

DIEGO LANG BURAK

USO DE MISTURAS TERNÁRIAS NA OTIMIZAÇÃO DA
EXTRAÇÃO DE FÓSFORO INORGÂNICO LIGADO
A ÓXIDOS DE FERRO E ALUMÍNIO

Tese apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Solos e Nutrição de
Plantas, para obtenção do título de
Magister Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2003

À Diana, felicidade eterna da minha vida

À Suzana, por fazer parte desta felicidade

Aos meus pais, irmãos e família, pelo amor

Aos meus sogros, pela aprazível convivência.

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de todas as coisas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa, e ao Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de trabalho.

Ao professor Maurício P. Ferreira Fontes, que desde a graduação tem sido meu orientador e incentivador na área da pesquisa. Agradeço, também, pelas sugestões, ensinamentos, dedicação, confiança e amizade ao longo de todos estes anos.

Ao professor Fernando Barboza Egreja Filho, pessoa imprescindível na realização deste trabalho, pelos conselhos, ensinamentos, amizade e incentivo.

Ao professor Victor Hugo Alvarez V. pelos conselhos e ensinamentos de valores inestimáveis.

Aos professores Raphael Bragança Alves Fernandes e César Reis pelas sugestões e valiosas contribuições para o presente trabalho.

Aos professores do Departamento de Solos, pelos ensinamentos preciosos. Em especial, ao professor Jaime pelo apoio no início do curso e pela amizade, e ao professor Ivo Ribeiro pelo exemplo de presteza com os alunos.

Aos colegas e amigos Alexson, Zé Augusto, Marco Antonio, Ignácio, Alexandre, Adilson, Juberto, Marihus, Rodinei, Beno, Lindomário, Dani, Eliane, Danusa, Guilherme, Geraldo, Maurão, Sávio.

Ao João Milagres e Carlos Kurihara pelo apoio nas leituras no Plasma.

Às amigas cultivadas durante os anos de convivência na graduação: Carlos, Cleiton, Hugo, Boca, Djalma.

Aos amigos de longas datas: Lucas, Silvio, Fabio (Boca de Sapo), Marcelo (Grampão).

Ao Marcelo, André (Bizarro) e Sueli pela ajuda no laboratório.

Aos funcionários do Departamento, Dona Sônia, Luciana, Chico, Geraldo Robésio, Zélia, Carlos Fonseca, entre outros, que ajudaram no andamento da tese.

Ao professor Rochel Monteiro Lago e à Flávia da UFMG pela análise de superfície específica por N₂ BET.

Ao professor Luiz Eduardo Dias e ao Janela pela obtenção das bauxitas utilizadas neste trabalho.

E a todos os outros, que de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

DIEGO LANG BURAK, filho de Gilberto Burak e Cely Aparecida Lang Burak, nasceu em Cascavel, Paraná, no dia 21 de janeiro de 1977.

Ingressou no curso de Agronomia, na Universidade Federal de Viçosa, em março de 1996, colando grau em março de 2001.

Em Abril de 2001, iniciou o curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas, pela mesma instituição, concluindo-o em setembro de 2003.

CONTEÚDO

LISTA DE QUADROS	viii
LISTA DE FIGURAS.....	xi
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xvi
1.INTRODUÇÃO.....	1
2.REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1.Métodos de fracionamento de P do solo.....	3
2.2.Estudos do P pelos diferentes métodos de fracionamento.....	6
2.3.Experimentos de otimização por meio de concentrações relativas ótimas das misturas ternárias e uso de componentes-modelo.....	7
3.MATERIAL E MÉTODOS.....	11
3.1.Obtenção dos componentes-modelo.....	11
3.2.Caracterizações físicas, mineralógicas e químicas dos materiais em estudo.....	11
3.2.1.Superfície específica por N ²	12
3.2.2.Difratometria de Raios-X.....	13
3.2.3.Análise Térmica Diferencial.....	13
3.2.4.Cálculo da substituição isomórfica de Fe por Al.....	13
3.2.5.Cálculo do Diâmetro Médio do Cristalito.....	14
3.2.6.Ataque triácido.....	15
3.2.7.Dissolução seletiva dos componentes-modelo.....	15
3.2.8.Óxidos de ferro e alumínio extraído por oxalato de amônio.....	16
3.3.P-remanescente.....	16
3.4.Obtenção dos componentes-modelo saturados com fósforo.....	16
3.5.Avaliação da extração de P por malato e oxalato.....	17
3.6.Determinação das condições ótimas de extração.....	17
3.6.1.Fósforo adsorvido à gibbsita	17
3.6.1.1.Avaliação das concentrações dos extratores otimizando a extração frente à interferência e à readsorção.....	19
3.6.1.2.Avaliação das concentrações do malato, oxalato e fluoreto de amônio na otimização da extração de P adsorvido a gibbsita.....	19
3.6.2.Fósforo adsorvido aos óxidos de ferro.....	21
3.6.3.Fósforo ocluído em óxidos de ferro.....	22
3.7.Análises estatísticas.....	28
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1.Caracterização química e mineralógica dos componentes-modelo.....	29
4.2.Avaliação da adsorção de P nos componentes-modelo.....	34
4.2.1.Avaliação do P adsorvido no período de incubação dos componentes-modelo.....	35
4.3.Fósforo adsorvido à gibbsita.....	36

4.3.1.Avaliação da eficiência do extrator fluoreto de amônio em misturas frente a problemas de readsorção e interferência do cálcio.....	36
4.3.2.Avaliação da eficiência de extração de fósforo pelo fluoreto de amônio em diferentes valores de pH.....	39
4.3.3.Avaliação do efeito do malato e oxalato na liberação de fósforo adsorvido aos componentes-modelo.....	41
4.3.4.Otimização da extração do fósforo adsorvido à gibbsita utilizando misturas ternárias de fluoreto de amônio/malato/oxalato.....	43
4.4.Fósforo adsorvido aos óxidos de ferro.....	61
4.5.Otimização da extração do fósforo ocluso em óxidos de ferro.....	66
4.5.1.Avaliação dos extratores selecionados para o fósforo ocluso.....	75
5.RESUMO E CONCLUSÕES.....	84
6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
APÊNDICE.....	95

LISTA DE QUADROS

1. Matriz experimental tipo simplex centróide com os pontos correspondentes aos ensaios de extração das misturas dos componentes (fase líquida) A, B e C.....18
2. Matriz experimental utilizada na extração de P ligado a gibbsita, em maior e menor eficiência de extração. Tempo de Agitação: 60 min. Tipo de agitação: horizontal pendular. Temperatura: Ambiente. Quantidade de Amostra: 0,20 g. Massa da fração readsorvente: 0,20 g (utilizado no ensaio em menor eficiência de extração). Volume de Extrator: 20 mL.....20
3. Matriz experimental utilizada na extração do P ligado a gibbsita. Tempo de Agitação: 30 min. Tipo de agitação: horizontal pendular. Temperatura: Ambiente. Massa de Amostra: 0,20 g. Volume de Extrator: 20 mL.....20
4. Matriz experimental utilizada na extração do P adsorvido a óxido de Fe. Tempo de Agitação: 16 h. Tipo de agitação: horizontal pendular. Temperatura: Ambiente. Massa de Amostra: 0,20 g. Massa da fração readsorvente: 0,20 g (planejamento em menor eficiência de extração). Volume de Extrator: 20 mL21
5. Matriz experimental utilizada na extração do P ocluso em óxidos de Fe. Tempo de Agitação: 45 min. Tipo de agitação: vertical pendular. Temperatura: 50 °C. Massa de Amostra: 0,15 g. Volume de Extrator: 20 mL27
6. Matriz experimental utilizada na extração do P ocluso em óxidos de Fe. Tempo de Agitação: 45 min. Tipo de agitação: vertical pendular. Temperatura: 50 °C. Massa de Amostra: 0,15 g. Volume de Extrator: 20 mL.....27
7. Teores de caulinita e gibbsita nos componentes-modelo de gibbsita calculados pela análise térmica diferencial (DTA).....29
8. Teores de Al e Fe nos componentes-modelo calculados pela dissolução total em ataque triácido.....31
9. Diâmetro médio do cristal (DMC), superfície específica (SE) dos componentes-modelo de óxidos de Fe.....32
10. Largura a meia altura (LMA) e relações DMC dos componentes-modelo de óxidos de Fe.....32
11. Largura a meia altura (LMA), diâmetro médio do cristal (DMC), superfície específica (SE) da gibbsita.....33
12. Teores de Fe e Al dos componentes-modelo de óxidos de Fe e Al pelo extrator de formas amorfas.....33
13. Teores de Fe e Al dos componentes-modelo de óxidos de Fe e substituição isomórfica (SI) obtidos pela dissolução seletiva.....34
14. P-remanescente obtido no sobrenadante dos componentes-modelo após adição de 60 mg/L de P34

15. Teores de P obtidos por ataque triácido após saturação dos componentes no período de 30 d (1ª incubação) e 10 d (2ª incubação) e após extração com NaOH 0,1 mol/L por 16 h.....35
16. Coeficientes da modelagem da extração de P no componente-modelo gibbsita no ensaio do P adsorvido a gibbsita. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$; onde $X_1 = \text{NH}_4\text{F}$ 1,2 mol/L, $X_2 = \text{Citrato de sódio}$ 0,3 mol/L, $X_3 = \text{EDTA}$ 0,05 mol/L. Sendo Y a resposta em percentagem de extração e X o volume em diferentes proporções dos extratores de acordo com respectivos ensaios da matriz experimental (em mL).....38
17. Coeficientes da modelagem da extração de P nos componentes-modelo gibbsita, goethita natural e sintética, hematita natural e sintética no ensaio do P adsorvido a gibbsita. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$; onde $X_1 = \text{NH}_4\text{F}$ 0,5 mol/L, $X_2 = \text{malato}$ 0,15 mol/L, $X_3 = \text{oxalato}$ 0,09 mol/L. Sendo Y a resposta em percentagem de extração e X o volume em diferentes proporções dos extratores de acordo com respectivos ensaios da matriz experimental (em mL).....51
18. Coeficientes da modelagem da dissolução dos componentes-modelo gibbsita, goethita natural e sintética, hematita natural e sintética no ensaio do P adsorvido a gibbsita. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$; onde $X_1 = \text{NH}_4\text{F}$ 0,5 mol/L, $X_2 = \text{malato}$ 0,15 mol/L, $X_3 = \text{oxalato}$ 0,09 mol/L. Sendo Y a resposta em percentagem de dissolução e X o volume em diferentes proporções dos extratores de acordo com respectivos ensaios da matriz experimental (em mL).....52
19. Coeficientes da modelagem do fator seletividade dos componentes-modelo de óxidos de Fé e Al. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$; onde $X_1 = \text{NH}_4\text{F}$ 0,5 mol/L, $X_2 = \text{malato}$ 0,15 mol/L, $X_3 = \text{oxalato}$ 0,09 mol/L. Sendo Y a resposta em % de extração/% de extração e X o volume em diferentes proporções dos extratores de acordo com respectivos ensaios da matriz experimental (em mL).....56
20. Resultado da extração das misturas selecionadas na avaliação dos resultados estimados e observados.....60
21. Extração de P nos componentes-modelo utilizados em teores e suas percentagem correspondente de recuperação do P adsorvido no período 30 dias de incubação.....61
22. Coeficientes da modelagem da extração de P e dissolução no ensaio de P adsorvido a óxidos de Fe. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$; onde $X_1 = \text{NaOH}$ 0,3 mol/L, $X_2 = \text{Citrato de sódio}$ 0,3 mol/L, $X_3 = \text{EDTA}$ 0,05 mol/L. Sendo Y a resposta em percentagem de extração (maior e menor eficiência) e de dissolução (ataque goethita e hematita) e X o volume em diferentes proporções dos extratores de acordo com respectivos ensaios da matriz experimental (em mL).....65
23. Coeficientes da modelagem da dissolução dos componentes-modelo gibbsita, goethita natural e hematita natural e sintética, no ensaio do P-ocluído. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 +$

$b_{123}X_1X_2X_3$; onde X_1 = ditionito de sódio 0,325 mol/L, X_2 = Citrato de sódio 0,07 mol/L, X_3 = EDTA 0,003 mol/L. Sendo Y a resposta em percentagem de dissolução e X o volume em diferentes proporções dos extratores de acordo com respectivos ensaios da matriz experimental (em mL).....70

24. Coeficientes da modelagem da dissolução dos componentes-modelo gibbsita natural, goethita natural e sintética, hematita natural e sintética, no ensaio do P-ocluso. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$; onde X_1 = ditionito de sódio 0,2 mol/L, X_2 = Citrato de sódio 0,0175 mol/L, X_3 = EDTA 0,0027 mol/L. Sendo Y a resposta em percentagem de dissolução e X o volume em diferentes proporções dos extratores de acordo com respectivos ensaios da matriz experimental (em mL).....74

LISTA DE FIGURAS

1. O espaço experimental para mistura de três componentes restringe-se aos pontos pertencentes ao triângulo. (b) Uma superfície de resposta para todas as possíveis misturas dos componentes 1, 2 e 3. (c) Curvas de nível dessa superfície de resposta.....9
2. Representação dos pontos correspondentes aos ensaios da matriz experimental simplex centróide no diagrama ternário.....18
3. Difractogramas de Raios-X dos componentes-modelo utilizados, com os respectivos espaçamentos interplanares com seus planos (hkl) correspondentes, e a intensidade de reflexão.....30
4. Projeções das superfícies de resposta de extração de P da matriz experimental do P adsorvido a gibbsita sob condições de adição de Ca^{2+} e goethita natural como fração readsorvente (menor eficiência de extração) (a) e condições sem a adição de Ca^{2+} e goethita natural como fração readsorvente (maior eficiência de extração) (b).....37
5. Fósforo extraído dos componentes-modelo por NH_4F 0,5 mol/L no período de 1 h em função do pH, após extração prévia com KNO_3 1 mol/l por 1 h (P determinado por espectrofotometria pelo método do azul de molibdênio).....40
6. Percentagem de extração de P nos componentes-modelo em função da concentração dos diferentes ânions orgânicos e dois valores de pH.....42
7. Percentagem de dissolução dos componentes-modelo em valores de pH 4 e 7 para a gibbsita e pH 4 para os óxidos de Fe, em função da concentração dos diferentes ânions orgânicos adicionados.....43
8. Projeções das superfícies de resposta da extração de P (a) e da dissolução no componente-modelo gibbsita (b) da matriz experimental de P adsorvido a óxidos de Al, no espaço experimental utilizado.....45
9. Projeções das superfícies de resposta da extração de P (a) e da dissolução no componente-modelo goethita natural (b) da matriz experimental de P adsorvido a óxidos de Al, no espaço experimental utilizado.....47
10. Projeções das superfícies de resposta da extração de P (a) e da dissolução no componente-modelo goethita sintética (b) da matriz experimental de P adsorvido a óxidos de Al, no espaço experimental utilizado.....48

