraível em misturas binárias de M.O. e CAUL, sendo que tal constatação é reforçada pela inclusão plena da reta obtida por regressão linear aos dados referentes ao P extraível esperado na faixa de desvio daquela obtida com dados experimentais em 60 dias, conforme exposto nas equações 5 e 6.

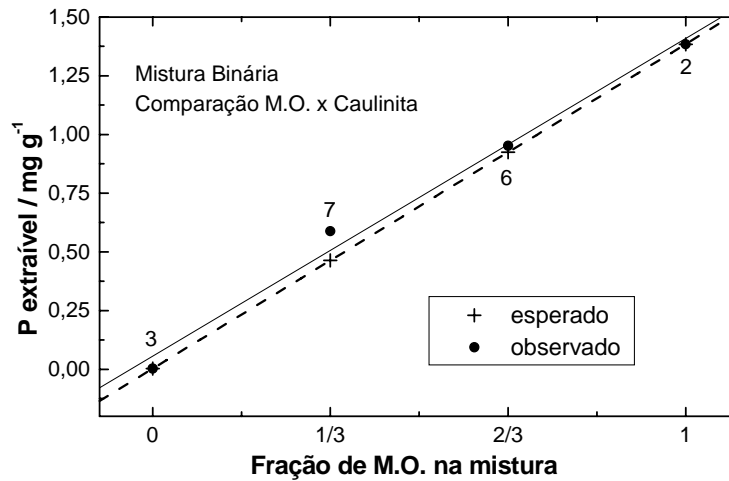


Figura 5: Comparações entre os valores de fósforo extraível esperado e observado após 60 dias de incubação para misturas binárias de M.O. e CAUL. Os valores teóricos são assumidos como médias ponderadas considerando as frações de participação de cada componente.

Equação relativa à regressão linear para os valores de fósforo extraível esperados em misturas binárias de M.O. e CAUL:

$$P_{ext\ 60d\ esperado} = 0,00349 + 1,38102 \cdot FR_{M.O.} \quad (\text{equação 5})$$

Equação relativa à regressão linear para os valores de fósforo extraível observados em misturas binárias de M.O. e CAUL, em 60 dias de incubação:

$$P_{ext\ 60d\ observado} = (0,056 \pm 0,06) + (1,35 \pm 0,09) \cdot FR_{M.O.} \quad (\text{equação 6})$$

$$R^2 = 0,99509; SD = 0,07088; N = 4; P = 0,00491$$

Tal observação é condizente com o fato de que por ser a caulinita um mineral de baixo PCZ ocorre a predominância de cargas negativas de superfície nos cristais desta nas condições de pH obtidas da incubação em questão (6,7–7,0), tornando desfavorável a adsorção aniônica. O extrator ácido demonstra-se, desta forma, efetivo na solubilização de todo o fósforo, existente nas formas PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} e, majoritariamente, $H_2PO_4^-$ e mesmo em formas orgânicas, passível de ser previamente disponibilizado pela fonte (M.O.).

Diferentemente do que se observa na figura 5, a figura 6 exhibe claramente a potencial capacidade de adsorção aniônica do componente FeO frente ao fósforo desorvido pela matéria orgânica durante todo o tempo de incubação avaliado.

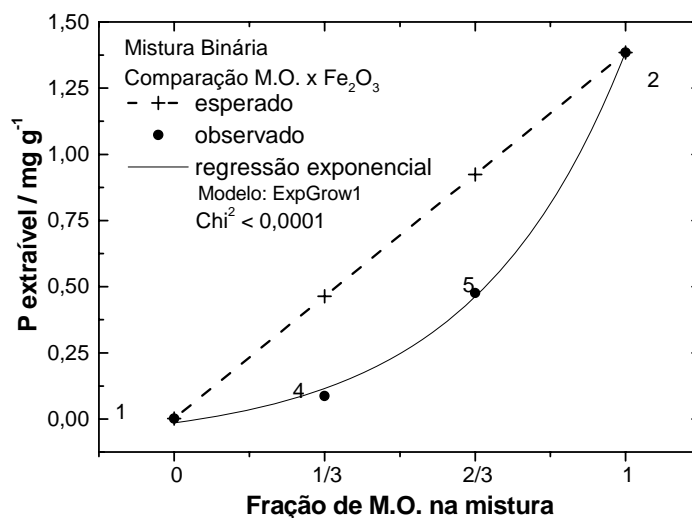


Figura 6: Comparações entre os valores de fósforo extraível esperado e observado após 60 dias de incubação para misturas binárias de M.O. e FeO. Os valores teóricos são assumidos como médias ponderadas considerando as frações de participação de cada componente.

Observou-se que para os valores de fósforo extraível em misturas binárias de M.O. e FeO, em 60 dias de incubação, a regressão que melhor se ajustou aos dados foi a exponencial, equação 8, com um R^2 próximo a 1, limitando-se, porém, a não observância de significado físico para seus parâmetros.

A diferença entre os valores esperado e observado (de acordo com as respectivas regressões, expostas nas equações 7 e 8), ao longo de toda faixa de frações de M.O. nas misturas binárias com FeO, revela diretamente a evolução da quantidade de P que permanece adsorvida por quantidade de amostra, em mg g^{-1} , dada pela equação 9. A diferença entre os valores obtidos para P_{ext} , segundo estas equações, a partir de um mesmo valor de fração de M.O. participante na mistura ($FR_{M.O.}$) pode ser visualizada na figura 7.

Equação relativa à regressão linear para os valores de fósforo extraível esperados em misturas binárias de M.O. e FeO:

$$P_{ext_{60d\text{ esperado}}} = 0,00221 + 1,38228 \cdot FR_{M.O.} \quad (\text{equação 7})$$

Equação relativa à regressão exponencial para os valores de fósforo extraível observados em misturas binárias de M.O. e FeO, em 60 dias de incubação:

$$P_{ext_{60d\text{ observado}}} = -0,09188 + 0,43472 \cdot e^{\left(\frac{FR_{M.O.} - 0,58462}{0,33931}\right)} \quad (\text{equação 8})$$

$$Diferença = Pext_{60d\ esperado} - Pext_{60d\ observado} \quad (\text{equação 9})$$

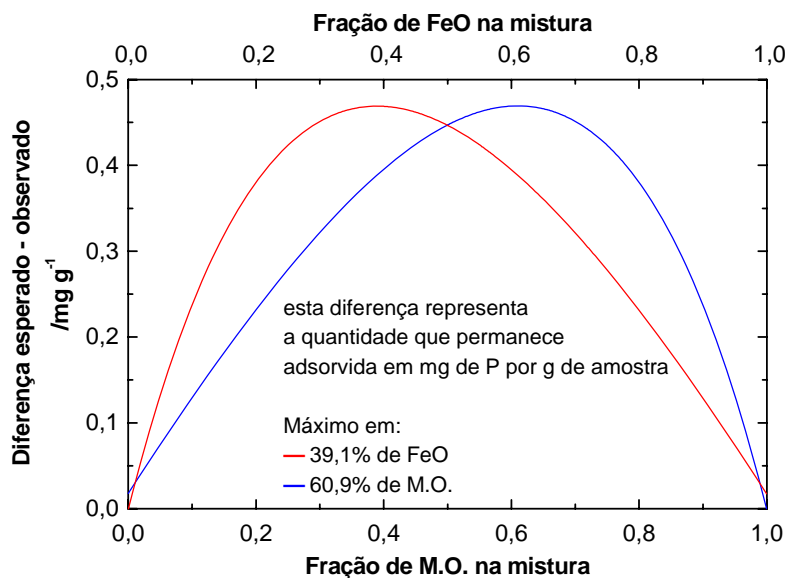


Figura 7: Diferença entre os valores de fósforo extraível esperado e observado após 60 dias de incubação para misturas binárias de M.O. e FeO, de acordo com as regressões obtidas para cada conjunto de dados (esperado e observado).

Para tal, a figura 7 indica que esta diferença torna-se máxima quando as participações de FeO e M.O. na mistura são de aproximadamente 40 e 60 %, respectivamente, sugerindo que até estes valores mesmo estando ocorrendo a diminuição do componente que atua como principal adsorvente (FeO) a adsorção de fosfatos provenientes de M.O. incubada ainda encontra-se em expansão, pois a quantidade que permanece retida mesmo após o procedimento de extração por meio de HCl/H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ aumenta. Esta retenção pode indicar desenvolvimento de adsorção específica de fosfatos na superfície dos óxidos com o avanço do tempo de incubação.

Após 60 % de M.O. (40 % de FeO) está havendo saturação das superfícies dos óxidos por fosfato e avanço da capacidade inibidora da matéria orgânica, devido às altas concentrações presentes de um ou outro ou ambos.

A existência de adsorção aniônica específica em óxidos de ferro é principalmente devido ao caráter das ligações ≡Fe-OH de hidroxilas de coordenação simples, localizadas nas superfícies de faces (100) e (010), sobretudo de goethita, onde ocorre a troca de ligantes por oxianions mantendo a mesma coordenação de oxigênios nos átomos de ferro estruturais (HINGSTON et al., 1968; citados por GAO e MUCCI, 2001). Embora possa ser observada nas bordas quebradas de caulinita, as quais contém

grupos $\equiv\text{Al}-(\text{OH})_2$ adequados a este tipo de adsorção aniônica, os efeitos imobilizadores de fosfato decorrentes deste processo não foram observados.

Uma análise que também pode ser feita é da inferior capacidade da caulinita em relação aos óxidos de reter quimicamente o fosfato disponibilizado por M.O. nestes sistemas, levando-se em consideração que a capacidade das substâncias húmicas previamente adsorvidas, existentes nestes meios, de inibir a adsorção de fosfato é maior para superfícies cristalinas onde menor contribuição de troca de ligantes é esperada, concordando com HUR e SCHLAUTMAN, 2004. Superfícies onde a adsorção tem um maior componente de troca de ligantes, como o caso de óxidos de ferro em relação à caulinita, teriam, desta forma, maior capacidade de reter fosfato num meio repleto de substâncias húmicas e ânions orgânicos competidores, mesmo após um longo período de incubação.

Conclui-se, também, que os íons fosfato porventura adsorvidos nas superfícies de caulinita, antes do procedimento de extração ser executado, estariam sob a ação de interações fracas com tais superfícies, passíveis de serem facilmente rompidas pela ação de extratores ácidos, diferentemente da adsorção por ligação coordenada.

Contudo, não se pode associar a eventual facilidade de remoção de fosfatos adsorvidos na caulinita à inexistência de regiões amorfas mais internas neste mineral, onde ácidos húmicos estariam impedidos estéricamente de competir pelos sítios de adsorção, conforme salientado por APPELT et al., 1975. Isto é correto de acordo com os modelos de adsorção expostos por MULJADI et al., 1966a, seção 2.2.2., observando-se que as ligações eletrovalentes formadas pelos íons fosfato adsorvidos não seriam suficientemente fortes para impedir sua solubilização por protonação em um meio relativamente ácido, ao contrário das ligações formadas por coordenação de fosfatos na superfície de óxidos de ferro.

4.2. Obtenção das isotermas

Nas tabelas completas localizadas no apêndice estão relacionados os parâmetros das isotermas de Langmuir, a e b , obtidos através das curvas de adsorção para os pontos recém incubados (0 dias) e após 60 dias de incubação de todos os pontos experimentais, e os valores de variação da energia livre de Gibbs para cada experimento de adsorção ($\Delta G_{\text{ads}}/\text{KJ mol}^{-1}$). As isotermas obtidas correlacionam as quantidades de fósforo adsorvido por unidade de massa de adsorvente, em mg g^{-1} , e as concentrações de fósforo na solução de equilíbrio, em mg L^{-1} . As quantidades de fósforo adicionadas

para a obtenção das isotermas vêm acrescidas do montante de fósforo extraível esperado por unidade de massa da mistura sob estudo, incorporando a totalidade de fósforo nas suspensões obtidas com os ensaios de adsorção.

Para proceder a uma melhor análise dos sistemas sob estudo com relação ao fenômeno de adsorção de fosfato, antes do desenvolvimento da análise estatística e estimativa de modelos matemáticos, primeiramente foram discutidos e comparados os parâmetros obtidos através da análise das curvas de adsorção para os componentes puros e para as misturas binárias, em ambos os tempos de incubação. Tais considerações são detalhadas nas seções a seguir.

4.2.1. Componentes puros

A figura 8 a seguir exibe as curvas de adsorção em camada única para cada uma das repetições dos pontos experimentais contendo apenas os componentes puros FeO (1), M.O. (2) e CAUL (3), recém incubados e após 60 dias de incubação. A tabela 9 exibe os parâmetros obtidos de tais isotermas. Pode-se observar através da análise das curvas a seguir que em ordem decrescente das capacidades máximas de adsorção situam-se o componente FeO, seguido de M.O. e CAUL. Em ambos os tempos de incubação nota-se que a capacidade máxima de adsorção pelo componente M.O. revela-se superior a CAUL, sendo que essa diferença diminui com o tempo devido a um considerável decréscimo nos valores de b para M.O.

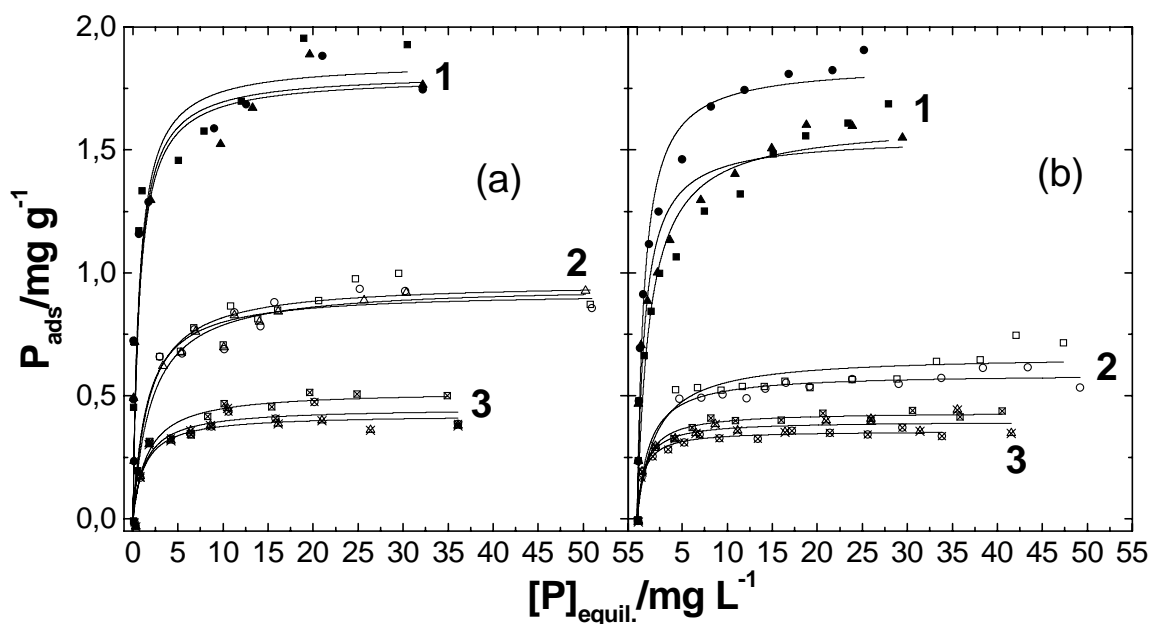


Figura 8: Agrupamentos das curvas de adsorção relativas aos pontos puros FeO (1), M.O. (2) e CAUL (3), em repetições, nos pontos recém incubados (a) e após 60 dias de incubação (b).

Tabela 9 – Parâmetros das isotermas de adsorção de fósforo obtidos nos pontos recém incubados e após 60 dias de incubação dos componentes puros, em repetições.

Mistura	t inc. /dias	Coeficientes das isotermas				qui ²	ΔG_{ads} /KJ mol ⁻¹
		<i>b</i> /mg g ⁻¹	desvio	<i>a</i> /L mg ⁻¹	desvio		
1A	0	1,859	0,162	1,436	0,570	0,088	-0,897
	60	1,614	0,078	0,722	0,172	0,018	0,807
1B	0	1,813	0,186	1,439	0,720	0,106	-0,903
	60	1,851	0,061	1,283	0,210	0,015	-0,617
1C	0	1,800	0,163	1,362	0,574	0,082	-0,765
	60	1,554	0,064	1,212	0,273	0,017	-0,477
2A	0	0,962	0,041	0,569	0,165	0,004	1,398
	60	0,590	0,015	0,747	0,210	0,001	0,723
2B	0	0,922	0,040	0,652	0,202	0,004	1,060
	60	0,664	0,033	0,510	0,207	0,004	1,671
2C	0	0,950	0,028	0,487	0,086	0,002	1,785
	60 ^(a)	–	–	–	–	–	–
3A	0	0,520	0,025	0,622	0,169	0,002	1,177
	60	0,435	0,008	1,057	0,152	0,001	-0,137
3B	0	0,451	0,027	0,739	0,234	0,002	0,750
	60	0,358	0,008	1,420	0,259	0,001	-0,869
3C	0	0,424	0,029	0,785	0,297	0,003	0,600
	60	0,397	0,015	1,236	0,362	0,001	-0,524

A, B e C são repetições. ^(a) Houve problema na realização do experimento.

A baixa capacidade adsortiva para ânions inerente à caulinita é bem compreendida conforme analisado anteriormente na seção 2.2.2., entretanto um valor superior de *b* para a matéria orgânica frente ao mesmo tipo de ânion não revela-se tão coerente com o suposto em teoria. Pode-se, contudo, supor que a maioria do fósforo que permanece retido na M.O., contabilizando também aquele que pôde ser extraído por HCl/H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, esteja afixado na estrutura desta por meio de fosfatos orgânicos e que, com o decorrer do tempo, a mineralização da M.O. promova o aumento da quantidade de fosfatos minerais solúveis, reduzindo o seu máximo de adsorção. Dentro do intervalo de tempo estudado esta redução foi de 33,6% no valor médio de *b*.

Ressalta-se ainda que ao se descontar em cada ponto das isotermas desenvolvidas, para o componente M.O., a quantidade de fósforo extraível por massa de

amostra do montante de fósforo adicionado passa-se a obter valores negativos para fósforo adsorvido, o que leva a concluir que nenhum fósforo adicional vem sendo adsorvido pela M.O. e que mesmo em quantidades elevadas de P na solução de equilíbrio o processo de dessorção é necessariamente preferencial.

Como esperado, em ambos os tempos de incubação observou-se uma superior capacidade máxima de adsorção para FeO quando comparado aos outros componentes puros; todavia, revela-se um decréscimo da ordem de 8,3% no valor médio de b quando o tempo de incubação avança para 60 dias. Este decréscimo pode ser associado a um aumento no grau de polimerização e cristalização e conseqüentemente no tamanho dos cristais de óxidos de ferro, o que reduz a superfície específica e, assim, o número de sítios para adsorção. Constatações semelhantes foram visualizadas por GERKE, 1993, que investigou a evolução da adsorção de fósforo com o tempo em óxidos de ferro com baixo grau de cristalinidade.

Para o componente puro CAUL, observa-se um decréscimo da ordem de 14,7 % no valor médio de b com o tempo de incubação. Tal decréscimo pode ser resultante da associação entre cristais de caulinita através da interação entre bordas quebradas e outras faces, o que levaria à redução na capacidade máxima de adsorção de P dos cristais. Tal suposição é descrita por SCHOFIELD e SAMSON, 1953 (citados por MULJADI et al., 1966a), indicando que a geração de cargas positivas nas bordas seria fator determinante no mecanismo de floculação de borda à face.

Conforme previsto, a espontaneidade para a adsorção no componente FeO foi observada, validada pelos valores médios de ΔG_{ads} obtidos em ambos os tempos de incubação ($-0,855$ e $-0,096$ KJ mol⁻¹, respectivamente). Ressalva-se que a grande diferença entre as médias pode ser fruto de erro desenvolvido no ponto 1A em 60 dias – excetuando-se este ponto a média é corrigida para $-0,547$ KJ mol⁻¹. De maneira similar, a previsão para a não-espontaneidade para adsorção aniônica no componente M.O. foi conservada, verificando-se, além do exposto anteriormente em relação ao fósforo extraível, nos valores de ΔG_{ads} positivos obtidos uma visível tendência à dessorção.

4.2.2. Misturas binárias

4.2.2.1. FeO e M.O.

A figura 9 a seguir exibe as curvas de adsorção em camada única para cada uma das repetições dos pontos experimentais contendo misturas dos componentes FeO e M.O., recém incubadas e após 60 dias de incubação. Misturas com composição FeO:M.O. de 2:1 estão codificadas com o número 4 e de 1:2 com o número 5, da mesma forma como ocorre no planejamento experimental. A tabela 10 exibe os parâmetros obtidos de tais isotermas.

Observa-se que com o avanço do tempo ocorre uma clara redução nas capacidades máximas de adsorção para ambas as misturas binárias de FeO e M.O..

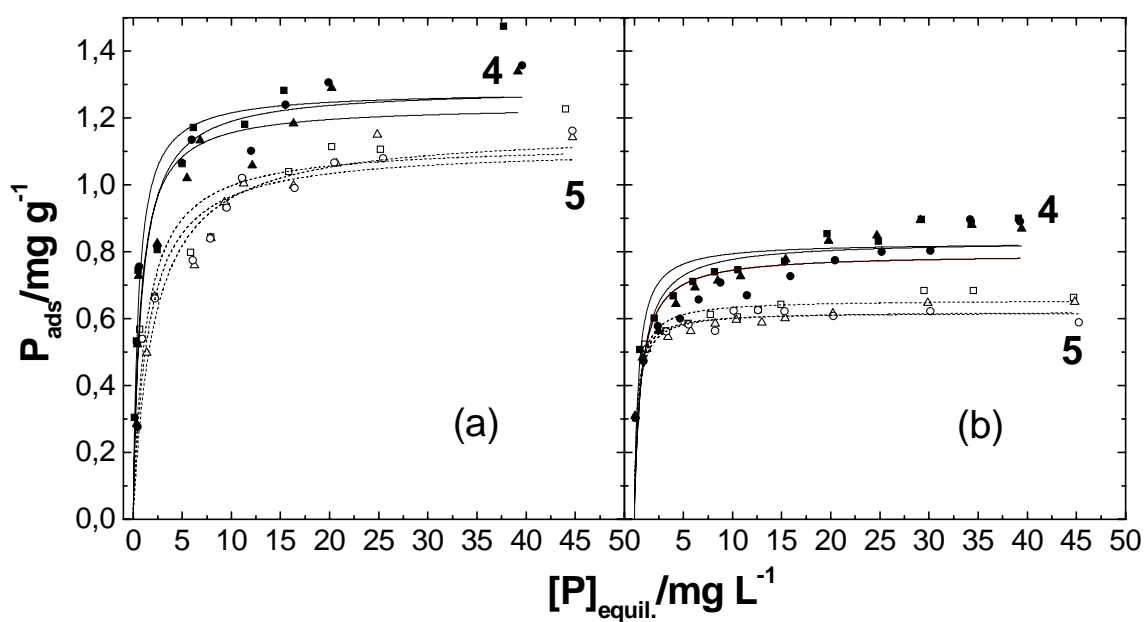


Figura 9: Agrupamentos das curvas de adsorção relativas às misturas binárias de FeO e M.O., em repetições, recém incubadas (a) e após 60 dias de incubação (b).

Tabela 10 – Parâmetros das isotermas de adsorção de fósforo obtidos nos pontos recém incubados e após 60 dias de incubação das misturas binárias de FeO e M.O., em repetições.

Mistura	t inc. /dias	Coeficientes das isotermas				qui ²	ΔG_{ads} /KJ mol ⁻¹
		b/mg g ⁻¹	desvio	a/L mg ⁻¹	desvio		
4A	0	1,280	0,072	1,871	0,581	0,019	-1,552
	60	0,827	0,025	2,380	0,641	0,005	-2,149
4B	0	1,289	0,069	1,200	0,332	0,017	-0,452
	60	0,793	0,033	1,542	0,553	0,007	-1,073
4C	0	1,238	0,057	1,408	0,352	0,013	-0,849
	60	0,832	0,036	1,407	0,509	0,008	-0,846
5A	0	1,123	0,059	0,795	0,270	0,011	0,569
	60	0,656	0,012	2,773	0,680	0,001	-2,528
5B	0	1,164	0,043	0,474	0,088	0,004	1,851
	60	0,622	0,010	2,885	0,671	0,001	-2,627
5C	0	1,112	0,045	0,663	0,158	0,006	1,019
	60	0,618	0,009	3,513	0,821	0,001	-3,114

A, B e C são repetições

Entretanto, ao se avaliar as médias das capacidades máximas de adsorção nos pontos recém incubados percebe-se que aquela para a mistura 4 representa 69,6 % daquela observada para o componente FeO puro. Supondo-se que neste momento praticamente não exista interação de superfície significativa entre a matéria orgânica e os óxidos de ferro recém incubados, pode-se inferir que a adsorção máxima vem a ser praticamente função da fração de FeO nesta mistura, a qual conta com 66,6 % de FeO.

Pode-se supor que a capacidade adsorptiva da matéria orgânica atuando individualmente, de maneira semelhante à observada para o componente M.O. puro, não tem expressividade devido ao fato de que a afinidade muito maior dos óxidos de ferro por fosfatos, quando comparada à matéria orgânica, pode levar a uma realocação destes que estariam primeiramente sorvidos na M.O. Devido a esta superior afinidade e à fração suficientemente maior deste componente na mistura, a remoção de fosfatos do meio é efetiva a tal ponto que, para restabelecer o equilíbrio entre as concentrações de fosfato presentes no seio da solução e nas superfícies existentes na M.O., contendo P previamente, seria necessária a ocorrência de dessorção nestas últimas. O processo de dessorção seria progressivo a um ponto em que as concentrações de fosfatos, orgânicos e inorgânicos, na solução de equilíbrio e na superfície da M.O. tornam-se praticamente

iguais. Sendo assim, o efeito adsorptivo da M.O. pode ser considerado nulo. Estas considerações estão de acordo com a baixa capacidade adsorptiva da M.O. em relação ao P, conforme discutido nas seções 2.3., 2.4. e 4.2.1..

Pode-se considerar a ocorrência de adsorção de fosfatos orgânicos (n-alkilfosfatos e fosfolípidos, por exemplo) na superfície dos óxidos com predominância de hidroxilas de coordenação simples levando à formação de ligações e interações dos tipos $\equiv\text{Fe}-\text{O}-(\text{H}_x\text{PO}_3^{(3-x-y)-})-(\text{R})_y$, e $\equiv\text{Fe}(\text{OH})_z^{(z-1)+} \dots (\text{H}_x\text{PO}_4)^{(3-x-y)-}-(\text{R})_y$ onde R é um radical orgânico, por exemplo, envolvendo pontes FeO-P-M.O.. Isto justificaria a inibição da readsorção de fosfatos provenientes da M.O. sem prejuízo da capacidade adsorptiva dos óxidos, concordando com modelos para a interação entre fosfatos orgânicos e óxidos de ferro expostos por alguns pesquisadores (VAN DER MEEREN et al., 1989; PAPIRER et. al., 1997; KRELLER et. al., 2003).

Ligeiras diferenças podem ser observadas para a mistura 5, onde o máximo de adsorção tem um valor bastante próximo a média ponderada dos resultados obtidos para os componentes FeO e M.O. puros. Como há uma redução de 1/3 na participação do componente FeO na mistura, pode-se sugerir que nem todo fósforo proveniente da matéria orgânica foi realocado para adsorção na superfície dos óxidos ou para balancear a concentração da solução de equilíbrio, e que o fósforo desta forma restante permanece retido na estrutura da primeira, incorrendo numa adsorção máxima resultante da média das participações dos componentes.