11. Projeções das superfícies de resposta de extração de P (a) e da dissolução no componente-modelo hematita natural (b) da matriz experimental de P adsorvido a óxidos de Al, no espaço experimental utilizado.....49
12. Projeções das superfícies de resposta de extração de P (a) e da dissolução no componente-modelo hematita sintética (b) da matriz experimental de P adsorvido a óxidos de Al, no espaço experimental utilizado.....50
13. Projeções das superfícies de resposta do fator seletividade (em % de extração / % de extração) para a goethita natural (a) e para a hematita natural (b), no espaço experimental utilizado do P adsorvido a óxidos de Fe e Al54
14. Projeções das superfícies de resposta do fator seletividade (em % de extração / % de extração) para a goethita sintética (a) e para a hematita sintética (b), no espaço experimental utilizado do P adsorvido a óxidos de Fe e Al55
15. Projeções das superfícies de resposta de extração de P da matriz experimental do P adsorvido a goethita sob condições de adição de Ca^{2+} e gibbsita natural como fração readsorvente (menor eficiência de extração) (a) e condições sem a adição de Ca^{2+} e gibbsita natural como fração readsorvente (maior eficiência de extração) (b).....63
16. Projeções das superfícies de resposta da dissolução de Fe na goethita natural (a) e hematita natural (b), da matriz experimental de P adsorvido a óxidos de Fe no espaço experimental utilizado.....64
17. Percentagem de dissolução dos óxidos de Fe nos diferentes ensaios da matriz experimental das misturas ditionito/citrato/EDTA em maior concentração.....67
18. Projeções das superfícies de resposta da dissolução de Fe da hematita natural (a) e goethita natural (b) da matriz experimental do P-ocluído em óxidos de Fe, no espaço experimental utilizado com o ditionito, citrato e EDTA em maior concentração.....68
19. Projeção da superfície de resposta da dissolução de Al na gibbsita da matriz experimental do P-ocluído em óxidos de Fe, no espaço experimental utilizado com o ditionito, citrato e EDTA em maior concentração.....69
20. Percentagem de dissolução dos óxidos de Fe naturais e sintéticos nos diferentes ensaios da matriz experimental das misturas de ditionito/citrato/EDTA em menor concentração.....71
21. Projeção das superfícies de resposta da dissolução da hematita natural (a) e hematita sintética (b), no espaço experimental do matriz do P-ocluído em óxidos de Fe, no espaço experimental utilizado com o ditionito, citrato e EDTA em menor concentração.....72
22. Projeção das superfícies de resposta da dissolução de Fe do componente-modelo goethita natural (a) e goethita sintética (b) da matriz experimental do P-ocluído em óxidos de Fe, no espaço experimental utilizado com o ditionito, citrato e EDTA em menor concentração.....73

23. Resultados referentes às extrações subseqüentes da mistura ditionito 0,2 mol/L/ citrato 0,0175 mol/L /EDTA 0,003 ml/L nos componentes-modelo gibbsita, hematita natural e goethita natural.....76
24. Resultados referentes às extrações subseqüentes da mistura ditionito 0,07 mol/L/ citrato 0,006 mol/L /EDTA 0,0027 ml/L nos componentes-modelo gibbsita, hematita natural e sintética, e goethita natural e sintética.....78
25. Difratogramas de Raios-X dos componentes-modelo de óxidos de Fe naturais, obtidos após extrações subseqüentes com ditionito 0,2 mol/L/ citrato 0,0175 mol/L /EDTA 0,003 ml/L, com o espaçamento entre planos e intensidade de reflexão.....80
26. Difratogramas de Raios-X dos componentes-modelo de óxidos de Fe naturais e sintéticos, obtidos após quatro extrações com 0,07 mol/L/ citrato 0,006 mol/L /EDTA 0,0027 ml/L, com o espaçamento entre planos e intensidade de reflexão.....81

RESUMO

BURAK, Diego Lang, M.S., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2003. **Uso de misturas ternárias na otimização da extração de fósforo inorgânico ligado a óxidos de ferro e alumínio.** Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Conselheiros: Fernando Barboza Egreja Filho, Victor Hugo Alvarez V. e Renildes Lúcio Ferreira Fontes.

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar os extratores comumente utilizados em métodos de fracionamento de fósforo (P) em combinação com outros componentes para otimização da resposta de extração. Para isso, utilizaram-se matrizes experimentais para misturas ternárias (fase líquida) e componentes-modelo (fase sólida) dos minerais gibbsita, goehita e hematita. Foram avaliadas as melhores combinações dos extratores de forma a minimizar problemas referentes aos processos de readsorção, precipitação e seletividade das frações de P adsorvido a gibbsita e a óxidos de Fe. Ao mesmo tempo, procurou-se melhorar a seletividade na extração do P ocluído por óxidos de Fe (P-ocluído). Os resultados obtidos pelas superfícies de respostas possibilitaram avaliação das interações entre os componentes utilizados, levando a conclusão de que: para o P adsorvido a gibbsita e óxidos de Fe (frente a problemas relacionados a processos de readsorção e interferência do Ca^{2+} na eficiência dos extratores), houve necessidade de maior proporção de citrato e NH_4F e menor proporção de EDTA para a extração do P adsorvido a gibbsita, ao passo que para o P adsorvido a óxidos de Fe, a combinação binária de EDTA e NaOH mostrou-se indispensável para maior extração. Na matriz experimental utilizando-se os extratores NH_4F , malato e oxalato, os componentes-modelo naturais e sintéticos apresentaram comportamento diferenciado na extração pelas misturas ternárias. Para o P adsorvido a gibbsita, a mistura binária de malato e oxalato foi mais seletiva quando utilizados os óxidos naturais, enquanto com os sintéticos, a maior participação do fluoreto em misturas com malato e oxalato

resultou em maior seletividade na extração. Na otimização da extração do P-ocluso, a diminuição das concentrações de ditionito e complexantes de forma ótima implicou em uma maior seletividade aos óxidos de ferro, possibilitando a dissolução superficial do mineral e, ainda, sugerindo a extração de uma forma de P-ocluso mais externamente nos óxidos de ferro.

ABSTRACT

BURAK, Diego Lang, M.S., Universidade Federal de Viçosa, september, 2003. **Use of ternary mixtures in the optimization of the extraction of inorganic phosphorus linked to oxides of iron and aluminum.** Advisor: Maurício Paulo Ferreira Fontes Committee Members: Fernando Barboza Egreja Filho, Victor Hugo Alvarez Venegas e Renildes Lúcio Ferreira Fontes.

The present work was conducted with the objective of evaluating the extractors commonly used in methods of phosphorus (P) fractionation in combination with other components for optimization of the extraction response. For that, experimental design for ternary mixtures (phase liquid) and component-model (solid phase) of the minerals gibbsite, goethite and hematite were used. The best combinations of the form extractors were sourest so as to minimize problems of readsorption, precipitation and selectivity processes of P fractions by gibbsite and iron oxides. At the same time it was tried to improve the selectivity of the extraction of P occluded by iron oxides. Results obtained by surface response made possible the evaluation of the interactions among the components used leading to the conclusion that: for P adsorbed by gibbsite and iron oxides (due to problems related to readsorption processes and interference by calcium on extractor efficiency) it was necessary to increase the proportion of citrate and ammonium fluoride and decrease the proportion of EDTA to extract P adsorbed by gibbsite. The binary combination of EDTA and NaOH was required to extract P adsorbed by iron oxides. In this experiment when ammonium fluoride, malate and oxalate were used, natural and synthetic component-models showed different performance during extraction by ternary mixtures. The binary mixture of malate and oxalate was more selective when natural iron oxides were used to extract P adsorbed by gibbsite. Among the synthetic the higher proportion of fluoride mixed with malate and oxalate gave better selectivity in the extraction. During optimization of P occluded extraction lowering concentrations of dithionite and complexants gave a higher selectivity to the iron

oxides, thus making possible the superficial dissolution of the mineral and suggesting the extraction of a form of P occluded more external to iron oxides.

1.INTRODUÇÃO

O P é um nutriente de grande demanda pelos organismos, em todos os níveis da cadeia alimentar, nos ambientes marinhos e terrestres, sendo freqüentemente o nutriente limitante principalmente nos ecossistemas tropicais. Os Latossolos são solos altamente intemperizados e possuem uma elevada capacidade de adsorção aniônica, principalmente do P que se torna, quando aplicado, em parte ou totalmente indisponível para a planta, decorrente da fixação pelo solo.

O P disponível por extratores convencionalmente utilizados possui uma relação com formas menos disponíveis, caracterizadas por diferentes compartimentos que contribuem, em diferentes intensidades, para o “tamponamento” das frações disponíveis à planta. Esses compartimentos estão intimamente relacionados ao grau de intemperismo, material de origem e quantidade e qualidade da fração orgânica, resultando em diferença na capacidade de “tamponamento” desses compartimentos com frações disponíveis para diferentes solos.

Para uma abordagem completa da dinâmica do P no solo, é necessária uma divisão desses compartimentos em frações obtidas por uma seqüência de extratores com crescente poder de extração, caracterizando, assim, compartimentos de decrescente disponibilidade até indisponíveis à planta. Porém, relativamente pouco é conhecido sobre a ciclagem de P devido, principalmente, a limitações analíticas resultantes da sua baixa concentração natural, dificuldade para estimar e separar quantitativamente os diferentes compartimentos e dificuldade de caracterização e separação das formas orgânicas e inorgânicas. Os métodos de fracionamento de P, existentes até então, oferecem uma imagem das diferentes frações com pobre associação aos diferentes constituintes individualizados do solo.

O objetivo geral do trabalho foi:

- Avaliar a extração do P associado aos principais constituintes mineralógicos responsáveis pela sua adsorção (gibbsita, goethita e hematita) por extratores utilizados em métodos de fracionamento em combinação com outros componentes visando à melhoria da extração das diferentes frações do método.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Avaliar os extratores do P ligado a Fe e Al do fracionamento de Chang e Jackson (1957) nos componentes-modelo ⁽¹⁾ de óxidos de Fe e Al, sintéticos e naturais.
- Otimizar as concentrações dos extratores do P ligado a Fe e Al em combinação com outros componentes (EDTA e Citrato), visando à melhoria do desempenho da extração nessas frações frente a problemas relacionados à interferência do Cálcio e processos de readsorção utilizando matrizes experimentais para misturas ternárias.
- Utilizar ácidos orgânicos em combinação com o extrator do P ligado a Al em matriz experimental para misturas ternárias visando à melhoria do desempenho da extração.
- Otimizar e reavaliar as concentrações dos extratores do P-ocluído em óxidos de Fe utilizadas no fracionamento de Chang e Jackson (1957), utilizando matriz experimental para misturas ternárias, objetivando maior exatidão e seletividade na recuperação do P dessa fração.

¹ Matriz sólida representante dos minerais em suas características químicas e mineralógicas.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Métodos de fracionamento do P do solo

Os primeiros estudos com fracionamento de P em solos datam da década de 1930. Williams (1937) propôs um fracionamento com a utilização de hidróxido de sódio resultando em uma diferenciação entre as formas de P solúveis no extrator; considerado o P adsorvido em óxidos e P orgânico, e o insolúvel, na forma de apatita. Dean (1938), usando meio ácido e básico para diferenciação entre as formas de P, verificou que as formas solúveis em ácido são as relacionadas às apatitas, e as relacionadas aos óxidos de Fe e Al as solúveis em base. O autor sugeriu o método colorimétrico para distinção do P orgânico do inorgânico e destacou a necessidade da dessaturação do Ca em uma extração básica, sugerindo uma saturação anterior com sódio para estudos do P solúvel em base.

Segundo Chang e Jackson (1957), o P no solo está dividido em quatro grupos principais: ligado a Ca (P-Ca), ligado a Al (P-Al), ligado a Fe (P-Fe) e o P mais fortemente adsorvido e/ou ocluído denominado “reductant-soluble P” (P-ocluso). A seqüência de extração desses diferentes grupos deve ser obedecida, sendo a primeira feita com NH_4Cl 1 mol/L (P fracamente adsorvido), em seguida utiliza-se o NH_4F 0,5 mol/L em meio neutro avaliando-se o P-Al. Posteriormente, faz-se a extração com NaOH 0,1 mol/L, extraíndo-se o P-Fe (esse extrator extrai também o P-Al). A quarta extração deve ser feita com H_2SO_4 0,5 mol/L para caracterização do P-Ca (o H_2SO_4 extrai quantidades apreciáveis do P-Al e P-Fe) e finalmente o P ocluído por óxidos de Fe (P-ocluso) extraído com ditionito-citrato pelo método descrito por Aguilera e Jackson (1953). Para o desenvolvimento do método, os autores utilizaram minerais de fosfatos de Fe, Al e Ca como representantes do P ligado a Fe, Al e Ca, respectivamente. Algumas observações no método foram destacadas, como a extração de aproximadamente 10 % do P-Fe na utilização do NH_4F e o efeito de

“capeamento” dos óxidos de Fe (P-ocluído) sobre o P-Fe, P-Al e P-Ca, sendo essas frações passíveis de recuperação em extrações posteriores.