Já para 60 dias de incubação a redução expressiva nas adsorções máximas de ambas as misturas binárias pode ser interpretada como resultado de um antagonismo emergente entre os óxidos de ferro e a matéria orgânica. Ao se considerar para esta última a elevação do grau de decomposição, humificação e mineralização com o decorrer do tempo, assim como foi feito para o componente M.O. puro, poderão ser computados como significantes efeitos como o do aumento expressivo das quantidades de substâncias húmicas e ácidos orgânicos nas misturas e da cinética das interações entre estas e a superfície dos óxidos, apoiado pelos trabalhos de SIBANDA e YOUNG, 1986; FONTES et al., 1992; KASTELAN-MACAN e PETROVIC, 2000; KRELLER et al., 2002, por exemplo, não descartando a possibilidade de moléculas orgânicas maiores presentes (derivadas de lignina e celulose) atuarem tanto como barreiras físicas e eletrostáticas, as quais levam a um considerável bloqueio de sítios de adsorção, como observado por XIE et al. ,1993.

Indo num sentido contrário à verificação de GERKE, 1993, que observou aumento na adsorção máxima de fósforo por óxidos de ferro, com extremamente baixo grau de cristalinidade, com a adição de grandes quantidades de substâncias húmicas (Fe/S.H. ~ 1:1 m/m), pode-se supor que a diferença nestas constatações reside na diferença entre os graus de polimerização e cristalinidade dos óxidos estudados.

No experimento citado o baixo grau de polimerização dos óxidos favorece claramente a formação de complexos entre as formas mono e poliméricas de cadeia curta de óxidos de ferro com ligantes carboxílicos e fenólicos de substâncias húmicas, não sendo capazes, entretanto, de ocupar todos os sítios ligantes de Fe, favorecendo a exibição de maior número de hidroxilas simples. Assim, o número total de sítios para ligação de fósforo é indiretamente aumentado devido à inibição, promovida pela M.O., da polimerização dos cristais de FeO. O mesmo não acontece neste experimento, em que os cristais de FeO já se encontram bastante organizados; sendo assim, os ácidos húmicos existentes atuam preferencialmente como bloqueadores dos sítios de adsorção na superfície oxidada.

Ainda remetendo à cinética, pode-se levar em consideração que o avanço do tempo de incubação pode levar à adsorção específica do fósforo, originário da matéria orgânica, pelos óxidos na forma de complexos mono e bi dentados, sendo este último altamente estável e que neste caso também há uma redução de sítios de adsorção pela formação de maior número de ligações químicas entre o adsorvente oxidado e os fosfatos (COLOMBO et al., 1993; LI e STANFORTH, 2000). Considerando ainda o desenvolvimento desta adsorção específica com o tempo, no caso destas misturas binárias verifica-se um aumento nos coeficientes relacionados à energia de adsorção, a , e diminuição nos valores de b , corroborando o suposto acima.

4.2.2.2. M.O. e CAUL

A figura 10 a seguir exhibe as curvas de adsorção em camada única para cada uma das repetições dos pontos experimentais contendo misturas dos componentes M.O. e CAUL, recém incubadas e 60 dias após a incubação. A tabela 11 mostra as capacidades máximas de adsorção em camada única para cada uma das repetições dos pontos experimentais contendo misturas dos componentes M.O. e CAUL, recém incubadas e em 60 dias de incubação. Misturas com composição M.O.:CAUL de 2:1 estão codificadas com o número 6 e de 1:2 com o número 7, da mesma forma como ocorre no planejamento experimental. Observa-se que não estão incluídos nesta tabela

nem os valores de a nem de ΔG_{ads} como feito nas tabelas anteriores. O motivo disto foi a impossibilidade, devido aos dados obtidos, de ajustar isotermas aos pontos experimentais para tais misturas no tempo de 60 dias. Entretanto, verificou-se que os valores para quantidade de P adsorvido, em mg g^{-1} , em cada ponto dos experimentos de adsorção 6 e 7 em 60 dias oscilaram em torno das médias exibidas na tabela, com desvios inferiores a 0,05. Sendo assim assumiu-se que para tais pontos experimentais os valores de P adsorvido obtidos já estariam em torno da capacidade máxima de adsorção, $b/\text{mg g}^{-1}$, mesmo nos pontos das isotermas sem a adição de fosfato à solução de equilíbrio.

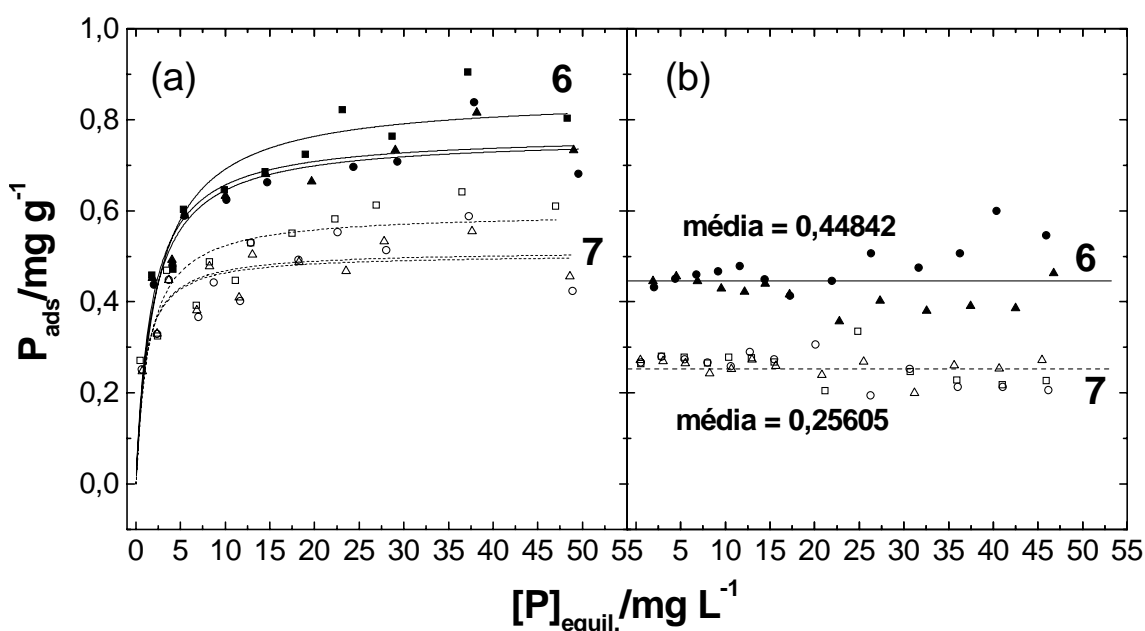


Figura 10: Agrupamentos das curvas de adsorção relativas às misturas binárias de M.O. e CAUL, em repetições, recém incubadas (a) e após 60 dias de incubação (b).

Tabela 11 – Capacidades máximas de adsorção relativas às misturas binárias de M.O. e CAUL, em repetições, recém incubadas e após 60 dias de incubação.

	$b/\text{mg g}^{-1}$			$b/\text{mg g}^{-1}$	
	0 dias	60 dias		0 dias	60 dias
6A	0,853	–	7A	0,597	0,259 ^(a)
6B	0,762	0,479 ^(a)	7B	0,512	0,253 ^(a)
6C	0,769	0,417 ^(a)	7C	0,505	0,255 ^(a)
Média	0,795	0,448	média	0,538	0,256

^(a) Valores obtidos por médias ponderadas da quantidade de fósforo adsorvido em cada ponto das isotermas.

Assim como nas misturas de FeO e M.O., observa-se uma clara redução nas adsorções máximas com a evolução do tempo de incubação. Para as misturas recém incubadas é visível uma tendência à combinação linear das capacidades máximas de adsorção das frações de participação dos componentes puros (capacidades máximas de adsorção teóricas obtidas por combinação linear – ponto 6: $0,785 \text{ mg g}^{-1}$; ponto 7: $0,625 \text{ mg g}^{-1}$), sendo que nas misturas onde o componente majoritário é CAUL houve uma ligeira redução nos valores de b em relação ao esperado para um sistema isento de interações binárias. Levando-se em consideração a inferior afinidade da caulinita por fosfatos em comparação com os óxidos de ferro, pode-se dizer que os efeitos observados nestas misturas recém incubadas tem fundamentação similar àquele observado para o ponto experimental 5, também recém incubado (seção 4.2.2.1.).

A redução nos valores de b com o tempo de incubação não acompanha as mudanças nos valores deste parâmetro para os componentes puros, simultaneamente, em 60 dias, podendo ser entendido como aumento de interações antagônicas entre as superfícies de caulinita e matéria orgânica. Com a continuidade da incubação, os sítios positivos na superfície do mineral existentes no pH dos experimentos de adsorção, acima do PCZ da caulinita, passariam a ser mais intensamente disputados por moléculas orgânicas negativamente carregadas provenientes da M.O., levando ao bloqueio de certa quantidade destes sítios de adsorção de fósforo, reduzindo a adsorção máxima. Este efeito revela-se semelhante ao correspondente observado para misturas de FeO e M.O., no mesmo período de incubação.

Com relação à energética de adsorção, verifica-se que, para estas misturas recém incubadas existe uma maior aproximação da espontaneidade naquelas em que o componente majoritário é CAUL. Tal observação é suportada pela existência efetiva de adsorção aniônica, mesmo em um mineral com baixo PCZ como a caulinita, em condições de superioridade de cargas negativas de superfície. O mesmo não vale para a M.O., pois, como discutido anteriormente, o fósforo retido na matéria orgânica é proveniente de outros processos que não os de sorção. Tais observações são válidas e concordantes com o ocorrido para misturas de FeO e M.O..

4.2.2.3. CAUL e FeO

A figura 11 a seguir mostra as curvas de adsorção em camada única para cada uma das repetições dos pontos experimentais contendo misturas dos componentes CAUL e FeO, recém incubadas e em 60 dias de incubação. Misturas com composição

CAUL:FeO de 2:1 estão codificadas com o número 8 e de 1:2 com o número 9, da mesma forma como ocorre no planejamento experimental. A tabela 12 exhibe os parâmetros obtidos de tais isotermas. Através de uma verificação mais atenta dos valores de b das misturas de CAUL e FeO constata-se que são combinações lineares dos máximos de adsorção dos respectivos componentes puros, respeitando suas respectivas frações de participação em ambos os pontos experimentais 8 e 9, revelando ausência de interação entre os componentes.

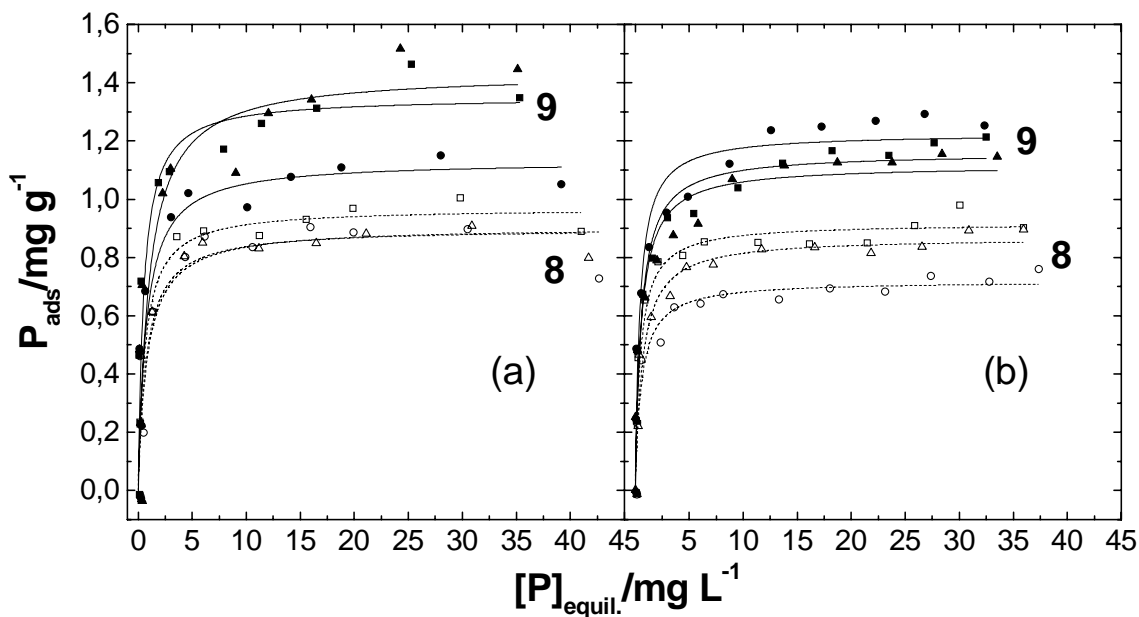


Figura 11: Agrupamentos das curvas de adsorção relativas às misturas binárias de CAUL e FeO, em repetições, recém incubadas (a) e após 60 dias de incubação (b).

Tabela 12 – Parâmetros das isotermas de adsorção de fósforo obtidos em pontos recém incubados e após 60 dias de incubação para misturas binárias de CAUL e FeO, em repetições.

Mistura	t inc. /dias	Coeficientes das isotermas				qui ²	ΔG_{ads} /KJ mol ⁻¹
		<i>b</i> /mg g ⁻¹	desvio	<i>a</i> /L mg ⁻¹	desvio		
8A	0	0,970	0,053	1,593	0,552	0,013	-1,154
	60	0,917	0,036	2,088	0,526	0,008	-1,824
8B	0	0,905	0,070	1,204	0,538	0,021	-0,460
	60	0,719	0,028	1,762	0,502	0,005	-1,405
8C	0	0,900	0,062	1,344	0,540	0,017	-0,733
	60	0,868	0,032	1,513	0,371	0,006	-1,026
9A	0	1,350	0,085	1,978	0,726	0,033	-1,691
	60	1,159	0,041	1,833	0,414	0,009	-1,502
9B	0	1,434	0,124	1,996	0,446	0,051	-1,713
	60	1,117	0,040	1,852	0,495	0,008	-1,528
9C	0	1,131	0,082	1,342	0,540	0,029	-0,730
	60	1,225	0,050	2,393	0,703	0,014	-2,163

A, B e C são repetições.

Um maior tamanho de partículas para a caulinita em relação aos óxidos de ferro, que reflete na diferença entre suas superfícies específicas (5 a 20 m² g⁻¹ contra 100 a 400 m² g⁻¹), não necessariamente consistiria um obstáculo à emergência de interações específicas de superfície entre as duas classes de minerais, as quais levariam à modificações na capacidade máxima de adsorção, como as interações negativas observadas por IOANNOU e DIMIRKOU, 1997.

Entretanto, mesmo em condições de cimentação e formação de agregados, no decorrer da incubação, contendo partículas argilosas de ambos e em condições de pH que provoquem contraste entre suas cargas líquidas (num pH acima do PCZ da caulinita e abaixo do PCZ dos óxidos, por exemplo), não foi observada interação significativa na redução ou aumento da capacidade máxima de adsorção das misturas.

Desta forma, a solução de equilíbrio sendo capaz de penetrar nos poros existentes na estrutura dos agregados, possibilita que os fosfatos interajam independentemente com a superfície de cada mineral.

O leve decréscimo nos valores de *b* observado com o tempo de incubação pode também ser compreendido como certo aumento no grau de polimerização e cristalização e conseqüentemente no tamanho dos cristais, assim como especulado

anteriormente para os componentes puros, o que comprova que houve reação entre FeO e M.O. no outro experimento.

4.3. Ajuste de modelos e obtenção de superfícies de respostas

A utilização de planejamentos experimentais para misturas permite a verificação dos efeitos das misturas de minerais e matéria orgânica do solo na adsorção de fosfato. O interesse principal é conhecer o comportamento do conjunto de mistura em todo o espaço experimental por meio de modelos matemáticos.

Os conjuntos de respostas foram utilizados para ajustar os modelos polinomiais linear (LN), quadrático (QD) e cúbico especial (CE) de Scheffé, equações 10, 11 e 12, respectivamente, usando o método dos mínimos quadrados de Scheffé (SCHEFFÉ, 1963),

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 \quad (\text{equação 10})$$

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (\text{equação 11})$$

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (\text{equação 12})$$

onde Y é a propriedade analisada em função de X_1 , X_2 e X_3 , as quais representam os componentes FeO, M.O. e CAUL, respectivamente.

Este ajuste foi obtido com o auxílio do aplicativo Statsoft® STATISTICA® (STATSOFT, 2001), que fornece também a tabela de análise de variância de cada resposta, avaliando a qualidade dos ajustes. Os valores do teste F indicam se existem coeficientes significativos ao nível de 95% de confiabilidade no modelo avaliado para a referida propriedade analisada. Nas tabelas exibidas nas seções seguintes, tais modelos também se encontram relacionados ao erro padrão de cada estimativa. Entretanto, a análise de variância não especifica qual ou quais coeficientes são mais importantes.

Para analisar a importância de cada coeficiente foi feito o teste t de STUDENT, onde os coeficientes não significativos ao nível de confiabilidade desejável, para cada propriedade, são apontados.

Para avaliar a importância da inclusão de parâmetros adicionais, visando selecionar o modelo mais adequado para explicar o comportamento das misturas em relação a cada resposta, realizou-se um segundo teste F, o qual compara a redução na soma quadrática residual por unidade de parâmetros adicionados com a própria média quadrática do modelo contendo o maior número de parâmetros.

As seguintes abreviaturas serão utilizadas nas seções a seguir:

SQ = soma quadrática; ef = efeitos;
 MQ = média quadrática; err = erros;
 GL = graus de liberdade; aj = ajuste.

4.3.1. Fósforo extraível

Visando avaliar os efeitos de misturas na disponibilidade do fósforo previamente existente nos sistemas sob estudo, os valores obtidos pela correlação estabelecida com a equação 4 entre os valores de fósforo extraível, tabela 7, e de fósforo previamente existente calculado, tabela 6, em cada ponto experimental, foram utilizados como respostas para o desenvolvimento de modelos segundo a metodologia de Scheffé. Logo, os valores dispostos na tabela 8, resposta %Pext real, foram submetidos ao referido método. A análise de variância para o ajuste de diferentes modelos à resposta %Pext real, conforme a metodologia de Scheffé, encontra-se na tabela 13 a seguir.

Tabela 13 – Análise de variância para o ajuste de diferentes modelos à resposta %Pext real.

modelo	SQef	GLef	MQef	SQerr	GLerr	MQerr	F	p	R ² aj
LN	7443,23	2	3721,62	31465,30	33	953,49	3,90	0,030	0,142
QD	20768,73	1	20768,73	10696,56	32	334,27	62,13 ^(a)	< 0,001	0,699
CE	2938,52	1	2938,52	7758,04	31	250,26	11,74 ^(a)	0,002	0,775
Total do ajuste	38908,53	35	1111,67						

^(a) O acréscimo de parâmetros a partir do modelo imediatamente inferior interfere de forma significativa na representação dos sinais analíticos estimados, segundo o teste F, significativo a um nível de $\alpha = 0,05$.

Através da análise dos dados da tabela 13 observa-se para cada um dos modelos obtidos a existência de pelo menos um coeficiente significativo na descrição da variável %Pext real, segundo o teste F a um nível de confiabilidade de 95 %. Entretanto, a inclusão de um parâmetro com o modelo cúbico especial em relação ao quadrático interfere de forma significativa na representação dos sinais analíticos observados. Logo, torna-se necessário um estudo mais detalhado dos parâmetros estabelecidos pelo modelo cúbico especial. A análise de variância e a estimativa de coeficientes para o modelo cúbico especial encontram-se nas tabelas 14 e 15 a seguir.

Tabela 14 – Análise da variância para o ajuste de modelo cúbico especial aplicado à resposta %Pext real do planejamento do tipo “Simplex-Lattice”.

	SQ	GL	MQ	F	p
Regressão	31150,49	4	7787,62	31,12 ^(a)	< 0,001
Resíduos	7758,04	31	250,26		
Falta de ajuste	5847,92	8	730,99	8,80 ^(a)	< 0,001
Erro puro	1910,12	23	83,05		
Total do ajuste	38908,53	35	1111,67		

^(a) Significativo a $\alpha = 0,05$.

Tabela 15 – Coeficientes do modelo cúbico especial estimado para a resposta %Pext real do planejamento do tipo “Simplex-Lattice”. Os coeficientes não significativos, segundo o teste t a um nível de $\alpha = 0,05$, foram omitidos na tabela.

efeito	coeficiente	desvio	t(31)	p
FeO	86,66	± 7,37	11,759	< 0,001
M.O.	111,96	± 7,37	15,193	< 0,001
CAUL	100,64	± 6,61	15,224	< 0,001
FeO×M.O.	-287,24	± 38,10	7,538	< 0,001
FeO×M.O.×CAUL	-708,48	± 206,75	3,427	0,002

Pela análise das tabelas acima se constata que os valores dos coeficientes do modelo foram estimados com alto grau de significância, isto mostra que estes descrevem o comportamento da referida variável no sistema de mistura estudado com boa precisão.

A avaliação dos coeficientes obtidos possibilita observar que existem efeitos positivos para os componentes puros na disponibilidade de fósforo extraível, ao passo que as interações antagônicas que envolvem dois ou três componentes incluindo os componentes FeO e M.O. levam a um decréscimo no valor desta propriedade do sistema. Concordando com o disposto anteriormente, numa análise prévia dos comportamentos dos componentes puros e das misturas na disponibilidade de fósforo, entende-se que realmente não é significativo o efeito do componente CAUL, quando em mistura, na retenção de fósforo previamente existente. A projeção da superfície de resposta em curvas de nível mostrando estimativas dos valores para a resposta %Pext

real em função dos componentes da mistura, figura 12, ratifica as constatações obtidas pela análise das tabelas anteriores como pode ser visto a seguir.

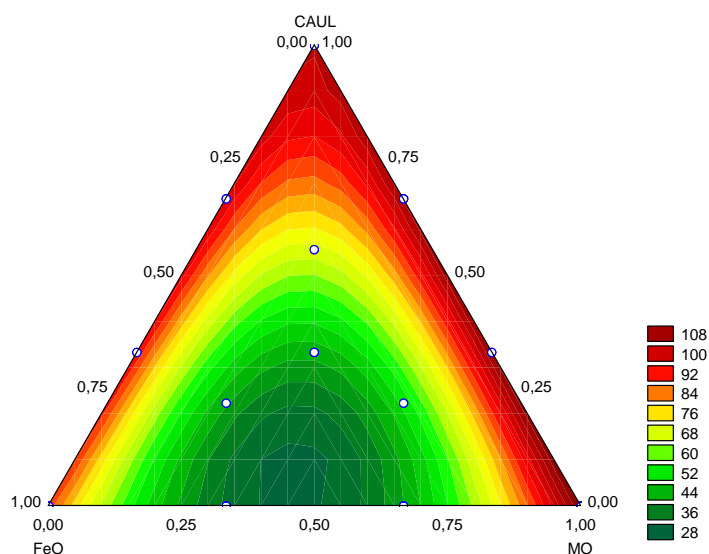


Figura 12: Projeção da superfície de resposta em curvas de nível mostrando estimativas dos valores para a resposta %Pext real em função dos componentes da mistura.

Verifica-se na figura que o aumento na retenção, e conseqüente redução na disponibilidade, de fósforo previamente existente nos sistemas estudados chega próximo a um máximo em misturas binárias de iguais proporções em massa de óxidos de ferro e matéria orgânica (40–50% M.O.), sendo que esta retenção é visivelmente reduzida de maneira progressiva pela inclusão e aumento de caulinita na mistura. Com o aumento de óxidos de ferro na mistura verifica-se uma redução na retenção devido à redução na fração participante de matéria orgânica, origem do fósforo extraível, e conseqüente redução no fósforo disponível. Pelo aumento na matéria orgânica, esta redução na retenção se dá pela conseqüente diminuição do material adsorvente, os óxidos.

Observa-se ainda que apenas cerca de 30% do fósforo extraível encontra-se disponível pela ação do extrator ácido, na região de mínimo indicada na figura.

4.3.2. Parâmetros das isotermas de adsorção

4.3.2.1. Capacidade máxima de adsorção

Os valores para as capacidades máximas de adsorção, $b/\text{mg g}^{-1}$, em cada um dos pontos puros e de misturas, em repetições, também foram submetidos à metodologia de Scheffé para elaboração de modelos explicativos do comportamento em toda a região experimental, similarmente ao realizado na seção 4.3.1.. Os itens a seguir descrevem as análises de variância, estimativas de coeficientes dos modelos e superfícies de respostas, no momento e após 60 dias de incubação

➤ Experimento com misturas recém incubadas

Tabela 16 – Análise de variância para o ajuste de diferentes modelos à resposta b , no experimento recém incubado.

modelo	SQef	GLef	MQef	SQerr	GLerr	MQerr	F	p	R ² aj
LN	4,27	2	2,13	0,30	33	0,009	236,12	< 0,001	0,931
QD	0,16	2	0,08	0,14	31	0,004	17,74 ^(a)	< 0,001	0,966
CE	0,007	1	0,007	0,13	30	0,004	1,61	0,214	0,966
Total do ajuste	4,57	35	0,13						

^(a) O acréscimo de parâmetros a partir do modelo imediatamente inferior interfere de forma significativa na representação dos sinais analíticos observados, segundo o teste F, significativo a um nível de $\alpha = 0,05$.

Através da análise dos dados da tabela 16 pode-se concluir que o acréscimo de parâmetros somente com o modelo quadrático em relação ao linear interfere de forma significativa na representação dos sinais analíticos estimados. Logo, torna-se necessário um estudo mais detalhado dos parâmetros estabelecidos pelo modelo quadrático. A análise de variância e a estimativa de coeficientes para o modelo quadrático encontram-se nas tabelas 17 e 18 a seguir. Observa-se, com os coeficientes estimados, que além dos efeitos de componentes puros apenas se destaca o efeito antagonico de interação entre os componentes FeO e M.O. na capacidade máxima de adsorção de fósforo.

Tabela 17 – Análise da variância para o ajuste de modelo quadrático aplicado à resposta *b* do planejamento do tipo “Simplex-Lattice”.

	SQ	GL	MQ	F	p
Regressão	4,43	4	1,11	246,69 ^(a)	< 0,001
Resíduos	0,14	31	0,004		
Falta de ajuste	0,06	8	0,008	2,34	0,053
Erro puro	0,08	23	0,003		
Total do ajuste	4,57	35	0,13		

^(a) Significativo a $\alpha = 0,05$.

Tabela 18 – Coeficientes do modelo quadrático estimado para a resposta *b* do planejamento do tipo “Simplex-Lattice”. Os coeficientes não significativos, segundo o teste t a um nível de $\alpha = 0,05$, foram omitidos na tabela.

efeito	coeficiente	desvio	t(32)	p
FeO	1,79	± 0,03	54,81	< 0,001
M.O.	0,95	± 0,03	29,17	< 0,001
CAUL	0,42	± 0,03	14,89	< 0,001
FeO×M.O.	-0,86	± 0,16	5,35	< 0,001

Colaborando com o discutido anteriormente, as interações de superfície entre os óxidos de ferro e a matéria orgânica revelam-se significativas na redução da capacidade máxima de adsorção de um sistema incluso na região experimental. Através dos métodos estatísticos utilizados conclui-se também que, a um nível de confiabilidade de 95 % pelo teste t, apenas este efeito de interação entre componentes é significativo no início da incubação, demonstrando que, mesmo as interações mais imediatas entre matéria orgânica e óxidos de ferro com relativo grau de cristalização levam à redução na adsorção aniônica do sistema, concordando neste ponto com verificações realizadas por GERKE, 1993, que verificou que no início da incubação destas misturas o efeito de interação entre os componentes é negativo na adsorção aniônica.