Fife (1959 a, b, 1962), em uma série de estudos, destacou algumas fontes de equívocos no método de Chang e Jackson. O autor encontrou que o fluoreto extrai quantidades apreciáveis do P-Fe, contrária às afirmações de Chang e Jackson (1957). O mesmo autor encontrou que a extração do P-Fe pela formação do FeF_6^{3-} ocorre somente em pH superior a 8, sendo essa faixa limite para a mínima solubilização do P-Fe paralelamente à maior estabilidade do complexo AlF_6^{3-} . Um outro problema destacado seria a readsorção secundária do P liberado do P-Al por óxidos de Fe. A solução encontrada pelo autor seria um pH suficientemente alto para separar com maior eficiência o P-Al do P-Fe e evitar a readsorção pelos óxidos de Fe. O pH utilizado foi entre 8 e 8,5, porém, segundo o autor, a diferença na estabilidade dos diferentes minerais de fosfatos de Fe e características do solo (grau de cristalinidade, mineralogia) podem resultar em diferenças na seletividade do método no pH utilizado.

Williams et al. (1967) propuseram alguns procedimentos visando à redução das fontes de equívoco no método de Chang e Jackson. Um primeiro passo foi a correção do P adsorvido aos óxidos de Fe, freqüentemente superestimado, pela utilização de uma segunda amostra, depois de tratada com NH_4Cl , submetida a extração com o NH_4F em pH 8,2 na presença de 1,25 mg/L de P. O teor extraído com o NH_4F e subestimado devido à readsorção foi posteriormente corrigido por meio da recuperação em etapas subsequentes do P adicionado juntamente com NH_4F da extração paralela. Porém, teores diferenciados de P no solo e dos diferentes graus de intensidades dessa readsorção dificultariam a exatidão da recuperação e uma avaliação mais criteriosa dessa correção, além de tornar o método mais moroso. Segundo Williams et al.(1971), as fontes de equívocos no fracionamento de P por Chang e Jackson aumentam ainda mais para solos calcáreos. Os autores demonstraram que no tratamento do solo com NH_4F ocorre uma diminuição no pico da calcita (determinado pela difração de Raios-X) e um aumento do pico do CaF_2 , indicando que na presença do NH_4F ocorre uma reação do Ca^{2+} com o fluoreto formando um precipitado de CaF_2 . Na extração com o NaOH (P-Fe), ocorrem condições de pH favoráveis à formação de um precipitado de CaPO_4 . O P associado a Ca^{2+} e CaF_2 é recuperado na extração com citrato-ditionito-bicarbonato (CDB) (Mehra e Jackson, 1960), pela ação complexante do citrato, e com HCl. Desse modo,

as frações P-Al e P-Fe são subestimadas e a fração CDB e HCl são superestimadas nestes solos. Uma solução encontrada pelos autores foi excluir a extração com NH_4F e utilizar somente o citrato-bicarbonato após a extração do P-Al e P-Fe (com NaOH), devido ao poder complexante desse reagente com relação ao Ca^{2+} , aparentemente inibindo ou revertendo sua reação com o P. Dessa forma, precipitados menos estáveis formados durante a extração com o NaOH seriam recuperados pela ação do citrato, porém sem um grande ataque a fração do P - Ca, visto o alto pH tamponado pelo bicarbonato.

Nesse contexto, segundo Perrot (1992), a presença do Ca^{2+} causa um decréscimo nas quantidades de P orgânico extraível por extratores alcalinos, devido à precipitação do P com o Ca. O autor concluiu que o EDTA foi o melhor extrator, porém a sua inclusão introduz a possibilidade de dissolução de rochas fosfatadas presentes. Então, por pré-lavagens com soluções de NaCl e usando baixas concentrações de EDTA, o autor conseguiu melhores extrações das frações de P sem interferências do Ca trocável.

Nas últimas décadas, a preocupação com o P de compostos orgânicos (Po) tem aumentado, e a incorporação de extratores para essas formas de P tem sido feita nos métodos de fracionamento. Os extratores comumente usados são o NaHCO_3 0,5 mol/L a pH 8,5 e concentrações variáveis de soluções ácidas ou alcalinas. Nos solos, o P extraído pelo NaHCO_3 tem sido relacionado aos componentes RNA, nucleotídeos e glicerofosfatos, de fácil mineralização por microorganismos do solo, contribuindo para a disponibilidade de P para a planta em curto prazo e posteriores extrações ácidas e alcalinas relacionadas ao P disponível em longo prazo (Bowman e Cole, 1978; Ivanoff et al. 1998).

Pelo fracionamento de Hedley et al. (1982), o P mais disponível é extraído por uma resina de troca aniônica. O extrator NaHCO_3 0,5 mol/L é utilizado para distinção do P orgânico e inorgânico mais lábil. Por meio desse extrator, com o tratamento de uma segunda amostra com clorofórmio, é possível a determinação do P microbiano por diferença com a amostra não tratada. A extração posterior é feita com NaOH 0,1 mol/L, para distinção do P mais fortemente adsorvido superficialmente aos óxidos de Fe e Al, sem descartar a possibilidade de extração do P orgânico nesse extrator. Com o uso do ultra-som e extração com NaOH, é possível a determinação do P ocluído nos agregados. A etapa posterior é a extração com HCl 1 mol/L, para determinar o P associado a carbonatos e na forma de apatita e, por último, a digestão

da amostra com H_2SO_4 18 mol/L e H_2O_2 18 cL/L, constituindo a fração residual (contendo P orgânico e P inorgânico). Com a utilização de extratores mais brandos, é possível identificar frações de P no solo que são mais sujeitas a alterações devido ao manejo e à atividade microbiana. Segundo os autores, o P extraído pelo NaOH é menos disponível às plantas e corresponde ao P adsorvido mais fortemente e associado aos óxidos amorfos e cristalinos de Fe e Al. Com relação ao P orgânico, o bicarbonato extrai formas menos estáveis e o NaOH formas mais estáveis. Já na fração residual existe uma mistura do P inorgânico e P-Ca ocluso em minerais e do P orgânico não extraível nos extratores anteriores.

2.2. Estudos do P pelos diferentes métodos de fracionamento

Trasar-Cepeda et al. (1986), em um estudo comparativo entre o fracionamento de Hedley e colaboradores e de Chang e Jackson, encontraram alta correlação do P inorgânico entre a soma das frações P-resina, P-bicarbonato e P-NaOH (Hedley et al. 1982) e a soma das frações P- NH_4Cl , P- NH_4F e P-NaOH (Chang e Jackson, 1957). O P-NaOH no fracionamento de Hedley e colaboradores foi o de maior participação (74%) e o método de Chang e Jackson extraiu, em média, 401 mg/kg de P inorgânico enquanto o método de Hedley e colaboradores extraiu, em média, 220 mg/kg. Os autores concluíram que o método de Chang e Jackson foi mais satisfatório na caracterização das formas de P mais fortemente retidas (P-occluso e P-Al e P-Fe após extração com ditionito-citrato), considerando a fração residual (digestão da amostra com H_2SO_4 18 mol/L e H_2O_2 18 cL/L) do fracionamento de Hedley e colaboradores de menor valor descritivo. Contudo, o fracionamento de Hedley e colaboradores caracteriza melhor as formas mais disponíveis de P. Trasar-Cepeda et al. (1986) concluem que, para uma visão completa do P no solo, é necessária a união dos dois métodos de fracionamento.

Guo e Yost (1998) criticaram os métodos de fracionamento com diferentes frações sem uma aplicação prática das mesmas para o manejo do solo. Os autores fizeram uma separação do P em três reservas, sendo elas: *prontamente disponível*, *reversivelmente disponível* e *disponível em longo prazo*, considerando a resposta à cultura de milho do P disponível em um ciclo da cultura, avaliando ainda a relação de equilíbrio entre as frações mais e menos disponíveis utilizando o fracionamento de Hedley et al. (1982). Para os solos menos intemperizados, o prontamente

disponível foi representado pelo P extraído por papel impregnado com óxidos (Strip-P) e pelo $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ (inorgânico) e o reversivelmente disponível foi representado pelas frações restantes [P-NaOH, P-HCl, P-residual (H_2SO_4 18 mol/L e H_2O_2 18 cL/L)]. Para esses solos, não foi detectado o P disponível em longo prazo. Para os solos mais intemperizados, o prontamente disponível também consistiu no P-Strip e NaHCO_3 (inorg.). O NaOH-P (inorg) (o de maior contribuição), o $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ (orgânico), o NaOH-P(orgânico) e o HCl-P foram considerados juntos a fração reversivelmente disponível. O P residual foi considerado o disponível em longo prazo. Desse modo, a fração prontamente disponível não diminuiu drasticamente com a contínua retirada pela planta, sendo esta fração equilibrada pela fração reversivelmente disponível, que é representada por diferentes frações em um solo menos intemperizado quando comparado com um solo mais intemperizado.

Gou et al. (2000) examinaram a relação de equilíbrio entre diferentes frações do fracionamento de Hedley et al. (1982) modificado pelos autores, para diferentes tipos de solo quando colocados diante o intensivo crescimento de plantas (milho e soja). O P extraído por papel impregnado de óxidos de Fe (Strip-P) e pelo bicarbonato de sódio ($\text{NaHCO}_3\text{-P}$) foram os mais sensíveis com a retirada de P pela planta. O P extraído por HCl (HCl-P) e o P residual nos solos menos intemperizados diminuíram com a retirada pela planta em uma maior taxa que o Strip-P e $\text{NaHCO}_3\text{-P}$, demonstrando a atuação de equilíbrio do P-residual e HCl-P para as frações mais disponíveis. Para os solos mais intemperizados, esta relação de equilíbrio com as frações mais disponíveis foi detectada na fração extraída com NaOH (NaOH-P inorgânico). Desse modo, existe uma relação de equilíbrio entre as frações mais disponíveis (Strip-P e $\text{NaHCO}_3\text{-P}$) e a fração NaOH-P para os solos mais intemperizados, sendo esta relação de equilíbrio predominante entre as frações mais disponíveis e as frações HCl-P e Residual-P para os solos menos intemperizados. A fração residual nos solos mais intemperizados apresentou uma relação de equilíbrio somente em longo prazo.

2.3. Experimentos de otimização por meio de concentrações relativas ótimas das misturas ternárias e uso de componentes-modelo

A essência de um bom planejamento de otimização consiste em projetar um experimento, de forma que ele seja capaz de fornecer a informação que se procura,

pela utilização das melhores combinações dos componentes da mistura, maximizando ou minimizando algum tipo de resposta com o mínimo número de ensaios.

Os principais problemas relacionados a procedimentos de especiação dos elementos no solo são decorrentes da dificuldade de estimar uma fração associada a um componente individualizado do solo de forma correta, sendo processos de readsorção e a falta de seletividade os principais fatores responsáveis por esse estorvo (Egreja Filho, 2000). Componentes-modelo são fases sólidas representantes dos componentes individualizados do solo com seus aspectos químicos e mineralógicos semelhantes aos dos solos em seu ambiente natural. Sujeitando os componentes-modelo a extrações discretas, é possível estabelecer uma condição ótima de extração por métodos de otimização e ainda avaliar a influência dos diferentes extratores em cada componente-modelo individualizado. Assim, processos de readsorção e falta de seletividade podem ser avaliados de modo mais criterioso, definindo ainda a melhor seqüência de extração para a melhoria do procedimento de fracionamento. Um quesito importante está relacionado à escolha dos componentes-modelo e ao conhecimento dos mecanismos de interação desses componentes com o P. A utilização de componentes-modelo adequados pode trazer informações valiosas na compreensão da natureza e intensidade das interações P-fase sólida e dos mecanismos e eficiência de cada extrator.

A utilização de misturas com três componentes (reagentes) apresenta a vantagem de poderem ser reunidos componentes que propiciem a dissolução/extração, além de outros que favoreçam a reação e minimizem os processos de readsorção/precipitação. Um experimento de misturas ternárias é aquele no qual três componentes são misturados em diferentes proporções e uma resposta é obtida para cada conjunto de componentes. O propósito geral desses experimentos é tornar possível, pelas superfícies de resposta, a estimativa das propriedades de um sistema multicomponente, a partir de um número limitado de observações (Scheffé, 1965; Cornell, 1990; Barros Neto et al., 1996; Reis e Andrade, 1996; Egreja Filho, 2000).

No experimento com misturas, os ensaios representam proporções em volume de componentes (ou quantidade) com somatório constante, e, portanto, não são independentes. A condição de dependência dos fatores estudados (componentes da mistura) leva a diferentes espaços experimentais, de acordo com o número de

componentes. As propriedades de uma mistura são então determinadas pelas proporções relativas de seus componentes. O triângulo equilátero que constitui o "simplex" de misturas ternárias é formado por um plano diagonal contido em um cubo, onde a soma das proporções dos componentes em qualquer ponto do triângulo é igual a 1 ou 100 % (Figura 1). As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo (Barros Neto et al. et al., 1996).

Os pontos situados sobre os vértices do triângulo correspondem aos componentes puros, enquanto os situados sobre os lados correspondem às misturas binárias. As misturas ternárias são obtidas de pontos contidos no interior do triângulo. As respostas resultantes da atuação das diferentes misturas podem ser representadas por uma superfície acima do triângulo, mais facilmente analisada pela sua projeção no plano, representadas por linhas de contorno semelhante a curvas de nível.

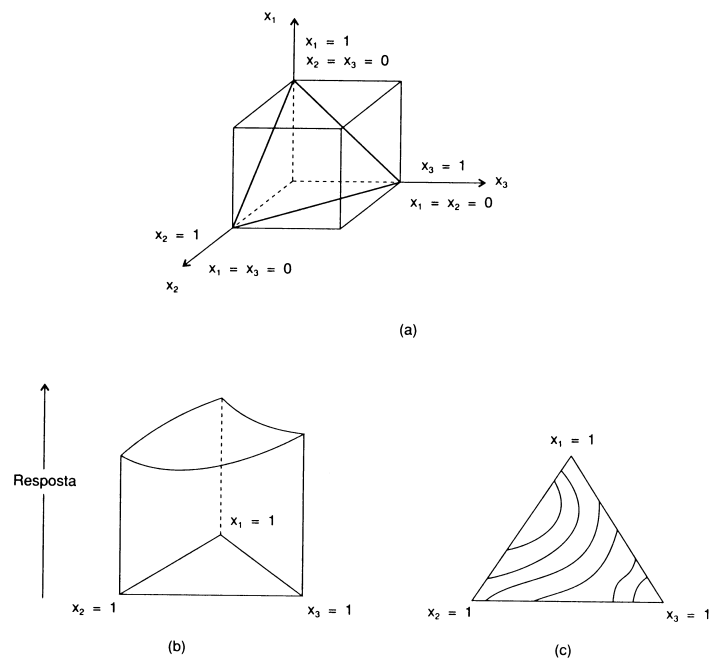


Figura 1.(a) O espaço experimental para mistura de tres componentes resume-se aos pontos pertencentes ao triângulo. (b) Uma superfície de resposta para todas as possíveis misturas dos componentes 1, 2 e 3. (c) Curvas de nível dessa superfície de resposta (Barros Neto et al., 1996).