Em relação aos coeficientes estimados para os efeitos dos componentes puros convém salientar a confirmação para a ordem decrescente nos valores de *b* conforme exposto na seção 4.2.1..

➤ **Em 60 dias de incubação**

Tabela 19 – Análise de variância para o ajuste de modelos à resposta *b*, no experimento em 60 dias de incubação.

modelo	SQef	GLef	MQef	SQerr	GLerr	MQerr	F	p	R ² aj
LN	3,46	2	1,73	0,46	22	0,021	82,49	< 0,001	0,872
QD	0,35	2	0,18	0,11	20	0,00551	31,83 ^(a)	< 0,001	0,966
CE	0,000005	1	0,000005	0,11	18	0,0059	0,00082	0,977	0,964
Total do ajuste	3,92	24	0,16						

^(a) O acréscimo de parâmetros a partir do modelo imediatamente inferior interfere de forma significativa na representação dos sinais analíticos estimados, segundo o teste F, significativo a um nível de $\alpha = 0,05$.

De acordo com os dados da tabela pode-se apontar novamente que o acréscimo de parâmetros com o modelo quadrático em relação ao linear interfere de forma significativa na representação dos sinais analíticos estimados. Assim, também deve-se realizar um estudo mais detalhado dos parâmetros estabelecidos pelo modelo quadrático. A análise de variância e a estimativa de coeficientes para o modelo quadrático encontram-se nas tabelas 20 e 21 a seguir. Com o disposto pela tabela 21, visualiza-se que em 60 dias de incubação um novo efeito de interação revela-se significativo, relativo às interações negativas entre caulinita e matéria orgânica, presentes em seus respectivos componentes.

Tabela 20 – Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático aplicado à resposta *b* do planejamento do tipo “Simplex-Lattice”.

	SQ	GL	MQ	F	p
Regressão	3,81	4	0,95	172,76 ^(a)	< 0,001
Resíduos	0,11	20	0,005		
Falta de ajuste	0,01	4	0,004	0,65	0,634
Erro puro	0,09	16	0,006		
Total do ajuste	3,92	24	0,163		

^(a) Significativo a $\alpha = 0,05$.

Tabela 21 – Coeficientes do modelo quadrático estimado para a resposta *b* do planejamento do tipo “Simplex-Lattice”. Os coeficientes não significativos, segundo o teste t a um nível de $\alpha = 0,05$, foram omitidos na tabela.

efeito	coeficiente	desvio	t(20)	p
FeO	1,64	$\pm 0,04$	45,89	< 0,001
M.O.	1,10	$\pm 0,18$	6,15	< 0,001
CAUL	0,39	$\pm 0,04$	11,01	< 0,001
FeO×M.O.	-2,90	$\pm 0,44$	6,61	< 0,001
M.O.×CAUL	-2,09	$\pm 0,35$	5,98	< 0,001

Pode-se sugerir que, devido à existência de um número bem menor de sítios positivos propícios à adsorção aniônica na superfície da caulinita em comparação aos óxidos de ferro, nos pH's tanto de incubação como de obtenção das isoterms, a afinidade dos compostos orgânicos provenientes da M.O. pela primeira manifesta-se bem menos do que quando comparada à segunda, devido à existência de forças de atração eletrostáticas em menor escala, o que faz com que esses efeitos exibam um prazo maior para emergir significativamente. De maneira semelhante, a existência de maior número sítios negativos na superfície da caulinita, em comparação aos óxidos de ferro, colabora para um maior efeito repulsivo em oposição aos compostos orgânicos negativamente carregados.

Em relação ao experimento com misturas recém incubadas percebe-se que com o aumento, em módulo, do valor do coeficiente para a interação negativa existente entre os componentes FeO e M.O. e o aparecimento de interação negativa entre os componentes CAUL e M.O., existe um indicativo que com o tempo de incubação há uma progressiva diminuição na capacidade máxima de adsorção para os sistemas na região experimental, devido ao aumento do número de sítios de adsorção nas superfícies dos minerais bloqueados por ação de compostos orgânicos. Para as interações FeO×M.O. em 60 dias o observado é discordante do exposto por GERKE, 1993, que verificou que com o avanço da incubação o efeito de interação entre estes componentes seria positivo.

➤ Superfícies de resposta

Os modelos matemáticos obtidos e as constatações referentes a estes nos itens acima têm suporte nas seguintes superfícies de resposta, exibidas na figura 13 a seguir. De acordo com a figura, há um progressivo aumento das regiões de mínimo com o tempo de incubação, sendo que este aumento origina-se de regiões compostas principalmente por misturas binárias dos componentes CAUL e M.O., contendo aproximadamente entre 50 e 75% em massa de CAUL. Este avanço tem direção apontada para regiões de misturas binárias de FeO e M.O., colaborando para afirmar que o principal efeito na redução da adsorção máxima é devido a interações de superfície entre os minerais e M.O..

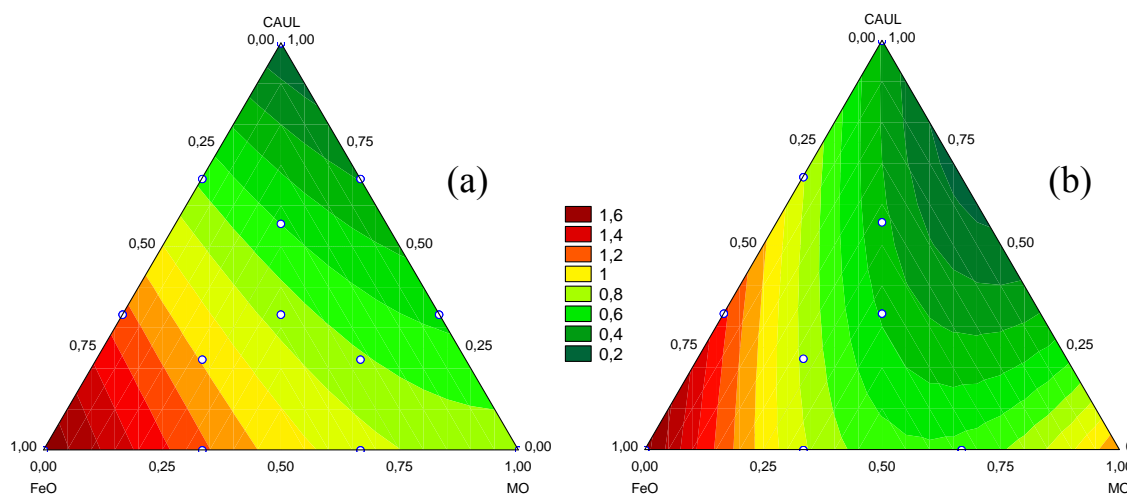


Figura 13: Projeção das superfícies de resposta em curvas de nível mostrando estimativas dos valores para a resposta b em função dos componentes da misturas (a) recém incubadas e (b) após 60 dias de incubação.

Em 60 dias de incubação foi observada região de máximo para a variável b em pontos compostos pelo componente FeO puro, $b \cong 1,6 \text{ mg g}^{-1}$, tendo uma queda neste valor da ordem de 50%, $b \cong 0,8 \text{ mg g}^{-1}$, numa faixa entre misturas binárias de FeO e M.O. e misturas de FeO e CAUL com participação do componente FeO de 60 e 25%, respectivamente. A região de mínimo é constituída principalmente por misturas binárias de CAUL e M.O., $b \cong 0,2 \text{ mg g}^{-1}$, contendo aproximadamente entre 50 e 75% em massa de CAUL.

4.3.2.2. Modificações na capacidade máxima de adsorção com o tempo de incubação

Para avaliar alguns aspectos relativos à eficiência das interações de superfície entre os minerais e a matéria orgânica na redução da adsorção máxima, foram obtidos como possíveis parâmetros também a modificação absoluta da capacidade máxima de adsorção, Δb , e sua correspondente percentual, %Var, equações 13 e 14. Os valores obtidos para tais variáveis estão relacionados na tabela 22 a seguir.

$$\Delta b = b_{\text{recém incubado}} - b_{60 \text{ dias}} \quad (\text{equação 13})$$

$$\%Var = \frac{\Delta b}{b_{\text{recém incubado}}} \times 100 \quad (\text{equação 14})$$

Tabela 22 – Diferenças absolutas e modificações percentuais entre as capacidades máximas de adsorção com a incubação.

Mistura	$\Delta b / \text{mg g}^{-1}$	%Var	Mistura	$\Delta b / \text{mg g}^{-1}$	%Var
1A	-0,245	-13,19	7A	-0,338	-56,57
1B	0,037	2,05	7B	-0,259	-50,52
1C	-0,246	-13,67	7C	-0,250	-49,46
2A	-0,372	-38,67	8A	-0,052	-5,41
2B	-0,258	-28,01	8B	-0,186	-20,51
2C	– ^(a)	– ^(a)	8C	-0,032	-3,50
3A	-0,086	-16,45	9A	-0,191	-14,16
3B	-0,093	-20,55	9B	-0,317	-22,11
3C	-0,027	-6,40	9C	0,094	8,34
4A	-0,453	-35,37	10A	-0,432	-35,13
4B	-0,496	-38,48	10B	-0,417	-35,89
4C	-0,406	-32,76	11A	-0,362	-40,90
5A	-0,467	-41,57	11B	-0,439	-47,11
5B	-0,542	-46,59	12A	-0,305	-39,97
5C	-0,493	-44,36	12B	-0,345	-47,03
6A	– ^(a)	– ^(a)	13A	-0,328	-36,34
6B	-0,283	-37,11	13B	-0,441	-49,24
6C	-0,351	-45,70	13C	-0,444	-49,64

^(a) Falta um ou ambos os valores de b nos pontos recém incubados e/ou em 60 dias necessários ao cálculo de variação.

De posse dos valores de Δb , foram realizados os tratamentos estatísticos para obtenção de superfícies de respostas. Os resultados de tais tratamentos estão dispostos nas tabelas a seguir.

Tabela 23 – Análise de variância para o ajuste de modelos à resposta Δb .

modelo	SQef	GLef	MQef	SQerr	GLerr	MQerr	F	p	R ² aj
LN	0,41	2	0,20	0,50	31	0,02	12,65	< 0,001	0,414
QD	0,28	2	0,14	0,22	29	0,008	18,36 ^(a)	< 0,001	0,724
CE	0,008	1	0,008	0,21	27	0,008	1,06	0,313	0,718
Total do ajuste	0,90	33	0,03						

^(a) O acréscimo de parâmetros a partir do modelo imediatamente inferior interfere de forma significativa na representação dos sinais analíticos estimados, segundo o teste F, significativo a um nível de $\alpha = 0,05$.

Conforme a tabela 23 pode-se apontar que o acréscimo de parâmetros com o modelo quadrático em relação ao linear interfere de forma significativa na representação dos sinais analíticos estimados. Logo, torna-se necessário um estudo mais detalhado dos parâmetros estabelecidos pelo modelo quadrático.

Tabela 24 – Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático aplicado à resposta Δb do planejamento do tipo “Simplex-Lattice”.

	SQ	GL	MQ	F	p
Regressão	0,68	4	0,17	22,60 ^(a)	< 0,001
Resíduos	0,22	29	0,008		
Falta de ajuste	0,03	8	0,003	0,38	0,922
Erro puro	0,19	21	0,009		
Total do ajuste	0,90	33	0,03		

^(a) Significativo a $\alpha = 0,05$.

Tabela 25 – Coeficientes do modelo quadrático estimado para a resposta Δb do planejamento do tipo “Simplex-Lattice”. Os coeficientes não significativos, segundo o teste t a um nível de $\alpha = 0,05$, foram omitidos na tabela.

efeito	coeficiente	desvio	t(29)	p
FeO	-0,16	$\pm 0,04$	4,06	< 0,001
M.O.	-0,29	$\pm 0,06$	5,09	< 0,001
CAUL ^(a)	-0,08	$\pm 0,04$	1,92	0,065
FeO×M.O.	-1,20	$\pm 0,21$	5,67	< 0,001
M.O.×CAUL	-0,62	$\pm 0,21$	2,87	0,008

^(a) Significativo a um nível de $\alpha > 0,065$, segundo o teste t.

Observando a tabela 25 constata-se que todos os efeitos são negativos; logo, a modificação ocorrida com a incubação evidenciou apenas redução na adsorção máxima, em toda região experimental. Percebe-se que os efeitos de redução são bem mais pronunciados para as misturas binárias de que para componentes puros, sendo que os efeitos de misturas significativos identificados são aqueles que envolvem o componente M.O., reafirmando a ação de compostos orgânicos provenientes da M.O. sobre a superfície dos minerais. Dentre os componentes puros, este efeito revelou-se mais negativo para a M.O..

Pela análise dos coeficientes obtidos nota-se também que aqueles que envolvem o componente FeO exibem um valor igual praticamente ao dobro, em módulo, daqueles envolvendo o componente CAUL, sugerindo que a redução no número absoluto de sítios de adsorção nos óxidos de ferro é duas vezes superior com o tempo de incubação, seja puro ou sob ação da matéria orgânica.

Tal fato pode ser indicativo de que devido aos óxidos possuírem um tamanho de partículas inferior e uma relação entre o número de cargas positivas e negativas mais igualitária no pH de incubação o qual situa-se próximo ao PCZ ($\cong 5,40$), em comparação com a caulinita (pH $\cong 4,90$, PCZ $\cong 2,84$), haveria um maior número de configurações adequadas à cimentação das partículas de óxidos, na ausência de compostos orgânicos, promovendo uma redução mais pronunciada da superfície específica e, conseqüentemente, de maior número de sítios para adsorção. Quando em mistura com M.O., o maior número de cargas positivas de superfície para os óxidos de ferro atua antagonicamente, com eficiência superior, com os compostos orgânicos negativamente carregados.

Conforme o exibido pela superfície de resposta a seguir, a redução absoluta na capacidade máxima de adsorção é maximizada nas regiões de misturas binárias de FeO e M.O., na proporção de aproximadamente 1:1 m/m.

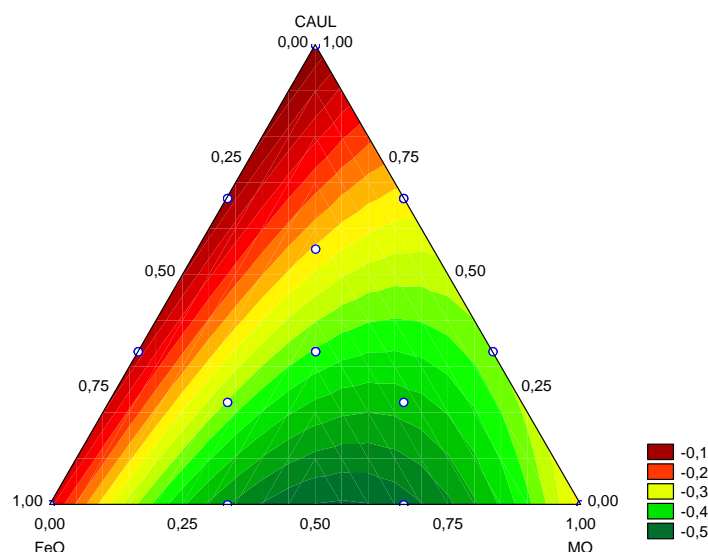


Figura 14: Projeção da superfície de resposta em curvas de nível mostrando estimativas dos valores para a resposta Δb em função dos componentes da mistura.

Entretanto, a relação entre a redução da capacidade máxima de adsorção com a incubação e a adsorção máxima no momento da incubação fornece um indicativo da eficiência na diminuição do número de sítios de adsorção. Os valores para a variável obtida nessa relação, %Var, tabela 22, foram também submetidos aos tratamentos estatísticos para obtenção de superfícies de respostas. Os resultados de tais tratamentos estão dispostos nas tabelas a seguir

Tabela 26 – Análise de variância para o ajuste de modelos à resposta %Var.

modelo	SQef	GLef	MQef	SQerr	GLerr	MQerr	F	p	R ² aj
LN	4279,02	2	2139,51	5540,71	31	178,73	11,97	< 0,001	0,399
QD	3748,42	2	1874,21	1792,29	29	61,80	30,32 ^(a)	< 0,001	0,792
CE	76,90	1	76,90	1715,31	27	63,53	1,21	0,281	0,786
Total do ajuste	9819,74	33	297,57						

^(a) O acréscimo de parâmetros a partir do modelo imediatamente inferior interfere de forma significativa na representação dos sinais analíticos estimados, segundo o teste F, significativo a um nível de $\alpha = 0,05$.

Na tabela 26, novamente pode-se assinalar que o acréscimo de parâmetros com o modelo quadrático em relação ao linear intervem de forma significativa na representação dos sinais analíticos estimados. Logo, torna-se necessário um estudo mais detalhado dos parâmetros estabelecidos pelo modelo quadrático.

Tabela 27 – Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático aplicado à resposta %Var do planejamento do tipo “Simplex-Lattice”.

	SQ	GL	MQ	F	p
Regressão	8027,44	4	2006,86	32,47 ^(a)	0,001
Resíduos	1792,29	29	61,80		
Falta de ajuste	542,93	8	67,87	1,14	0,378
Erro puro	1249,36	21	59,49		
Total do ajuste	9819,74	33	297,57		

^(a)Significativo a $\alpha = 0,05$.

Tabela 28 – Coeficientes do modelo quadrático estimado para a resposta %Var do planejamento do tipo “Simplex-Lattice”. Os coeficientes não significativos, segundo o teste t a um nível de $\alpha = 0,05$, foram omitidos na tabela.

efeito	coeficiente	desvio	t(29)	p
FeO	-7,64	± 3,68	2,08	0,047
M.O.	-28,63	± 5,08	5,64	< 0,001
CAUL	-15,71	± 3,69	4,25	< 0,001
FeO×M.O.	-101,20	± 19,13	5,29	< 0,001
M.O.×CAUL	-123,91	± 19,43	6,38	< 0,001

Analisando os dados da tabela 28, percebe-se que uma menor redução no valor absoluto para a adsorção máxima converte-se, em termos percentuais, num maior valor relativo. Para misturas binárias envolvendo M.O. verifica-se que o efeito da interação entre M.O. e CAUL é apenas ligeiramente superior. Desta forma pode-se afirmar que, embora haja certamente um menor número de sítios positivos na superfície dos cristais de caulinita, numa relação numérica com sítios negativos ainda mais desfavorável à adsorção aniônica (por estar regularmente acima do PCZ), ocorre certa paridade na redução da adsorção de fósforo por competição com compostos orgânicos negativamente carregados, após a incubação, indicando que a existência de sítios negativos na superfície de ambos minerais não exhibe tanta influência na repulsão de

ânions a serem adsorvidos da solução de equilíbrio em comparação com o efeito competitivo de compostos dissolvidos.

Para a ligeira superioridade da redução percentual da adsorção máxima em misturas de M.O. e CAUL pode ser sugerido que um mesmo número de moléculas orgânicas inibe com mais eficiência a aproximação de ânions fosfato aos sítios positivos, em menor quantidade na superfície do mineral. Tais observações encontram-se em concordância com HUR e SCHLAUTMAN, 2004, que ressaltam que fosfato remove mais efetivamente AH adsorvido previamente em sistemas onde maior contribuição de troca de ligantes é esperada, baseado nas diferenças entre os mecanismos de adsorção de fosfato nas superfícies de caulinita (por exemplo, MULJADI et al., 1966a,b) e óxidos de ferro (por exemplo, PARFITT et al., 1975; PARFITT e ATKINSON, 1976) desenvolvidos por vários pesquisadores.

Observa-se ainda que a inibição de sítios por compostos orgânicos na superfície de caulinita é de tal forma eficiente que se pode descartar a significância de ocorrência de superfícies amorfas mais internas onde, devido aos obstáculos estéricos à penetração de moléculas húmicas, estas permaneceriam como sítios adsortivos de fosfato (APPELT et al., 1975).

Conforme o exibido pela superfície de resposta a seguir, a redução percentual na capacidade máxima de adsorção com o tempo de incubação de 60 dias é maximizada nas regiões de misturas binárias de CAUL e M.O. na proporção de aproximadamente 1:1 m/m.

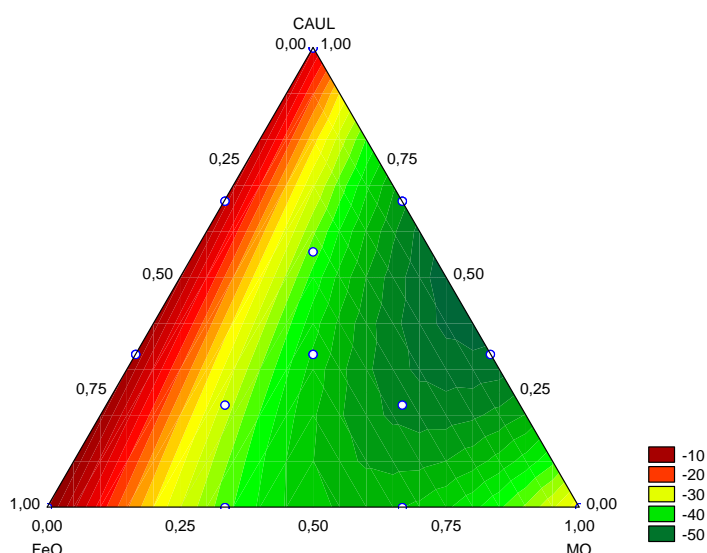


Figura 15: Projeção da superfície de resposta em curvas de nível mostrando estimativas dos valores para a resposta %Var em função dos componentes da mistura.

Esta redução é progressiva em direção às regiões de misturas de FeO e M.O., indicando que, com um avanço ainda maior do tempo de incubação o “envelhecimento” da inibição dos sítios em ambos os minerais pode levar à reduções ainda mais significativas nas capacidades máximas de adsorção de ambos os minerais.

De acordo com substituições na equação gerada pelo modelo quadrático, tabela 28, calcula-se que, no mesmo período, há uma redução da capacidade máxima de adsorção do sistema pelas interações binárias entre matéria orgânica e óxidos de ferro de aproximadamente 32 a 42 %, com frações de participação de FeO variando de 75 a 25 %, respectivamente. Isto indica que numa ampla faixa de variação de teor dos minerais e matéria orgânica nas misturas, a retenção de P pela fração argila dos solos sofre um significativo decréscimo pela ação de compostos orgânicos, levando a uma maior labilidade de P no sistema.

5. CONCLUSÕES

No solo, a disponibilidade de fósforo proveniente de fontes orgânicas é altamente dependente da porcentagem de contribuição da matéria orgânica no sistema, operando como fonte de fósforo ou como fonte de compostos inibidores dos efeitos sortivos atuantes nas superfícies dos argilominerais. Complementarmente, a porcentagem de contribuição de cada um dos minerais também tem efeito significativo. Analisando as frações de participação dos argilominerais (óxidos de ferro e caulinita) e da matéria orgânica como interdependentes na retenção de fósforo previamente existente, através dos resultados obtidos pode-se concluir que:

a) Quanto maior a concentração de matéria orgânica maior a concentração de fósforo a ser disponibilizada à solução de equilíbrio.

b) Quanto aos efeitos sortivos, uma maior fração de matéria orgânica na mistura proporciona uma maior inibição da adsorção de fósforo pelos argilominerais, através de efeitos competitivos proporcionados pelos compostos orgânicos nela presentes.

c) O efeito de retenção do fósforo previamente existente é menos intenso quanto à adsorção por caulinita do que por óxidos de ferro, sendo que este fósforo pode ser considerado plenamente lábil em quaisquer misturas binárias de caulinita e matéria orgânica.

d) Parte do fósforo previamente existente ao ser adsorvido torna-se indisponível pela formação de ligações coordenadas entre fosfato e átomos de ferro, por substituição de hidroxilas simples, na superfície dos óxidos. Já as ligações eletrovalentes formadas com átomos de alumínio, principalmente nas bordas, nas

superfícies da caulinita podem ser rompidas mais facilmente, de forma que o fósforo assim adsorvido pode ser considerado lábil.

e) A capacidade de reter fósforo previamente existente em sistemas compostos por misturas binárias de óxidos de ferro e matéria orgânica avança de 0 a 60% em fração de M.O., tornando-se máxima neste ponto. A partir daí, a saturação dos sítios adsorptivos na superfície dos óxidos, seja por fosfato ou compostos orgânicos inibidores, e redução expressiva na fração de participação deste componente, leva à progressiva redução na capacidade de reter fósforo do sistema como um todo.

A relação entre capacidade máxima de adsorção de P e a composição dos sistemas formados por misturas de óxidos de ferro, caulinita e matéria orgânica sofre influência das interações entre os componentes das misturas. Interações antagônicas foram evidenciadas entre a matéria orgânica e os argilominerais. Através da progressão destas interações com o tempo mais reduzidas se tornam as capacidades máximas de adsorção. Atribuem-se estes efeitos antagônicos à competição de compostos orgânicos provenientes da M.O. por sítios de adsorção de P na superfície dos argilominerais.

Para as interações entre óxidos de ferro e matéria orgânica observa-se que o maior número de sítios superficiais positivamente carregados nos primeiros leva a uma cinética de interação, de natureza eletrostática, mais rápida em comparação com as interações entre caulinita e matéria orgânica, podendo ser evidenciada já desde o início da incubação.

Entretanto, com o avanço da incubação o efeito competidor da M.O. nas superfícies de caulinita torna-se pronunciado e proporciona uma redução percentual na capacidade máxima de adsorção superior àquela observada para os óxidos, embora um número absoluto maior de sítios para adsorção de P nos óxidos continue a ser bloqueado em relação à caulinita. Observando-se que a adsorção máxima de P pelas misturas binárias de matéria orgânica contendo óxidos continua maior que as contendo caulinita, pode-se concluir que ocorre uma menor contribuição de troca de ligantes na superfície de caulinita, o que leva à superior redução percentual com o tempo. Logo, este processo possui uma cinética mais lenta.

Conclui-se também que, dentro do período estudado, não foram evidenciadas interações que modifiquem significativamente as capacidades máximas de adsorção de P de sistemas compostos por misturas binárias de caulinita e óxidos de ferro, em comparação com a região experimental avaliada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: John Wiley, 1967. 747p.
- [2] ADEYOJU, O.; IWUOHA, E. I.; SMYTH, M. R. Kinetic study of the inhibitory effects of methyl isothiocyanate on a peroxidase-modified platinum electrode in non-aqueous media. *Anal. Lett.*, 27(11): 2071, 1994.
- [3] AGYEI, N. M.; STRYDOM, C. A.; POTGIETER, J. H. An investigation of phosphate ion adsorption from aqueous solution by fly ash and slag. *Cement Concrete Res.*, 30: 823-826, 2000.
- [4] APPELT, H.; COLEMAN, N. T.; PRATT, P. F. Interactions between organic compounds, minerals, and ions in volcanic-ash-derived soils: II. Effects of organic compounds on the adsorption of phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 628-630, 1975.
- [5] ARAI, Y.; SPARKS, D. L. ATR-FTIR Spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface. *J. Colloid Interf. Sci.*, 241: 317-326, 2001.
- [6] BAHIA FILHO, A. F. C. *Fósforo em latossolos do estado de Minas Gerais: intensidade, capacidade tampão e quantidade de fósforo, fósforo “disponível” e crescimento vegetal*. Viçosa, MG: UFV, 1974. 79p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1974.
- [7] BAHIA FILHO, A. F. C. *Índice de disponibilidade de fósforo em latossolos do Planalto Central com diferentes características texturais e mineralógicas*. Viçosa, MG: UFV, 1982. 179p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1982.
- [8] BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M.; RESENDE, M.; RIBEIRO, A. C. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do Planalto Central. *R. Bras. Ci. Solo*, 7: 221-226, 1983.
- [9] BAREK, J.; BERKA, A. Redox titrants in non-aqueous media. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 15(2): 163, 1984.