Os modelos matemáticos que descrevem o comportamento dos sistemas multicomponentes são ajustados por pontos pré-selecionados, empregando um número mínimo necessário de ensaios para melhor adequação estatística do modelo. Diante dos resultados desses ensaios, faz-se a adequação do melhor modelo

matemático por respostas obtidas que podem ser aditivas, sinérgicas ou antagônicas. Embora a analogia de experimentos fatoriais não possa ser feita com misturas ternárias devido à condição de dependência dos componentes da mistura, o efeito sinérgico seria correspondente a uma interação positiva entre componentes, o antagônico seria correspondente a uma interação negativa e o aditivo seria correspondente a uma interação não-significativa entre componentes (Sheffé, 1965).

As equações de regressão dos modelos matemáticos que descrevem as misturas têm menos coeficientes a serem estimados que os polinômios comumente utilizados nas análises das superfícies de resposta e, em particular, o termo constante (b_0) é removido do modelo. Esta simplificação pode ser feita, pelo fato de que a soma $x_1 + x_2 + x_3$ é sempre igual a 1, podendo-se, por artifícios matemáticos, embutir-se o termo b_0 na estimativa dos demais, sendo todo esse procedimento matemático descrito em detalhes por Barros Neto et al. (1996).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Obtenção dos componentes-modelo

Foram obtidos componentes-modelo correspondentes às fases puras dos minerais gibbsita, goethita, hematita e ferridrita.

Os óxidos de Fe cristalinos naturais foram obtidos por concentração dos óxidos de Fe, após tratamento com NaOH 5 mol/L de acordo com Kämpf e Schwertmann (1982) e lavados de acordo com o mesmo método modificado por (Netto, 1996).

A goethita natural foi obtida da fração argila de um solo com quantidade desprezível de hematita (Latosolo Amarelo distrófico mesoférico).

Amostras da fração argila do horizonte B de um Latossolo Vermelho perférico, depois de tratadas com NaOH 5 mol/L e calcinadas a 600 °C, foram utilizadas como hematita natural, livre de goethita. Os componentes-modelo sintéticos (goethita e hematita) sem substituição isomórfica foram obtidos da marca BAYER.

Foi sintetizado, em laboratório, óxido de Fe amorfo (ferridrita de 2 linhas pela difração de Raios-X), pela precipitação dos íons Fe^{3+} na forma de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em meio alcalino (pH entre 7 e 8) (Schwertmann e Cornell, 1991).

A gibbsita foi obtida pela desferrificação de uma amostra de bauxita em oito etapas, segundo o método descrito por Coffin (1963). Para isso, utilizou-se a fração argila de amostras de bauxitas oriundas da Alcan e de Trombetas.

3.2. Caracterizações físicas, mineralógicas e químicas dos materiais em estudo

3.2.1 Superfície específica por N₂

A superfície externa dos componentes-modelo foi determinada pela adsorção do gás N₂ (21 pontos) usando Quantachrome Autosorb Gas Sorption System. O nitrogênio foi posto em contato com a amostra em pó (adsorbente) à temperatura perto da correspondente à de condensação do gás (adsorbato), sendo este adsorvido na superfície do sólido. Quando o equilíbrio é alcançado, a amostra é trazida à temperatura ambiente e o volume de N₂ dessorvido é medido. A quantidade do gás adsorvido é relacionada a diferentes pressões parciais pela equação BET:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{(C - 1) \times p}{V_m \times C \times p_0}$$

em que:

V = volume de gás adsorvido à pressão p

p₀ = pressão de vapor de saturação do gás

V_m = volume de adsorbato requerido para adsorver em monocamada

C = constante para o sistema utilizado.

Com os dados de adsorção, P/(p - p₀) é plotado contra p/p₀ para obtenção de uma isoterma com declividade igual a (C-1)/V_mC e o intercepto em 1/(V_mC). A superfície total das amostras foi calculada pela relação:

$$St = (V_m/M) \times N \times A_m$$

em que:

St = superfície total em m²

V_m = peso do N₂ em monocamada

M = peso molecular do N₂

N = número de Avogadro, e

A_m = seção cruzada do N₂ (0,162 nm²)

O resultado final foi expresso como superfície específica, dividindo St pelo peso da amostra (em g) seca em estufa.

3.2.2. Difractometria de Raios-X

Os difratogramas foram obtidos de aparelho RIGAKU, com radiação de $\text{CoK}\alpha$, operado a 40 kV e 30 mA. As amostras foram irradiadas em lâminas de vidro (esfregação e em pó). Foram irradiadas lâminas dos diferentes componentes-modelo, confirmando sua composição, grau de pureza e de cristalinidade, onde foram identificadas qualitativamente as respectivas composições mineralógicas.

3.2.3. Análise térmica diferencial

Foi efetuada nos óxidos de Al a análise térmica diferencial (DTA), em aparelho RIGAKU, modelo PTC-10A, operado com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, até a temperatura de 800 °C, em atmosfera ambiente. De posse dos resultados obtidos, promoveu-se a quantificação de caulinita e gibbsita, baseando-se na comparação com padrões das áreas dos picos endotérmicos (DTA) encontrados nas amostras.

3.2.4. Cálculo da substituição isomórfica de Fe por Al

A substituição isomórfica de Fe por Al nos óxidos cristalinos de Fe presentes na fração argila concentrada foi calculada utilizando-se a seguinte fórmula (Fontes, 1988):

$$\text{Al}_{\text{sub}} = \frac{[(\text{Al}_{\text{est}} / 26,981) \times 100]}{[(\text{Al}_{\text{est}} / 26,981) + (\text{Fe}_{\text{c}} / 55,847)]}$$

em que:

Al_{sub} = Al em substituição isomórfica com Fe em cmol/mol

Fe_{c} = Fe cristalino solubilizado pelo extrator seletivo de óxidos de Fe cristalinos em dag/kg

Al_{est} = Al estrutural obtido pelo mesmo extrator dos óxidos de Fe cristalinos em dag/kg

Massa molar do Al = 26,981

Massa molar do Fe = 55,847

O cálculo da substituição isomórfica (SI_{goe}) por meio da difração de Raios-X foi feito segundo a fórmula postulada por Schulze (1982) para o cálculo da percentagem de substituição isomórfica de Fe por Al em goethitas:

$$SI_{goe} = 1.730 - 572 \times c$$

em que:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{(d_{110})^2} - \frac{1}{(d_{111})^2}}} \text{ e}$$

SI_{goe} = Substituição isomórfica de Al por Fe, em cmol/mol

d_{110} = espaçamento entre planos na direção (110) em nm

d_{111} = espaçamento entre planos na direção (111) em nm

A lógica desse cálculo baseia-se no fato de que a substituição isomórfica pode causar uma alteração no tamanho do cristal, o que resulta na mudança da posição dos picos relacionados com essa substituição. Para o ajustamento do aparelho quanto à posição exata dos picos, foi utilizado um padrão interno de silício elementar.

Com princípio semelhante ao do cálculo da substituição isomórfica na goethita, Schwertmann et al. (1979) propuseram a seguinte fórmula para o cálculo da substituição isomórfica do Fe por Al na hematita (SI_{hem}):

$$SI_{hem} = 3.098,8 - 615,12 \times C$$

em que:

$$C = (d_{110} \times 2)$$

SI_{hem} = Substituição isomórfica de Al por Fe, em cmol/mol

d_{110} = espaçamento entre planos na direção (110) em nm.

3.2.5. Cálculo do Diâmetro Médio do Cristalito

A partir do difratograma dos componentes-modelo, calculou-se o diâmetro médio do cristalito (DMC) perpendicular aos planos hkl dos minerais. Para o cálculo, foi utilizada a equação de Scherrer (Klug e Alexander, 1954) e valores da largura a meia altura dos reflexos (111), (110) e (130) para a goethita; (012), (110) e (104) para a hematita; e (002) e (110) para a gibbsita. A equação empregada foi:

$$DMC_{hkl} = \frac{k \times \lambda \times 57,3}{\beta \times \cos \theta}$$

em que:

DMC_{hkl} = diâmetro médio do cristalito perpendicular ao plano hkl em nm
 k = constante relacionada ao fator cristalinidade igual a 0,89
 λ = comprimento de onda da fonte utilizada nas radiações de Raios-X
 $(C_{\alpha} = 0,179026 \text{ nm})$
 β = largura a meia altura corrigida
 θ = ângulo de Bragg
 $57,3$ = fator de conversão de graus para radianos

A largura a meia altura corrigida foi calculada a partir dos dados apresentados por Klug e Alexander (1954), para ângulos de Bragg baixos ou moderados, e ajustado por Mello et al. (2001), resultando na seguinte equação:

$$y = 1,0005 - 4,3335x^2 + 4,9618x^{2,5} - 1,6277x^3 \quad R^2 = 0,9998$$

em que:

$y = \beta/B$; e $x = b/B$, sendo

B = largura a meia altura da reflexão em estudo (em $^{\circ} 2\theta$)

b = largura a meia altura instrumental (em $^{\circ} 2\theta$) obtido pelo reflexo do quartzo a $30,8^{\circ} 2\theta$

3.2.6. Ataque triácido

Foi realizado o ataque triácido, segundo EMBRAPA (1997), com algumas modificações, onde amostras de 0,1500 g dos componentes-modelo foram submetidas à dissolução por HCl_{conc} , HNO_3_{conc} e HF_{conc} com aquecimento em chapa quente ($350^{\circ}C$), sendo os teores de P, Al e Fe determinados por espectroscopia de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICPOES).

3.2.7. Dissolução seletiva dos componentes-modelo

Os teores de Fe e Al dos componentes-modelo utilizados foram obtidos por solubilização por meio das misturas ternárias de ditionito/citrato/EDTA e $HCl/\text{Ácido Ascórbico}/EDTA$ nas concentrações determinadas pela região de máxima dissolução do procedimento de extração de Fe cristalino otimizado por Egreja Filho (2000). O Fe e o Al foram determinados por ICPOES.

3.2.8. Óxidos de ferro e alumínio extraídos por oxalato de amônio

Após pesado 0,4000 g dos componentes-modelo, colocou-se em tubos de PVC opaco juntamente com 10 mL do “reagente de Tamm” (700 mL de oxalato de amônio 0,2 mol/L com 535 mL de ácido oxálico 0,2 mol/L a pH 3). Imediatamente, o tubo foi tampado, sendo importante que a reação ocorra na ausência de luz. Após tampados, os tubos foram agitados durante 2 horas e levados à centrifugação a 2000 rpm por 10 minutos. No sobrenadante, após diluições, o Fe e Al foram determinados por ICPOES.

3.3. P-remanescente

Pesou-se o equivalente a 2,5 cm³ de solo, adicionando-se 25 mL de CaCl₂ 0,01 m contendo 60 mg/L de P em tubos de centrífuga (Alvarez et al., 2000). Após agitação (horizontal pendular) por um período de 1 h, centrifugou-se e se determinou no sobrenadante o P por espectrofotometria pelo método do azul de molibdênio utilizando o ácido ascórbico como redutor, conforme modificado por Braga e Defellipo (1974).

3.4. Obtenção dos componentes-modelo saturados com P

Foi feita a incubação dos componentes-modelo com P na forma de K₂HPO₄, objetivando a saturação máxima dos mesmos. Utilizou-se para isso a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) obtida na literatura para óxidos sintéticos (Borggard, 1983; Muljadi et al., 1966). A dose utilizada na primeira incubação correspondeu a quatro vezes a CMAP, em uma relação solo:solução de 1:4 em agitação periódica. O pH foi mantido em aproximadamente 5 para a gibbsita e 7 para os óxidos de Fe, sendo este o pH para máxima adsorção de acordo com a literatura (Borggard, 1983; Muljadi et al., 1966). O período de incubação foi de 30 dias, ajustando-se periodicamente o pH, sendo mantidos à temperatura ambiente. Uma segunda incubação foi realizada, nas mesmas condições anteriores, porém em um período de incubação de 10 dias e com menores doses. Após o período de incubação, os componentes-modelo foram lavados com água deionizada e secos em estufa a temperatura de 40 °C, triturados e passados em peneira de 0,177 mm.

3.5. Avaliação da extração de P por malato e oxalato

Previamente à utilização dos ácidos orgânicos em misturas, foi avaliado o poder de extração dos mesmos em diferentes valores de pH, concentrações e natureza dos componentes-modelo. A extração por malato e oxalato foi feita em um período de 30 min, em agitação tipo horizontal pendular. As concentrações utilizadas de ácidos orgânicos foram de 0,005; 0,020; 0,035; 0,050; e 0,065 mol/L para cada componente-modelo natural com força iônica de 0,025 mol/L ajustada com NaCl, em pH 4 e 7 após se manter estabilizado por um período de 18 horas. A determinação do Fe, Al e P foi feita por ICPOES.

3.6. Determinação das condições ótimas de extração

Foi avaliada a capacidade de liberação do P associado a cada componente-modelo pelos extratores descritos na literatura como adequados para a remoção do P naquelas frações, bem como o ataque dos mesmos a outras frações que não deveriam ser atacadas. Foram, então, efetuadas extrações discretas nos componentes-modelo incubados, com misturas ternárias em planejamentos de otimização do tipo simplex centróide. A região da superfície de resposta (concentrações dos três componentes) foi avaliada e delimitada em função dos melhores resultados, objetivando melhorar o desempenho da extração, maximizando ou minimizando algum tipo de resposta. O planejamento tipo simplex centróide foi utilizado (Quadro 1, Figura 2), uma vez que os componentes isolados (considerados também como extratores) apresentavam capacidade de extração na matriz sólida. Além dos pontos necessários para o ajuste em modelos cúbicos especiais, foram inseridos pontos de verificação (8, 9 e 10) nas regiões onde os modelos ajustados apresentam deficiência na descrição do fenômeno. Além disso, a inserção desses pontos permite o desdobramento do resíduo em erro puro e falta de ajuste do modelo (Barros Neto et al., 1996).