- [10] BARRÓN, V.; HERRUZO, M.; TORRENT, J. Phosphate adsorption by aluminous hematites of different shapes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 647 - 651, 1988.
- [11] BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2ed. Campinas: UNICAMP, 2002. 401p.
- [12] BAR-YOSEF, B.; KAFKAFI, U.; ROSENBERG, R.; SPOSITO, G. Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: I. Effect of time, ionic strength and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52: 1580-1585, 1988.
- [13] BENKE, M. B.; MERMUT, A. R.; SHARIATMADARI, H. Retention of dissolved organic carbon from vinasse by a tropical soil, kaolinite, and Fe-oxides. *Geoderma*, 91: 47-63, 1999.
- [14] BERSIER, P. M.; BERSIER, J. Applied polarography and voltammetry of organic in practical day-to-day analysis. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 16(2): 81, 1985.
- [15] BIGHAM, J. M.; GOLDEN, D. C.; BUOL, S. W.; WEED, S. B.; BOWEN, L. H. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: II. Influence on color, surface area, and phosphate retention. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42: 825-830, 1978.
- [16] BITTENCOURT, V. C.; MONTANHEIRO, M. N. S. Retenção do fósforo (³²P) por óxidos de ferro sintéticos. *CENA*, BC-026, 1975.
- [17] BORGGAARD, O. K.; SZILAS, C.; GIMSING, A. L.; RASMUSSEN, L. H. Estimation of soil phosphate adsorption capacity by means of a pedotransfer function. *Geoderma*, 2003 (no prelo).
- [18] BOX, G. E. P. *Statistic for experimenters: An introduction to design, data analysis and building*. New York, Chichester, 1978. 653p.
- [19] BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *R. Ceres*, 21: 73-85, 1974.
- [20] BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. *Química Nova*, 27(3): 399 - 403, 2004.
- [21] CAMARGO, M. N.; KLAMT, E.; KAUFFMAN, J. H. Classificação de solos usada em levantamentos pedológicos no Brasil. *B. Inf., Soc. Bras. Ci. Solo*, Campinas, 12: 11-33, 1987.
- [22] CARVALHO JÚNIOR, I. A. de. *Influência da mineralogia e da matéria orgânica na agregação, cor e radiometria de solos altamente intemperizados de Minas Gerais*. Viçosa, MG: UFV, 2000. 184p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- [23] CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. Editora da USP, 1ª ed, São Paulo, 1981.

- [24] COLOMBO, C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 58(4): 1261-1269, 1993.
- [25] CORNELL, J. A. Experiments with mixtures: A review. *Technometrics*, 15(3): 437, 1973.
- [26] CORNELL, J. A. *Experiments with mixtures: Designs, models, and analysis of mixture data*. John Wiley & Sons., 1990.
- [27] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses*. New York: VHC, 1996. 573p. il.
- [28] CUNHA, R. C.; CAMARGO, O. A.; KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em oxissolos, alfissolos e ultissolos. *Revista Brasileira Ciência do Solo*, Campinas, 18: 15-20, 1994.
- [29] DALTON, J. D.; RUSSELL, G. C.; SIELING, D. H. Effect of organic matter on phosphate availability. *Soil Sci.*, 73: 173-181, 1952.
- [30] EIRAS, S. P.; ZAMORA, P. G. P.; REIS E. L. Estudo do efeito de misturas de solventes na determinação espectrofotométrica por absorção atômica. *Quim. Nova*, 17(5): 369, 1994.
- [31] EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro: 1997. 212p.
- [32] EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Rio de Janeiro: SPI, 1999. 412p.
- [33] FAÇANHA, A. R.; FAÇANHA, A. L. O.; OLIVARES, F. L.; GURIDI, F.; SANTOS, G. A.; VELLOSO, A. C. X.; RUMJANEK, V. M.; BRASIL, F.; SCHRIPSEMA, J.; BRAZ-FILHO, R.; OLIVEIRA, M. A.; CANELLAS, L. P. Bioatividade de ácidos húmicos: efeitos sobre o desenvolvimento radicular e sobre a bomba de prótons da membrana plasmática. *Pesq. Agropec. Bras.*, 37(9): 1301-1310, 2002.
- [34] FONTES, M. P. F. *Composição do solo*. UFV – DPS. Apostila. 1997.
- [35] FONTES, M. P. F. *Iron oxides mineralogy in some Brazilian Oxisols*. Ph.D. Thesis, Department of Soil science, North Carolina State University, Raleigh, NC, 1988. 175p.
- [36] FONTES, M. P. F. *Troca iônica*. UFV – DPS. Apostila. 1990.
- [37] FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agricola*, 58(3): 627-646, 2001.

- [38] FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55: 1143-1149, 1991.
- [39] 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.
- [40] FONTES, M. P. F.; WEED, S. B.; BOWEN, L. H. Association of microcrystalline goethite and humic acid in some Oxisols from Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56: 982-990, 1992.
- [41] GAO, Y.; MUCCI, A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 65(14): 2361-2378, 2001.
- [42] GERKE, J. Phosphate adsorption by humic/Fe-oxide mixtures aged at pH 4 and 7 and by poorly ordered Fe-oxide. *Geoderma*, 59: 279-288, 1993.
- [43] GILBERT, T. R.; PENNEY, B. A. Determination of trace elements in non-aqueous samples by d.c. plasma emission spectrometry. *Spectrochim. Acta., Part 8*, 38(1-2): 297 - 302, 1983.
- [44] GOLDBERG, S.; SPOSITO, G. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hidroxilated mineral surfaces: A review. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 16(8): 801-810, 1985.
- [45] GONÇALVES, M. L. S. S. *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções - Análise Quantitativa*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. 3^a ed., 1996. 789 p. il.
- [46] HELMY, A. K.; FERREIRO, E. A.; DE BUSSETTI, S. G. Energy, enthalpy, and isosteric heat of adsorption of phosphate on hydrous Al oxide. *J. Colloid Interf. Sci.*, 183: 131-134, 1996.
- [47] HORÁNYI, G.; JÓO, P. Some peculiarities in the specific adsorption of phosphate ions on hematite and γ -Al₂O₃ as reflected by radiotracer studies. *J. Colloid Interf. Sci.* 247: 12-17, 2002.
- [48] HU, H. Q.; HE, J. Z.; LI, X. Y.; LIU, F. Effect of several organic acids on phosphate adsorption by variable charge soils of central China. *Environ. Int.*, 26: 353-358, 2001.
- [49] HUANG, Q.; ZHAO, Z.; CHEN, W. Effects of several low-molecular weight organic acids and phosphate on the adsorption of acid phosphatase by soil colloids and minerals. *Chemosphere*, 52: 571-579, 2003.
- [50] HUR, J.; SCHLAUTMAN, M. A. Effects of pH and phosphate on the adsorptive fractionation of purified Aldrich humic acid on kaolinite and hematite. *J. Colloid Interf. Sci.*, 277: 264-270, 2004.

- [51] IOANNOU, A.; DIMIRKOU, A. Phosphate adsorption on hematite, kaolinite, and kaolinite–hematite (k–h) systems as described by a constant capacitance model. *J. Colloid Interf. Sci.*, 192: 119–128, 1997.
- [52] KAFKAFI, U.; BAR-YOSEF, B.; ROSENBERG, R.; SPOSITO, G. Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: II. Organic anion competition. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52: 1585-1588, 1988.
- [53] KASTELAN-MACAN, M.; PETROVIC, M. Competitive sorption of phosphate and marine humic substances on suspended particulate matter. *Water Sci. Technol.* 32(9-10): 349-355, 2000.
- [54] KRELLER, D. I.; GIBSON, G.; NOVAK, W.; VANLOON, G. W.; HORTON, J. H. Competitive adsorption of phosphate and carboxylate with natural organic matter on hydrous iron oxides as investigated by chemical force microscopy. *Colloid Surface A*, 212: 249-264, 2003.
- [55] KRELLER, D. I.; GIBSON, G.; VANLOON, G. W.; HORTON, J. H. Chemical Force Microscopy investigation of phosphate adsorption on the surfaces of iron (III) oxyhydroxide particles. *J. Colloid Interf. Sci.*, 254: 205–213, 2002.
- [56] KUO, S. Application of a modified Langmuir isotherm to phosphate sorption by some acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 52: 97-102, 1988.
- [57] KUO, S.; LOTSE, E. G. kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. *Soil Sci.*, 116: 400-406, 1974.
- [58] LI, L.; STANFORTH, R. Distinguishing Adsorption and Surface Precipitation of Phosphate on Goethite (α -FeOOH). *J. Colloid. Interf. Sci.* 230: 12-21, 2000.
- [59] MANJEREKAR, S. V.; ARGEKAR, A. P. Cation exchange chromatographic separation of zinc in mixed solvents and non-aqueous hydrobromic acid media. *Anal. Lett.*, 28(9): 1711 - 1727, 1995.
- [60] MESQUITA FILHO, M. V.; TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from Cerrado region (Brazil). *Geoderma*, 58: 107-123, 1993.
- [61] MEURER, E. J. *Fundamentos de Química do Solo*. Porto Alegre: Genesis, 2000, 173 p.
- [62] MICROCAL Origin, versão 5.0: One Round Plaza, Northhampton, MA, USA: Microcal Software, Inc., 1997. 1 cd-rom.
- [63] MOSHI, A. O.; WILD, A.; GREENLAND, D. J. Effect of organic matter on the charge and phosphate adsorption characteristics of kikuyu red clay from kenya. *Geoderma* 11(4): 275-285, 1974.
- [64] MULJADI, D.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. Part I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. *J. Soil Sci.*, 17(2): 212-229, 1966.

- [65] MULJADI, D.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. Part II. The location of the adsorption sites. *J. Soil Sci.*, 17(2): 230-237, 1966.
- [66] MURPHY, J.; RILEY, J. R. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chem. Acta*, 27: 31-36, 1962.
- [67] MYERS, R. H., *Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments*. New York: Wiley, 1995, 700 p.
- [68] NETTO, A. R. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros. Viçosa, MG: UFV, 1996. 144p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1996.
- [69] NOVAIS, R. F. DE; SMYTH, T. J. *Fósforo em solo e planta em condições tropicais*. Editora da UFV, 1ª ed, Viçosa – MG, 1999. 399 p.
- [70] ÖZACAR, M. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite. *Chemosphere*, 51: 321–327, 2003.
- [71] PALASOTA, J. M.; DEMING, S. M. Mixture designs applied to the study of the liquid-chromatographic separation of L-phenylalanine, L-tyrosine and L-tryptophan. *Anal. Chim. Acta*, 270(1): 13, 1992.
- [72] PAPIRER E.; WALTER, E.; VIDAL, A.; SIFFERT, B. Adsorption of stearic acid and diethylhexyl phosphate on magnetic metallic iron pigments: Electrical surface charging and adsorption competition. *J. Colloid Interf. Sci.*, 187: 529–538, 1997.
- [73] PARFITT, R. L. Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. *J. Soil Sci.*, 40: 359-369, 1989.
- [74] PARFITT, R. L.; ATKINSON, R. J.; SMART, R. St.C. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 837-841, 1975.
- [75] PARFITT, R. L.; ATKINSON, R. L. Phosphate adsorption on goethite (α -FeOOH). *Nature*, 30: 740, 1976.
- [76] PERSSON, P.; NIELSSON, N.; SJÖBERG, S. Structure and Bonding of Orthophosphate Ions at the Iron Oxide–Aqueous Interface. *J. Colloid Interf. Sci.*, 177: 263-275, 1996.
- [77] PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em coluna de turfa. *Quím. Nova*, 23(4): 477-481, 2000.
- [78] PRADHAN, J.; DAS, J.; DAS, S.; THAKUR, R. S. Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated Red Mud. *J. Colloid Interf. Sci.*, 204: 169–172, 1998.

- [79] PUACZ, W. Gas-chromatographic determination of divalent sulphur compounds using the catalysed iodine azide reaction in non-aqueous media. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 329(1): 43 - 46, 1987.
- [80] PUNGOR, E.; TÓTH, K.; KLATSMÁNYI, R.; IZUTZ, K. Applications of ion-selective electrodes in nonaqueous and mixed solvents. *Pure Appl. Chem.*, 55(12): 2029, 1983.
- [81] REIS, C. *Modelo cinético de sorção de fosfato em algumas amostras de solos de Minas Gerais*. Viçosa, MG: UFV, 1992. 72p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 1992.
- [82] REIS, C.; FABRIS, J. D.; NOVAIS, R. F.; BAHIA FILHO, A. F. C.; SANTANA, D. P.; CURTI, N.; COEY, J. M. D. Cinética de sorção de fósforo em alguns solos de Minas Gerais. *R. Bras.Ci. Solo*, 19: 337 - 344, 1995.
- [83] ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. *Substâncias Húmicas Aquáticas - Interação com espécies metálicas*. São Paulo, Editora da Unesp, 2003, 120p.
- [84] SANDELL, E. B. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. Interscience Publishers, Inc., New York, vol. 3, 3^a ed., 1959. 1032p. il.
- [85] SCHEFFÉ, H. The simplex centroid design for experiments with mixtures. *J. Roy. Stat. Soc. B*, 25: 235 - 263, 1963.
- [86] SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S. B. (Ed) *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America Books, 1989. p.379 - 438. (Série, 1).
- [87] SIBANDA, H. M.; YOUNG, S. D. Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils. *J. Soil Sci.*, 37: 197-204, 1986.
- [88] SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Quím. Nova*, 24(3): 324-330, 2001.
- [89] STATSOFT Statistica, versão 6.0: software para análise de dados. 2300 East 14th Street, Tulsa, OK 74104, USA: Statsoft, Inc., 2001. 1 cd-rom.
- [90] TEJEDOR-TEJEDOR, M. I.; ANDERSON, M. A. Protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility. *Langmuir*, 6: 602-611, 1990.
- [91] TIPPING, E. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 45:, 191–199, 1981.
- [92] TORRENT, S.; BARRÓN, V.; SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption by goethites differing in crystal morphology. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54: 1907-1912, 1990.