3.6.1. Fósforo adsorvido à gibbsita

Foi utilizado o NH_4F recomendado para extração do P ligado a Al pelo método de fracionamento de Chang e Jackson (1957), juntamente com outros extratores, objetivando a melhoria do desempenho da extração dessa fração. Os

componentes-modelo utilizados foram previamente submetidos à extração com KNO_3 1 mol/L por um período de 1 h em uma relação solo:solução de 50:1.

Quadro 1. Matriz experimental tipo simplex centróide com os pontos correspondentes aos ensaios de extração das misturas dos componentes (fase líquida) A, B e C

Ensaio da matriz experimental	frações		
	A	B	C
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	0,5	0,5	0
5	0,5	0	0,5
6	0	0,5	0,5
7	0,333	0,333	0,333
8	0,667	0,1667	0,1667
9	0,1667	0,1667	0,667
10	0,1667	0,667	0,1667

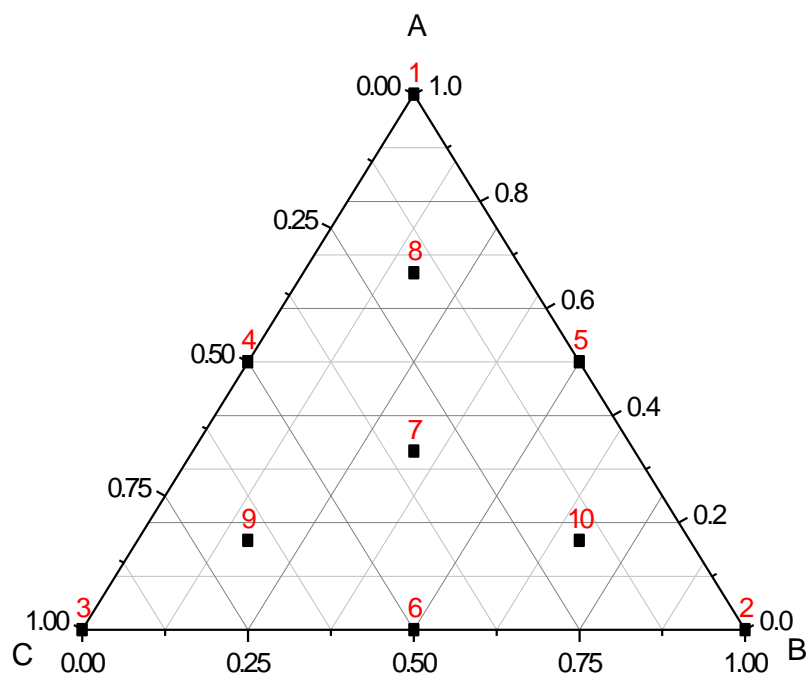


Figura 2. Representação dos pontos experimentais no diagrama ternário da matriz experimental simplex centróide.

3.6.1.1. Avaliação das concentrações dos extratores otimizando a extração frente à interferência e à readsorção

Foi utilizada uma matriz experimental do tipo simplex centróide, empregando o EDTA com a principal função de complexar o Ca^{2+} em solução. Utilizou-se, também, o citrato de sódio no intuito de o mesmo ser adsorvido a sítios hidroxílicos livres, evitando, desse modo, a readsorção do P extraído (Quadro 2). Duas condições experimentais de extração foram utilizadas:

1- Condição do meio simulando maior eficiência de extração – Foi avaliada a extração no componente-modelo gibbsita utilizando o NH_4F 0,5 mol/L pH 8,5 como o extrator do P ligado a Al (Fife, 1962), em combinação com o EDTA e citrato em matriz experimental tipo simplex centróide.

2- Condição do meio simulando menor eficiência de extração - Foi de intenção utilizada a condição de extração em que o processo de readsorção do P extraído e em solução, para outras frações, e a presença do Ca^{2+} tornassem o extrator NH_4F 0,5 mol/L pH 8,5 menos eficiente. Para tanto, adicionou-se 5 cmol/kg de Ca^{2+} e goethita natural como a fração readsorvente na mesma quantidade da gibbsita em peso. O pH dos extratores EDTA e citrato foi estabelecido em 8,5. Com isso, foi possível avaliar a interferência dessas condições na eficiência de extração do NH_4F , assim como o desempenho do EDTA e citrato na minimização dessas interferências.

O P foi determinado por espectrofotometria pelo método do azul de molibdênio utilizando o ácido ascórbico como redutor, conforme modificado por Braga e Defellipo (1974). Para eliminação da interferência do citrato na formação da cor pelo método do azul de molibdênio, foi utilizada a digestão com H_2O_2 descrita por Chang e Jackson (1957) em todos os pontos da matriz experimental, visto que testes prévios demonstraram mesma exatidão na determinação do P para as diferentes combinações de misturas.

3.6.1.2. Avaliação das concentrações de malato, oxalato e fluoreto de amônio na otimização da extração de P adsorvido à gibbsita

Neste segundo ensaio, foram adicionados, além do NH_4F , o malato e o oxalato, em matriz experimental tipo simplex centróide, em pH 6,5 (Quadro 3). A

Quadro 2. Matriz experimental utilizada na extração de P ligado a gibbsita em maior e menor eficiência de extração. Tempo de Agitação: 60 min. Tipo de agitação: horizontal pendular. Temperatura: Ambiente. Quantidade de Amostra: 0,20 g. Massa da fração reabsorvente: 0,20 g (utilizado no planejamento em menor eficiência de extração). Volume de Extrator: 20 mL

Ponto da matriz experimental	Volume dos componentes em cada ensaio da matriz			Quantidade dos componentes no volume final de 20 mL ⁽¹⁾		
	NH ₄ F	Citrato	EDTA	NH ₄ F	Citrato	EDTA
	1,2 mol/L	0,3 mol/L	0,05 mol/L			
	-----mL-----			-----mmol-----		
1	20	0	0	24	0	0
2	0	20	0	0	6	0
3	0	0	20	0	0	1
4	10	10	0	12	3	0
5	10	0	10	12	0	0,5
6	0	10	10	0	3	0,5
7	6,667	6,667	6,667	8	2	0,333
8	13,333	3,333	3,333	16	1	0,0167
9	3,333	3,333	13,333	4	1	0,6667
10	3,333	13,333	3,333	4	4	0,0167

(1) Considerando a respectiva participação dos componentes na reação, temos uma soma constante de $\text{NH}_4\text{F} + 4 \text{ Citrato EDTA} + 24 \text{ EDTA} = 24 \text{ mmol}$

Quadro 3. Matriz experimental utilizada na extração do P ligado a gibbsita. Tempo de Agitação: 30 min. Tipo de agitação: horizontal pendular. Temperatura: Ambiente. Massa de Amostra: 0,20 g. Volume de Extrator: 20 mL.

Ponto da matriz experimental	Volume dos componentes em cada ensaio da matriz			Quantidade dos componentes no volume final de 20 mL ⁽²⁾		
	NH ₄ F	Malato	Oxalato	NH ₄ F	Malato	Oxalato
	0,5 mol/L	0,15 mol/L	0,09 mol/L			
	-----mL-----			-----mmol-----		
1	20	0	0	10	0	0
2	0	20	0	0	3	0
3	0	0	20	0	0	1,8
4	10	10	0	5	1,5	0
5	10	0	10	5	0	0,9
6	0	10	10	0	1,5	0,9
7	6,667	6,667	6,667	3,333	1	0,6
8	13,333	3,333	3,333	6,667	0,5	0,3
9	3,333	3,333	13,333	1,667	0,5	0,3
10	3,333	13,333	3,333	1,667	1,5	1,2

(2) Considerando a respectiva participação dos componentes na reação, tem-se uma soma constante de $1\text{NH}_4\text{F} + 3,333 \text{ Malato} + 5,555 \text{ Oxalato} = 10 \text{ mmol}$

concentração de NH_4F foi diminuída visando à menor participação desse nas misturas. O tempo de extração foi estabelecido de acordo com testes prévios (tempos de 30, 45 e 60 min) e, em função de não ter havido influência do tempo na percentagem de extração, estabeleceu-se 30 min. Na mesma matriz experimental, foi avaliada a percentagem de dissolução dos minerais. P, Fe e Al extraídos foram determinados por ICPOES.

3.6.2. Fósforo adsorvido aos óxidos de ferro

Neste ensaio, foi utilizado o NaOH juntamente com o citrato e o EDTA, ambos com função de complexar o Ca^{2+} em solução (Quadro 4). Foram utilizadas condições simulando maior e menor eficiência de extração pelo NaOH (as mesmas condições apresentadas no item 3.4.1.1. na simulação de maior e menor eficiência para o extrator NH_4F , com a mudança da fração reabsorvente para a gibbsita). A dissolução dos minerais foi avaliada na mesma matriz experimental. O P foi determinado pelo mesmo método do item 3.4.1.1.

Quadro 4. Matriz experimental utilizada na extração do P adsorvido à óxido de Fe. Tempo de Agitação: 16 h. Tipo de agitação: horizontal pendular Temperatura: Ambiente. Massa de Amostra: 0,20 g. Massa da fração reabsorvente: 0,20 g (planejamento em menor eficiência de extração). Volume de Extrator: 20 mL

Ponto da matriz experimental	Volume dos componentes em cada ensaio da matriz			Quantidade dos componentes no volume final de 20 mL ⁽³⁾		
	NaOH 0,1 mol/L	Citrato 0,3 mol/L	EDTA 0,05 mol/L	NaOH	Citrato	EDTA
	-----mL-----			-----mmol-----		
1	20	0	0	2	0	0
2	0	20	0	0	6	0
3	0	0	20	0	0	1
4	10	10	0	1	3	0
5	10	0	10	1	0	0,5
6	0	10	10	0	3	0,5
7	6,667	6,667	6,667	0,667	2	0,333
8	13,333	3,333	3,333	1,333	1	0,166
9	3,333	3,333	13,333	0,333	1	0,667
10	3,333	13,333	3,333	0,333	4	0,166

(3) Considerando a respectiva participação dos componentes na reação, tem-se uma soma constante de $3 \text{ NaOH} + \text{Citrato} + 6 \text{ EDTA} = 6 \text{ mmol}$

3.6.3. Fósforo ocluso em óxido de Fe

Para este ensaio, foram escolhidos extratores convencionalmente utilizados para dissolução de Fe cristalino. Foram utilizados ditionito de sódio, EDTA e citrato (Quadro 5). Os componentes-modelo utilizados passaram previamente por uma extração com NaOH 0,1 mol/L por 16 horas, dentro da premissa de que esse procedimento extrai o P adsorvido à superfície (Hedley et al., 1982). A massa dos componentes-modelos foi diminuída por problemas no método (o peso de 0,2000 g sofria sedimentação na velocidade de agitação utilizada). As matrizes experimentais foram do tipo simplex centróide e as concentrações utilizadas foram baseadas dentro da região de maior eficiência de extração obtida por Egreja Filho (2000) na otimização da solubilização de óxidos de Fe cristalinos. Na escolha dessas concentrações, procurou-se em uma mesma região de eficiência de extração, menores concentrações de citrato e EDTA. Com o objetivo de amenização do ataque aos minerais, entre os complexantes, o EDTA, por formar complexos mais estáveis com o Fe $\{pK_{[Fe(EDTA)^2]} = 10,77\}$, teve sua concentração mais baixa em comparação ao citrato $\{pK_{[Fe(C_6H_5O_7)^-]} = 3,08\}$. O pH ótimo das soluções extratoras foi estabelecido em torno de 7,3, que segundo Aguilera e Jackson (1956), propicia maior poder de redução dos óxidos de Fe e menor possibilidade de formação de sulfetos.

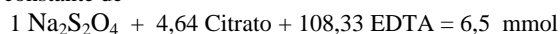
Nesse contexto, dois ensaios foram conduzidos. No primeiro, procurou-se a região de menor dissolução, porém com a obrigatória participação dos complexantes, objetivando a dissolução parcial e mais externa do mineral (Quadro 5). Em um segundo ensaio (Quadro 6), as concentrações foram baseadas nos resultados do primeiro ensaio, objetivando a extração do P ocluído em camadas mais externas pela menor dissolução que o esperado no ensaio anterior. Então, após o resultado do primeiro ensaio, a concentração do ditionito foi diminuída em 60 %, a do citrato em 25 % e do EDTA em 10 %. O Fe solubilizado foi determinado por espectrometria de absorção atômica.

A posterior avaliação das combinações de extratores selecionadas foi realizada nas mesmas condições do ensaio experimental (pH, temperatura, relação solo:extrator, agitação, tempo) e os teores de Fe, Al e P foram determinados por ICPOES.

Quadro 5. Matriz experimental utilizada na extração do P ocluso em óxidos de Fe. Tempo de Agitação: 45 min. Tipo de agitação: vertical pendular Temperatura: 50 °C. Massa de Amostra: 0,15 g. Volume de Extrator: 20 mL

Ponto da matriz experimental	Volume dos componentes em cada ensaio da matriz			Quantidade dos componentes no volume final de 20 mL ⁽⁴⁾		
	Na ₂ S ₂ O ₄	Citrato	EDTA	Na ₂ S ₂ O ₄	Citrato	EDTA
	0,325 mol/L	0,07 mol/L	0,003 mol/L			
	-----mL-----			-----mmol-----		
1	20	0	0	6,5	0	0
2	0	20	0	0	1,4	0
3	0	0	20	0	0	0,06
4	10	10	0	3,25	0,7	0
5	10	0	10	3,25	0	0,03
6	0	10	10	0	0,7	0,03
7	6,667	6,667	6,667	2,167	0,467	0,02
8	13,333	3,333	3,333	4,333	0,233	0,01
9	3,333	3,333	13,333	1,083	0,233	0,04
10	3,333	13,333	3,333	1,083	0,933	0,01

(4) Considerando a respectiva participação dos componentes na reação, tem-se uma soma constante de



Quadro 6. Matriz experimental utilizada na extração do P ocluso em óxidos de Fe. Tempo de Agitação: 45 min. Tipo de agitação: vertical pendular Temperatura: 50 °C. Massa de Amostra: 0,15 g. Volume de Extrator: 20 mL

Ponto da matriz experimental	Volume dos componentes em cada ensaio da matriz			Quantidade dos componentes no volume final de 20 mL ⁽⁵⁾		
	Na ₂ S ₂ O ₄	Citrato	EDTA	Na ₂ S ₂ O ₄	Citrato	EDTA
	0,2 mol/L	0,0175 mol/L	0,0027 mol/L			
	-----mL-----			-----mmol-----		
1	20	0	0	4	0	0
2	0	20	0	0	0,35	0
3	0	0	20	0	0	0,054
4	10	10	0	2	0,175	0
5	10	0	10	2	0	0,027
6	0	10	10	0	0,175	0,027
7	6,667	6,667	6,667	1,333	0,116	0,018
8	13,333	3,333	3,333	2,667	0,058	0,009
9	3,333	3,333	13,333	0,667	0,058	0,036
10	3,333	13,333	3,333	0,667	0,233	0,009

(5) Considerando a respectiva participação dos componentes na reação, tem-se uma soma constante de $1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 11,43 \text{ Citrato} + 74,07 \text{ EDTA} = 4 \text{ mmol}$

3.7. Análises estatísticas

Os modelos que descrevem os resultados de recuperação de P pelas diferentes misturas foram obtidos por regressão e os diagramas ternários com as projeções das superfícies de resposta dos modelos foram obtidos pelo programa STATISTICA 6.0[®]. As demais análises estatísticas foram feitas pelo Sistema para Análises Estatísticas e Genéticas (SAEG).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Características químicas e mineralógicas dos componentes-modelo utilizados

Os óxidos naturais foram obtidos dos solos por procedimento de concentração com NaOH 5 mol/L. Pelos resultados obtidos nos difratogramas de Raios-X (Figura 3), pode-se observar ausência de minerais como caulinita e gibbsita, demonstrando a eficiência do método. Porém, micas e quartzo não são totalmente solubilizados; na goethita natural, pode-se observar picos de pequena intensidade referentes a ilita e, na hematita natural, picos de quartzo apareceram de forma mais intensa. Uma vez que o quartzo e a ilita não apresentam grande poder de adsorção de P, os óxidos concentrados foram utilizados como componentes-modelo naturais de óxidos de Fe. A gibbsita foi obtida pela desferrificação de amostras de bauxita. Nesse contexto, os dois componentes-modelo foram produzidos a partir da bauxita oriunda da mineração Alcan e outra de Trombetas. Os componentes-modelo foram avaliados por difração de Raios-X após desferrificação, constatando-se a presença predominante da gibbsita (Figura 3). O teor de caulinita, após desferrificação, foi avaliado pela Análise Térmica Diferencial (DTA), revelando uma maior proporção de gibbsita na bauxita oriunda da Alcan (Quadro 7). Desse modo, a bauxita de origem da Alcan, após etapas de desferrificação, foi utilizada na maioria dos ensaios como componente-modelo de gibbsita natural pelo seu maior teor de gibbsita.

Quadro 7. Teores de caulinita e gibbsita nos componentes-modelo gibbsita calculados pela análise térmica diferencial (DTA)

Origem	Gibbsita	Caulinita
	-----%-----	
Alcan	95,6	5,4
Trombetas	55,0	45,0

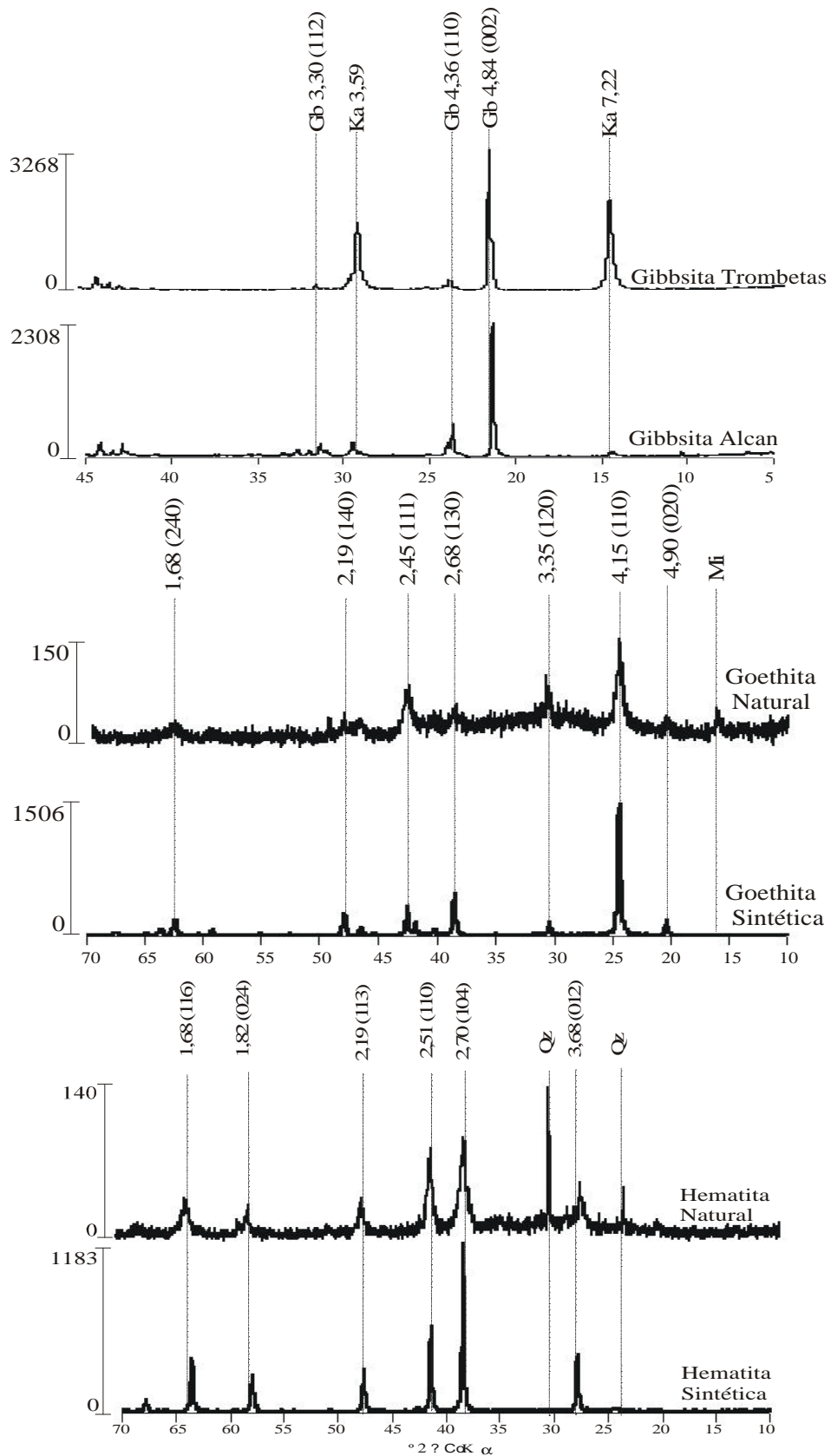


Figura 3. Difratoigramas de Raios-X dos componentes-modelo utilizados, com os respectivos espaçamentos interplanares e seus planos (hkl) correspondentes, e a intensidade de reflexão.

A composição química dos componentes-modelo foi avaliada pelo ataque triácido. Os óxidos de Fe sintéticos apresentaram teores de Fe próximos às respectivas composições químicas (a exatidão da composição química da amostra pode ser influenciada pela umidade durante a medição da massa). Nos óxidos naturais, a presença da substituição isomórfica, elementos provenientes de outros minerais, elementos amorfos e a umidade da amostra, conferem aos óxidos naturais teores diferenciados quando relacionados aos óxidos sintéticos. Os teores de Fe, Al e P extraídos pelo ataque triácido foram utilizados na avaliação das percentagens de extração e dissolução dos componentes-modelo (Quadro 8).

Quadro 8. Teores de Al e Fe nos componentes-modelo calculados pela solubilização em ataque triácido

Gibbsita (Al)	Goethita (Fe)	Hematita (Fe)	Goet Sint (Fe)	Hem Sint (Fe)
-----dag/kg-----				
20,918	19,324	40,385	59,344	66,806

Os resultados do Quadro 9 mostram que a superfície específica dos minerais sintéticos foi consideravelmente menor quando comparada à dos óxidos naturais. A goethita natural apresentou superfície específica maior quando comparada à do mineral sintético e, com relação à hematita, a mesma tendência foi observada. Entre os óxidos de Fe, a goethita apresentou maior superfície específica, concordando com resultados encontrados na literatura para solos (Fontes e Weed, 1991; Ker, 1995).

Utilizando-se a relação entre o $DMC_{(a)}$ (diâmetro médio do cristalito na direção a) e o $DMC_{(c)}$ (diâmetro médio do cristalito na direção c) segundo Ker (1995) (Quadro 10), pode-se observar formas mais placóides para a hematita sintética. A goethita natural apresentou característica ligeiramente laminar devido a relações entre $DMC(111)/DMC(110)$ menor que a unidade. A característica laminar não foi observada na goethita sintética. Segundo Amarasiriwardena et al. (1988), goethitas com formatos mais aciculares apresentam maior crescimento na direção do eixo Z, sendo então os valores de $DMC(111)$ maiores que os de $DMC(110)$. Óxidos de Fe naturais freqüentemente têm sido relacionados a uma morfologia mais isodimensional (Schwertmann, 1988; Fontes e Weed, 1991, Ker,

1995). A substituição isomórfica calculada pelo difratograma de Raios-X revelou um valor de 31 % na goethita e 23 % na hematita.

Quadro 9. Diâmetro médio do cristal (DMC), superfície específica (SE) dos componentes-modelo de óxidos de Fe

Mineral	Goethita				Hematita			
	DMC			SE	DMC			SE
	111	110	130		012	110	104	
-----nm-----			m ² /g	-----nm-----			m ² /g	
Natural	12,00	16,56	Nd	71,7	32,68	21,14	13,00	30,7
Sintética	39,23	26,31	58,34	26,3	35,24	99,78	62,86	9,6

A largura a meia altura (LMA) da reflexão (111) da goethita (Quadro 10) pode ser usada como índice do grau de cristalinidade do mineral, e menores valores de LMA estão associados a goethitas de maior grau de cristalinidade e menor presença de Al na estrutura cristalina em substituição isomórfica (Fitzpatrick e Schwertmann, 1982). Mello et al. (2001) encontrou correlação positiva entre o LMA e substituição isomórfica na goethita ($r = 0,89^{**}$), comportamento este comparável ao ocorrido na goethita natural em estudo com alta substituição isomórfica. Porém, Schwertmann e Taylor (1988), ressaltam que a LMA está principalmente relacionada ao tamanho das partículas devendo-se ter cautela na sua utilização. Pode-se observar o valor encontrado para a goethita natural aproximadamente três vezes maior comparado ao da goethita sintética. Pode-se inferir, então, que os componentes-modelo naturais possuem características mineralógicas diferenciadas quando comparados à dos minerais sintéticos.

Quadro 10. Largura a meia altura (LMA) e relações DMC dos componentes-modelo de óxidos de Fe

Mineral	LMA (111) Goethita ° 2 ?	Relações DMC*			
		Goethita		Hematita	
		A	B	C	D
		-----nm/nm-----			
Natural	0,9142	0,73	----	0,62	0,80
Sintética	0,3658	1,49	0,65	0,63	3,45

*A - DMC(111)/(110) B - DMC(111)/(130) C - DMC(104)/(110)
D - {DMCa = [DMC(110) x 0,72]}/{DMCc=[DMC(012) x 0,59]}

A gibbsita apresentou DMC consideravelmente maior comparada aos óxidos de Fe (Quadro 11). Outros autores, utilizando a mesma técnica na determinação do DMC, encontraram valores semelhantes, com partículas de óxidos de Fe menores que a dos óxidos de Al (Fontes, 1988; Netto, 1996). Pelo valor calculado do DMC (110) menor comparado ao DMC (002), a ocorrência de um formato prismático da gibbsita pode ser sugerida.

Quadro 11. Largura a meia altura (LMA), diâmetro médio do cristal (DMC), superfície específica (SE) e do componente-modelo gibbsita

Mineral	Gibbsita (Alcan)				SE ---m ² /g---
	LMA		DMC		
	002	110	002	110	
	-----° 2θ -----		----- nm -----		
Natural	0,1812	0,2187	232,06	116,50	17,96

As formas amorfas de Fe e Al avaliadas demonstraram menor teor em comparação às cristalinas (Quadro 12). Maiores teores das formas amorfas de Fe foram encontrados nos minerais sintéticos. Deve-se destacar maiores teores de Al amorfo em comparação ao Fe amorfo para os minerais naturais devido ao Al residual do tratamento por NaOH 5 mol/L, sendo ainda assim esses teores de Al bem menores comparados ao Fe cristalino. A solubilização do Fe cristalino foi usada na comparação entre os óxidos de Fe naturais (Quadro 13). Na utilização do HCl/ Ac. Ascórbico/ Citrato, observou-se uma maior extração do Al, não coincidindo com o Al em substituição isomórfica calculado pela difração de Raios-X. Nesse contexto, a solubilização da mica identificada no difratograma de Raios-X e minerais amorfos pode ter sido a causa da superestimação do Al. Com relação à hematita, pode-se observar resultados calculados da substituição isomórfica nos extratores mais próximos ao valor encontrado na difração de Raios-X, excluindo-se a possibilidade de outras fontes de Al na estimação da substituição isomórfica.