- [93] UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Campus de Rio Claro. Departamento de Petrologia e Metalogenia – DPM/IGCE/UNESP. Museu Virtual “Heinz Ebert”. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/filossilicatos/caulinita.html>>. Acesso em: 20 dez. 2004.
- [94] VAN DER MEEREN, P.; VANDERDEELEN, J.; BAERT L. Monolayer adsorption of phosphate and phospholipids onto goethite. *Colloid Surface*, **42**: 9-22, 1989.
- [95] VASCONCELOS, C. A. *Fósforo em dois latossolos do estado de Mato Grosso: adsorção, dessorção e crescimento vegetal*. Viçosa, MG: UFV, 1974. 103p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1974.
- [96] WEDLER, G.; KLEMPERER, D. F. *Chemisorption: An Experimental Approach*. Great Britain, Chapel River Press, 1976. 250 p.
- [97] XIE, R. J.; MACKENZIE, A. F.; FYLES, J. W.; O'HALLORAN, I. P. Assessing energy of phosphate adsorption and desorption using an integrated Gibbs equation. *Geoderma*, **59**: 289-310, 1993.
- [98] YOSHIDA, H.; GALINADA W. A. Equilibria for adsorption of phosphates on OH-type strongly basic ion exchanger. *AIChE J*, **48**(10): 2193-2202, 2002.

APÊNDICE

Tabela A – Parâmetros das isotermas de adsorção de fósforo obtidos nos componentes puros e das misturas recém incubadas, em repetições.

Mistura	Coeficientes das isotermas				qui ²	$\Delta G_{ads}/KJ\ mol^{-1}$
	$b/mg\ g^{-1}$	desvio	$a/L\ mg^{-1}$	desvio		
1A	1,859	0,162	1,436	0,570	0,088	-0,897
1B	1,813	0,186	1,439	0,720	0,106	-0,903
1C	1,800	0,163	1,362	0,574	0,082	-0,765
2A	0,962	0,041	0,569	0,165	0,004	1,398
2B	0,922	0,040	0,652	0,202	0,004	1,060
2C	0,950	0,028	0,487	0,086	0,002	1,785
3A	0,520	0,025	0,622	0,169	0,002	1,177
3B	0,451	0,027	0,739	0,234	0,002	0,750
3C	0,424	0,029	0,785	0,297	0,003	0,600
4A	1,280	0,072	1,871	0,581	0,019	-1,552
4B	1,289	0,069	1,200	0,332	0,017	-0,452
4C	1,238	0,057	1,408	0,352	0,013	-0,849
5A	1,123	0,059	0,795	0,270	0,011	0,569
5B	1,164	0,043	0,474	0,088	0,004	1,851
5C	1,112	0,045	0,663	0,158	0,006	1,019
6A	0,853	0,039	0,427	0,108	0,004	2,107

6B	0,762	0,032	0,549	0,138	0,003	1,485
6C	0,769	0,026	0,585	0,123	0,002	1,331
7A	0,597	0,034	0,707	0,265	0,005	0,861
7B	0,512	0,027	1,065	0,437	0,004	-0,156
7C	0,505	0,020	1,107	0,339	0,002	-0,253
8A	0,970	0,053	1,593	0,552	0,013	-1,154
8B	0,905	0,070	1,204	0,538	0,021	-0,460
8C	0,900	0,062	1,344	0,540	0,017	-0,733
9A	1,350	0,085	1,978	0,726	0,033	-1,691
9B	1,434	0,124	1,996	0,446	0,051	-1,713
9C	1,131	0,082	1,342	0,540	0,029	-0,730
10A	1,228	0,057	1,343	0,379	0,015	-0,730
10B	1,162	0,060	1,346	0,400	0,015	-0,736
11A	0,885	0,037	0,902	0,246	0,005	0,255
11B	0,931	0,050	0,634	0,179	0,007	1,131
12A	0,764	0,034	0,954	0,258	0,004	0,116
12B	0,733	0,028	0,903	0,199	0,003	0,253
13A	0,901	0,036	0,888	0,216	0,006	0,293
13B	0,896	0,043	0,932	0,247	0,006	0,175
13C	0,894	0,039	0,977	0,234	0,005	0,059

Tabela B – Parâmetros das isotermas de adsorção de fósforo obtidos em 60 dias de incubação dos componentes puros e das misturas, em repetições.

Mistura	Coeficientes das isotermas				qui ²	$\Delta G_{ads}/KJ mol^{-1}$
	$b/mg g^{-1}$	desvio	$a/L mg^{-1}$	desvio		
1A	1,614	0,078	0,722	0,172	0,018	0,807
1B	1,851	0,061	1,283	0,210	0,015	-0,617
1C	1,554	0,064	1,212	0,273	0,017	-0,477
2A	0,590	0,015	0,747	0,210	0,001	0,723
2B	0,664	0,033	0,510	0,207	0,004	1,671
2C ^(b)	–	–	–	–	–	–
3A	0,435	0,008	1,057	0,152	0,000	-0,137
3B	0,358	0,008	1,420	0,259	0,000	-0,869
3C	0,397	0,015	1,236	0,362	0,001	-0,524
4A	0,827	0,025	2,380	0,641	0,005	-2,149
4B	0,793	0,033	1,542	0,553	0,007	-1,073

4C	0,832	0,036	1,407	0,509	0,008	-0,846
5A	0,656	0,012	2,773	0,680	0,001	-2,528
5B	0,622	0,010	2,885	0,671	0,001	-2,627
5C	0,618	0,009	3,513	0,821	0,000	-3,114
6A ^(b)	-	-	-	-	-	-
6B ^(a)	0,479	0,050	-	-	-	-
6C ^(a)	0,417	0,032	-	-	-	-
7A ^(a)	0,259	0,035	-	-	-	-
7B ^(a)	0,253	0,035	-	-	-	-
7C ^(a)	0,255	0,020	-	-	-	-
8A	0,917	0,036	2,088	0,526	0,008	-1,824
8B	0,719	0,028	1,762	0,502	0,005	-1,405
8C	0,868	0,032	1,513	0,371	0,006	-1,026
9A	1,159	0,041	1,833	0,414	0,009	-1,502
9B	1,117	0,040	1,852	0,495	0,008	-1,528
9C	1,225	0,050	2,393	0,703	0,014	-2,163
10A	0,797	0,045	0,441	0,131	0,006	2,032
10B	0,745	0,022	1,615	0,382	0,003	-1,188
11A	0,523	0,005	4,776	0,937	0,000	-3,876
11B	0,492	0,007	8,219	3,811	0,000	-5,222
12A	0,458	0,033	1,325	0,874	0,004	-0,698
12B	0,388	0,009	3,946	0,898	0,000	-3,402
13A	0,574	0,015	2,201	0,574	0,002	-1,955
13B	0,455	0,008	6,369	1,607	0,001	-4,589
13C	0,450	0,017	5,716	2,936	0,003	-4,321

^(a) Os valores para α obtidos estão acometidos de erros significativos.

^(b) Houve problema na realização do experimento.

Tabela C – Valores de pH em H₂O obtidos em pontos recém incubados e em 60 dias de incubação dos componentes puros e das misturas, em repetições (seção 3.5.).

Mistura	0 dias			60 dias		
	A	B	C	A	B	C
1	5,44	5,44	5,39	5,29	5,34	5,30
2	6,96	7,00	6,99	6,62	6,65	6,61
3	4,36	4,72	4,85	5,13	5,20	5,14
4	6,79	6,82	6,80	6,70	6,82	6,80
5	7,02	7,06	7,02	6,92	6,85	6,89
6	6,93	6,97	6,92	6,70	6,83	6,70
7	6,87	6,87	6,85	6,88	6,77	6,88
8	4,75	4,76	4,79	4,87	5,02	4,92
9	5,11	4,47	4,90	5,08	5,13	5,04
10	6,67	6,63	6,90	6,63	6,55	6,80
11	6,99	6,96		6,83	6,85	
12	6,68	6,74		6,60	6,66	
13	6,91	6,90		6,85	6,82	

Tabela D – Valores de pH em KCl 1,0 mol L⁻¹ obtidos em pontos recém incubados e em 60 dias de incubação dos componentes puros e das misturas, em repetições (seção 3.5.).

Mistura	0 dias			60 dias		
	A	B	C	A	B	C
1	5,43	5,45	5,44	5,31	5,30	5,28
2	6,65	6,67	6,63	6,41	6,43	6,39
3	3,98	3,96	4,01	3,70	3,83	3,75
4	6,54	6,54	6,57	6,59	6,62	6,60
5	6,74	6,78	6,95	6,72	6,67	6,70
6	6,65	6,64	6,60	6,48	6,53	6,45
7	6,54	6,51	6,47	6,58	6,48	6,58
8	4,40	4,46	4,45	4,44	4,61	4,47
9	5,03	4,96	4,74	4,93	4,98	4,94
10	6,42	6,42	6,61	6,40	6,31	6,55
11	6,70	6,71		6,63	6,64	
12	6,40	6,44		6,38	6,40	
13	6,62	6,60		6,64	6,61	

Tabela E – Valores de ΔpH obtidos em pontos recém incubados e em 60 dias de incubação dos componentes puros e das misturas, em repetições (seção 3.5.).

Mistura	0 dias			60 dias		
	A	B	C	A	B	C
1	-0,01	0,01	0,05	0,02	-0,04	-0,02
2	-0,31	-0,33	-0,36	-0,21	-0,22	-0,22
3	-0,38	-0,76	-0,84	-1,43	-1,37	-1,39
4	-0,25	-0,28	-0,23	-0,11	-0,20	-0,20
5	-0,28	-0,28	-0,07	-0,20	-0,18	-0,19
6	-0,28	-0,33	-0,32	-0,22	-0,30	-0,25
7	-0,33	-0,36	-0,38	-0,30	-0,29	-0,30
8	-0,35	-0,3	-0,34	-0,43	-0,41	-0,45
9	-0,08	0,49	-0,16	-0,15	-0,15	-0,10
10	-0,25	-0,21	-0,29	-0,23	-0,24	-0,25
11	-0,29	-0,25		-0,20	-0,21	
12	-0,28	-0,30		-0,22	-0,26	
13	-0,29	-0,30		-0,21	-0,21	

Tabela F – Valores de PCZ obtidos em pontos recém incubados e em 60 dias de incubação dos componentes puros e das misturas, em repetições (seção 3.5.).

Mistura	0 dias			60 dias		
	A	B	C	A	B	C
1	5,42	5,46	5,49	5,33	5,26	5,26
2	6,34	6,34	6,27	6,20	6,21	6,17
3	3,60	3,20	3,17	2,27	2,46	2,36
4	6,29	6,26	6,34	6,48	6,42	6,40
5	6,46	6,50	6,88	6,52	6,49	6,51
6	6,37	6,31	6,28	6,26	6,23	6,20
7	6,21	6,15	6,09	6,28	6,19	6,28
8	4,05	4,16	4,11	4,01	4,20	4,02
9	4,95	5,45	4,58	4,78	4,83	4,84
10	6,17	6,21	6,32	6,17	6,07	6,30
11	6,41	6,46		6,43	6,43	
12	6,12	6,14		6,16	6,14	
13	6,33	6,30		6,43	6,04	

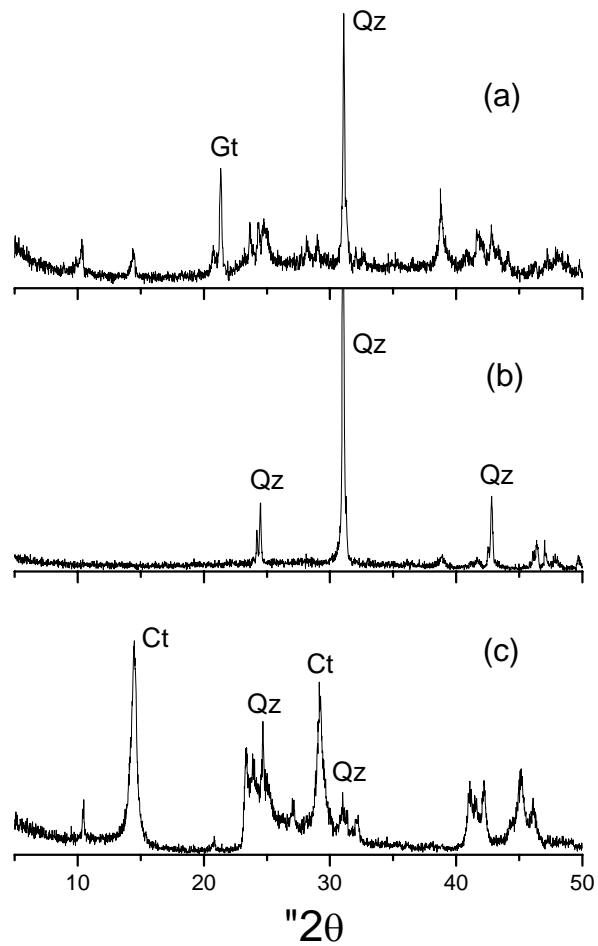


Figura A: Difratoigramas de raios-X obtidos conforme seção 3.1.4.. Amostras de (a) A.O. (seção 3.1.1.1.), (b) resíduo calcinado obtido da dissolução de A.O. (seção 3.1.1.2.) e (c) caulinita (seção 3.1.3.). Gt = goethita, Ct = caulinita, Qz = quartzo.