Quadro 12. Teores de Fe e Al dos componentes-modelo de óxidos de Fe e Al pelo extrator de formas amorfas

Formas amorfas	Gibbsita	Goethita Natural	Hematita Natural	Goethita Sintética	Hematita Sintética
-----dag/Kg-----					
Al	1,81	1,06	0,99	0,04	0,00
Fe	0,01	0,01	0,05	0,18	0,19

Quadro 13. Teores de Fe e Al dos componentes-modelo de óxidos de Fe e substituição isomórfica (SI) obtidos pela dissolução seletiva

Extrator*	Goethita Natural		SI cmol/mol	Hematita Natural		SI cmol/mol	Ferridrita Fé dag/kg
	Al	Fe		Al	Fe		
	-----dag/kg-----		-----dag/kg-----				
Ditionito 0,35 mol/L EDTA 0,005 mol/L Citrato 0,15 mol/L	1,54	7,85	29	1,45	13,15	19	-----
Ditionito 0,238 mol/L EDTA 0,048 mol/L Citrato 0,03 mol/L	1,38	7,78	27	1,322	12,35	18	-----
Ditionito 0,272 mol/L EDTA 0,023 mol/L Citrato 0,137 mol/L	1,61	7,89	29	1,40	12,07	20	-----
HCl 4,2 mol/L Ac Asc. 0,0375 mol/L Citrato 0,01 mol/L	7,14	14,24	51	3,71	27,02	22	53,6

* Os extratores utilizados foram baseados nas concentrações obtidas nas regiões de máxima dissolução dos óxidos de Fe cristalinos das superfícies de respostas da otimização da dissolução do Fe (Egreja Filho, 2000).

4.2. Avaliação da adsorção de P nos componentes-modelo

A adsorção do P foi avaliada pelo P remanescente (Alvarez et al., 2000). Pelos resultados, pode-se inferir que os componentes-modelo naturais foram mais efetivos na adsorção do P, sendo os sintéticos de baixo poder de adsorção (Quadro 14). Nesse contexto, pode-se destacar que a superfície específica teve um papel importante na adsorção de P, visto que óxidos de Fe naturais apresentaram maiores valores juntamente com maior adsorção quando comparada aos materiais sintéticos. Já nos óxidos de Al, a de origem de Trombetas apresentou um menor poder de adsorção, podendo este estar relacionado ao menor teor de gibbsita encontrado nesse material.

Quadro 14. P-remanescente obtido no sobrenadante dos componentes-modelo após adição de 60 mg/L de P

Gibbsita		Goethita Natural	Hematita Natural	Goethita Sintética	Hematita Sintética
Alcan	Trombetas				
-----mg/L-----					
32,56	52,24	0,48	1,60	9,94	15,48

4.2.1. Avaliação do P adsorvido no período de incubação dos componentes-modelo

As quantidades adsorvidas foram obtidas pelo ataque triácido dos componentes-modelo antes e após o período de incubação. Na segunda incubação, foi utilizada a gibbsita oriunda de Trombetas, apesar da maior percentagem de caulinita, por questões operacionais (insuficiência da bauxita oriunda da mineração Alcan). O F⁻ tem sido reportado como de adsorção preferencial à gibbsita e à caulinita quando comparado aos óxidos de Fe (Bower e Hatcher, 1967). Desse modo, as avaliações do NH₄F como extrator não comprometeriam as avaliações da seletividade do mesmo. Pelos resultados, os componentes-modelo naturais adsorveram uma quantidade bem maior quando comparados aos sintéticos (Quadro 15). Várias características influentes no processo de adsorção como morfologia do cristal e, principalmente, a superfície específica podem ter sido responsáveis pela menor adsorção nos óxidos sintéticos. O NaOH possui capacidade de extração do P somente ligado à superfície dos minerais (Hedley et al., 1982) e, segundo Cabrera et al. (1981), nos óxidos de ferro o NaOH não extrai o P ocluído em micro e mesoporos. Assim, os valores de P após a extração com NaOH sugerem que os componentes-modelo naturais de óxidos de ferro apresentaram uma maior difusão de P para interior dos cristais.

Quadro 15. Teores de P obtidos por ataque triácido após saturação dos componentes no período de 30 d (1^a incubação) e 10 d (2^a incubação) e após extração com NaOH 0,1 mol/L por 16 h

Procedimento		Gibbsita ⁽¹⁾	Goethita Natural	Hematita Natural	Goethita Sintética	Hematita Sintética
		-----mg/g-----				
1 ^o incubação 30 d	Dose adicionada	40,00	28,00	20,00	28,0	20,0
	Quantidade adsorvida	29,35	21,67	13,12	5,01	5,84
2 ^o incubação 10d	Dose adicionada	33,0	22,0	16,5	22,0	16,5
	Quantidade Adsorvida	18,70	20,3	11,21	3,62	1,89
Teor após extração com NaOH		1,22	2,99	1,65	0,59	0,56

(1) A gibbsita extraída da bauxita da mineração Alcan utilizada no período de 30 d e originária de Trombetas utilizada no período de 10 dias. Somente os componentes-modelo incubados no período de 30 d foram extraídos com NaOH 0,1 mol/L por 16 h.

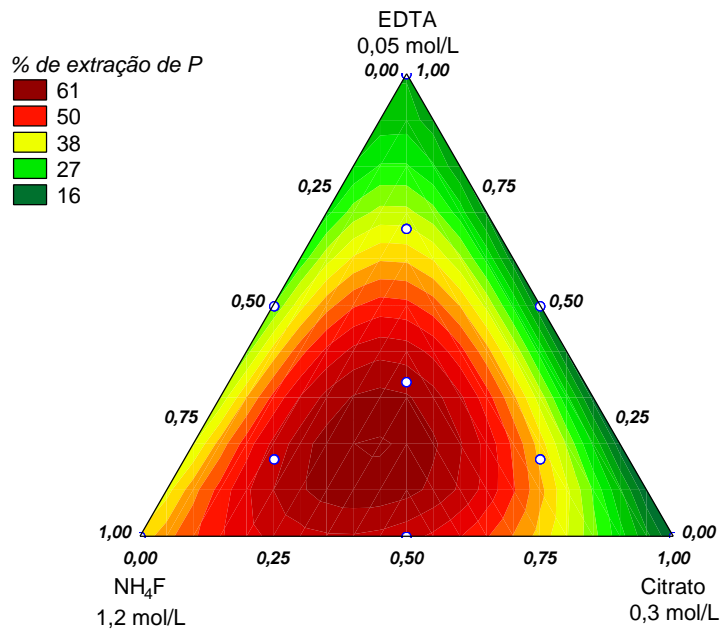
4.3. Fósforo adsorvido à gibbsita

4.3.1. Análise da eficiência do extrator fluoreto de amônio em misturas frente a problemas de readsorção e interferência do cálcio

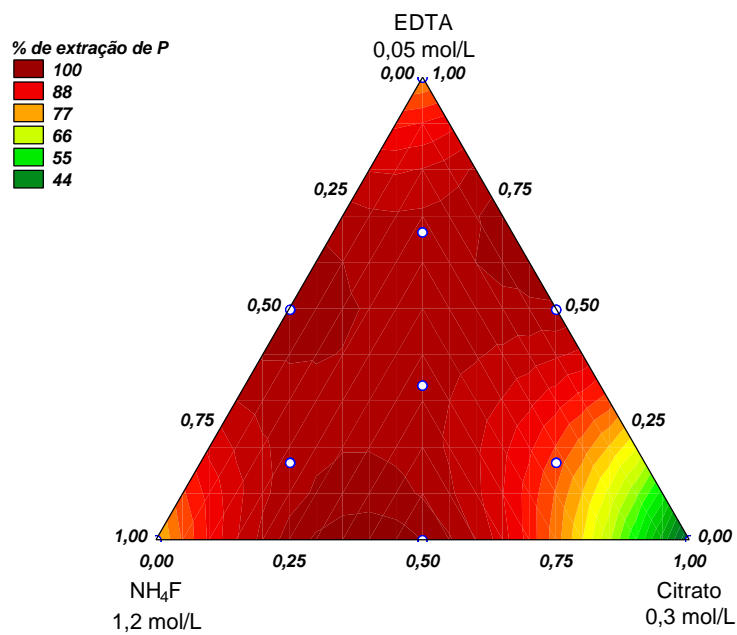
Os principais problemas relacionados aos métodos de fracionamento de P são: a existência de processos de readsorção do P extraído de uma fração por outra fração, a interferência do Ca^{2+} como elemento formador de precipitados com o P e ainda na formação do CaF_2 diminuindo a eficiência de extração pelo F^- . Desse modo, foram conduzidos ensaios em situações simuladas de menor eficiência de extração e situação em que a eficiência de extração não fosse contemplada. Assim, averiguar-se-ia se os mecanismos de sinergismo entre os extratores mudariam significativamente as regiões de maior extração nas superfícies de respostas quando comparada às duas condições de eficiência, avaliando-se melhor a importância dos componentes na extração.

Para realização do ensaio em questão, foi utilizado o extrator NH_4F pH 8,5 para o P ligado a Al. Além deste, foram utilizados para compor as misturas o citrato, com principal função de distanciar o efeito dos sítios formados por hidroxilas livres, evitando a readsorção do P em solução, e o EDTA, com o principal objetivo de complexar o Ca^{2+} evitando, desse modo, a precipitação do P na forma de fosfato de cálcio, em função do elevado pH obtido nas soluções extratoras utilizadas.

Pelas superfícies de resposta (Figura 4), pode-se observar no ensaio do P adsorvido à gibbsita, que o efeito sinérgico da mistura binária citrato e F^- sobressaiu no ensaio em menor eficiência de extração (Quadro 16). O coeficiente gerado para a mistura binária de NH_4F e EDTA foi não significativo, sendo o coeficiente do termo cúbico significativo e aproximadamente cinco vezes maior que o coeficiente quadrático da mistura de citrato e NH_4F . Segundo Snee (1979), altos valores dos coeficientes não implicam necessariamente em grandes efeitos e, como exemplo, um coeficiente cúbico deve ser aproximadamente sete vezes o valor do coeficiente do termo quadrático para descrever efeito de igual magnitude. O citrato pode atuar tanto como complexante do Ca, como pelo impedimento de processos de readsorção. As constantes de equilíbrio de complexos Ca-EDTA são



(a)



(b)

Figura 4. Projeções das superfícies de resposta de extração de P da matriz experimental do P adsorvido a gibbsita sob condições de adição de Ca^{2+} e goethita natural como fração readsorvente (menor eficiência de extração) (a) e condições sem a adição de Ca^{2+} e goethita natural como fração readsorvente (maior eficiência de extração) (b).

Quadro 16. Coeficientes da modelagem da extração de P no componente-modelo gibbsita no ensaio do P adsorvido a gibbsita. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$; onde $X_1 = \text{NH}_4\text{F}$ 1,2 mol/L, $X_2 = \text{Citrato de sódio}$ 0,3 mol/L, $X_3 = \text{EDTA}$ 0,05 mol/L. Sendo Y a resposta em percentagem de extração, e X o volume em diferentes proporções dos extratores de acordo com respectivos ensaios da matriz experimental (em mL)

Condição de extração	Modelo	Coeficientes da modelagem \pm Desvio Padrão							R^2
		B_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}	
Maior eficiência	Cúbico	26,73 ^{P<0,001}	12,85 ^{P<0,001}	27,95 ^{P<0,001}	64,78 ^{P<0,001}	32,78 ^{P<0,005}	57,77 ^{NP<0,005}	-144,42 ^{P<0,05}	0,854
	especial	$\pm 1,774$	$\pm 1,774$	$\pm 1,774$	$\pm 8,931$	$\pm 8,931$	$\pm 8,931$	$\pm 58,88$	
Menor eficiência	Cúbico	14,26 ^{P<0,001}	4,98 ^{P<0,001}	7,86 ^{P<0,001}	39,02 ^{P<0,001}	-0,48 ^{n.s.}	-1,05 ^{n.s.}	201,84 ^{P<0,001}	0,876
	especial	$\pm 1,289$	$\pm 1,289$	$\pm 1,289$	$\pm 6,480$	$\pm 6,480$	$\pm 6,480$	$\pm 42,770$	

os números sobrescritos mostram o nível de significância no qual os coeficientes foram significativos, sendo os não significativos a 5 % sobrescritos com n.s.

maiores em comparação ao citrato, e a concentração do citrato em pH 8,5 tem que ser 12074 vezes maior que a concentração do EDTA para um efeito complexante de igual magnitude (Apêndice). Dito isso, pode-se sugerir que a influência do Ca^{2+} teve uma importância menor em comparação ao processo de readsorção no desempenho de extração pelas misturas ternárias.

Conclui-se que, apesar da importância do EDTA na extração do P, esse extrator teve menor participação na otimização da extração do P ligado a Al, nas condições experimentais utilizadas. Pode-se observar pelas superfícies de resposta que as regiões de maior rendimento no ensaio em menor eficiência de extração apresentaram uma recuperação máxima de 60 % do P adsorvido, mostrando serem essas misturas não totalmente eficientes na amenização dos problemas de readsorção e interferência do Ca^{2+} , porém mais eficientes que o extrator NH_4F isolado. Testes posteriores demonstraram que a seletividade da combinação dos extratores selecionada não foi satisfatória somente nos componentes-modelo naturais; contudo, este ensaio permitiu a avaliação da menor influência do Ca^{2+} na otimização das extrações.

4.3.2. Avaliação da eficiência de extração de fósforo pelo fluoreto de amônio em diferentes valores de pH

Fife (1959a, b, 1962), em uma série de artigos avaliando a extração de P pelo F^- em solos, demonstrou que o valor do pH da solução extratora utilizada pode influenciar na seletividade e no processo de readsorção. Segundo o autor, o NH_4F 0,5 mol/L em pH próximo a 7 resultaria em uma certa estabilidade do anião fluorferrato (III) e os processos de readsorção do P extraído e em solução seriam mais efetivos. Além disso, com um aumento no pH da solução extratora para 8,5, tais problemas seriam solucionados.

Em testes prévios com os minerais naturais isolados do solo, o NH_4F 0,5 mol/L em pH 8,5 não apresentou a seletividade esperada frente aos óxidos de Fe naturais. Nesse contexto, foram feitas extrações com o NH_4F 0,5 mol/L em diferentes valores de pH, de modo a avaliar a influência dos mesmos nessas extrações. Pode-se observar uma tendência geral de maior extração do P relacionado a valores próximos ao pH 7 e 8 nos minerais naturais e uma tendência na diminuição da extração do P

em maiores valores de pH para os minerais sintéticos (Figura 5). Os complexos de F⁻ com Al³⁺ são mais estáveis quando comparados aos complexos de F⁻ com Fe³⁺ (pK_{[AlF₆]³⁻} = 20,67 e pK_{[FeF₆]³⁻} = 16,10)). O comportamento dos minerais naturais desvia-se das tendências observadas na literatura e apoiadas no princípio da menor estabilidade dos complexos do F⁻ com Fe³⁺ em maiores valores de pH (Fife, 1959). Resultados simulados no MINTEQA2 (Apêndice) demonstraram que, acima de pH 7,0, os complexos do F⁻ com o Fe³⁺ são completamente instáveis. Porém, deve-se ressaltar os diferentes tipos de materiais (componentes-modelo) utilizados nesse estudo em comparação aos materiais citados na literatura. Pode-se propor diferentes sítios de extração do P pelo F⁻, tanto sítios de maior influência do Al, devido a substituição isomórfica, quanto sítios onde o Fe estaria conferindo maior influência na adsorção do P. Não se pode descartar uma menor influência do baixo teor de Al amorfo (Quadro 12) nos componentes-modelo naturais nos resultados da extração com o F⁻. Dentro desse contexto, fatores como superfície específica, substituição isomórfica, morfologia dos cristais, principais faces expostas, grau de cristalinidade e ponto de carga zero incorrem em diferenças na reatividade do F⁻ com os óxidos de Fe. Os minerais sintéticos apresentaram uma tendência de diminuição do poder de extração do F⁻ com o aumento do pH.

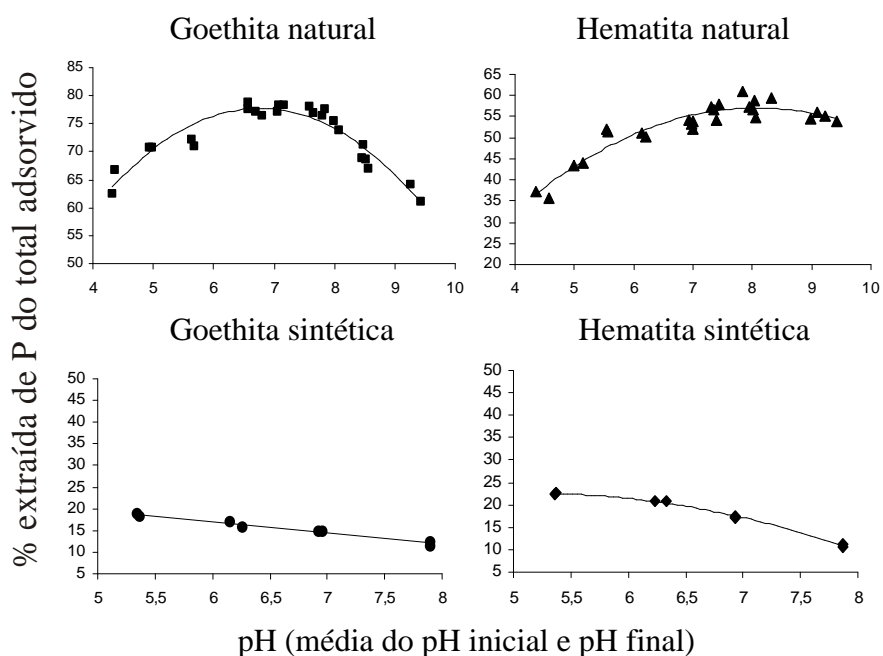


Figura 5. Fósforo extraído dos componentes-modelo por NH₄F 0,5 mol/L no período de 1 h em função do pH, após extração prévia com KNO₃ 1 mol/l por 1 h (P determinado por espectrofotometria pelo método do azul de molibdênio).

Hingston et al. (1972), estudando a adsorção do F^- em óxidos sintéticos, encontraram uma adsorção máxima em valores de pH próximo a 5 na gibbsita. Para a goethita, o pH no qual o F^- foi mais adsorvido foi próximo a 4,0. Bower e Hatcher (1967) mostraram que a adsorção do F^- seguia a equação de Langmuir e que gibbsita, halloisita e caulinita adsorviam mais F^- que a goethita, montmorilonita e vermiculita. Apesar de o estudo da adsorção do F^- em minerais e solos ser em números expressivos, escassos são os trabalhos relacionados a solos tropicais e particularmente relacionados a óxidos com alta substituição isomórfica de Fe por Al.

4.3.3. Avaliação do efeito de malato e oxalato na liberação de fósforo adsorvido aos componentes-modelo

Estudos com óxidos sintéticos têm demonstrado que a sorção dos ácidos orgânicos em solos é altamente dependente do pH, aumentando com o decréscimo do mesmo (Jones e Brassington, 1998). Apesar da dependência de outros fatores, a tendência geral do poder de adsorção dos ácidos orgânicos em diferentes tipos de solos é: oxálico > cítrico > málico > acético (Jones e Brassington, 1998).

A Figura 6 mostra o maior poder de extração do oxalato em comparação com o malato, principalmente em pH 4, com relação ao P recuperado durante o período de incubação avaliado (30 dias). A adsorção de ácidos orgânicos é máxima próximo ao seu pK, ou entre pK's, considerando-se ácidos polipróticos. Quando o valor do pH é menor que seu pK, o ácido tem sua carga diminuída pela predominância de sua forma ácida, diminuindo seu poder de adsorção. Uma vez que o pK₁ e pK₂ do ácido málico é 3,64 e 5,2, respectivamente, e do oxálico é 1,26 e 4,26, respectivamente (Smith et al., 1998), esperar-se-ia um maior poder de adsorção relacionado ao oxalato pela sua maior fração ionizada em pH 4, assim como também seus maiores valores das constantes de formação entre o Al e o oxalato.

A hematita e a goethita apresentaram resultados não expressivos em relação ao P liberado nas diferentes concentrações em pH 7. Em maiores valores de pH, os ácidos orgânicos são menos adsorvidos por solos ricos em minerais de carga variável pela formação de cargas negativas nesses minerais e devido à predominância de grupos carboxílicos desprotonados em pH maior que os pK's, impedindo maior intensidade na adsorção.

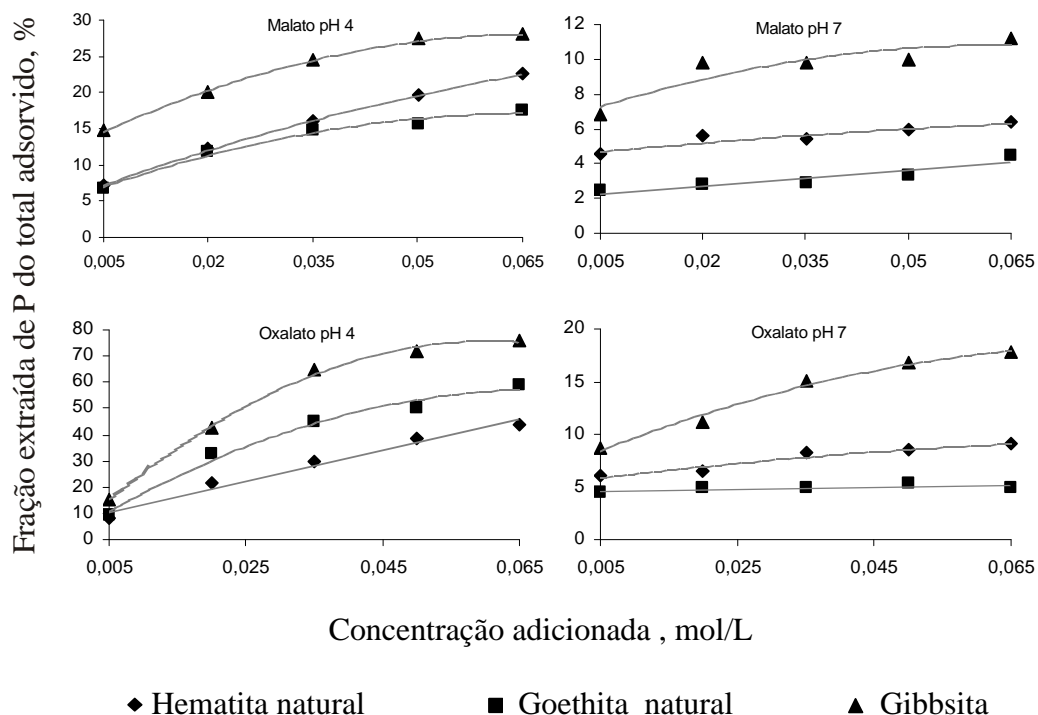


Figura 6. Percentagem de extração de P nos componentes-modelo em função da concentração dos diferentes ânions orgânicos e dois valores de pH.

Observou-se uma diferença na percentagem de P extraída entre gibbsita e óxidos de Fe (Figura 6), sendo essa diferença mais marcante para o oxalato a pH 7. As constantes de formação dos complexos de Al com oxalato e malato são maiores quando comparadas aos complexos de Fe nos valores de pH utilizados. Jones e Brassington (1998) encontraram alta dependência ao pH da adsorção de malato e oxalato em óxidos de Fe sintéticos e redução da adsorção com o aumento do pH. Violante et al. (1991) encontraram quantidade de oxalato adsorvida em óxidos de Al sintético (amorfo) aumentando com o aumento do pH de 4 a 6 e, além disso, a partir do pH 9, a adsorção era rapidamente decrescida. Considerando esses fatos da literatura, pode-se sugerir a existência de alguma semelhança no comportamento dos óxidos sintéticos e óxidos naturais isolados de solos diante da adsorção do malato e do oxalato e da liberação do P adsorvido.

Com relação ao ataque aos minerais (Figura 7), nos menores valores de pH, os dois ânions foram mais eficientes na solubilização de Fe e Al, como anteriormente enfatizado sobre o poder de adsorção dos ácidos em relação aos seus respectivos pK's. Com o aumento do pH, a dissolução dos minerais caiu drasticamente, destacando que, em pH 7, o malato não apresentou nenhum ataque aos minerais

goethita natural e hematita natural, não liberando Fe em solução. Resultados semelhantes foram observados por Jones et al. (1996), ressaltando que o malato é muito menos eficiente na solubilização em menores valores de pH, enquanto em maiores valores, o mesmo seria incapaz de mobilizar Fe em solução. O oxalato possui um maior poder de dissolução nos óxidos de Fe e Al comparado ao malato e, em geral, a mesma tendência no comportamento do malato e oxalato na liberação do P adsorvido, foi observada na dissolução dos minerais.

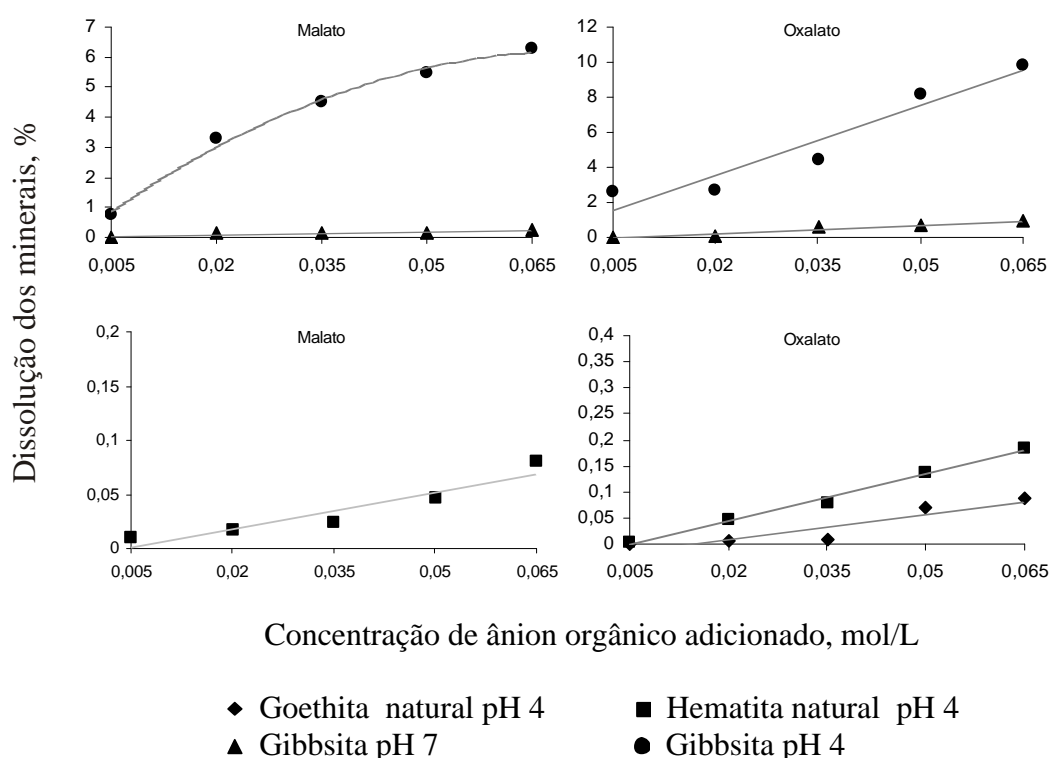


Figura 7. Percentagem de dissolução dos componentes-modelo em valores de pH 4 e 7 para a gibbsita e pH 4 para os óxidos de Fe, em função da concentração dos diferentes ânions orgânicos adicionados.

4.3.4. Otimização da composição da mistura ternária de fluoreto de amônio/malato/oxalato na extração do fósforo adsorvido a gibbsita

Depois de avaliados o malato e oxalato com relação à capacidade de extração de P nos componentes-modelo, fez-se extrações dentro da matriz experimental de misturas ternárias, adicionando-se o malato e oxalato como extratores que pudessem oferecer uma maior seletividade para utilização em métodos de fracionamento, visto que, para os óxidos de Fe naturais, o NH_4F em diferentes valores de pH apresentou uma marcante extração do P adsorvido. Na avaliação do malato e oxalato de maneira

isolada (item anterior), o poder de extração em menor pH foi maior, porém a dissolução dos minerais foi mais acentuada, o que ocasionaria uma restrição à avaliação do P adsorvido aos óxidos, principalmente para a gibbsita. Desse modo, apesar de os resultados relacionados à recuperação do P adsorvido se apresentarem baixos em maiores valores de pH e maiores concentrações dos ácidos malato e oxalato, procurou-se trabalhar em valores de pH mais altos devido ao menor ataque aos minerais, caracterizando melhor o P apenas adsorvido. Ainda que o problema da menor seletividade esteja relacionado aos minerais naturais, fez-se extrações também nos minerais sintéticos com o objetivo de avaliar a influência das características naturais dos óxidos no comportamento das extrações.

Os resultados obtidos para a gibbsita (Figura 8) demonstram que a região de maior extração de P foi próxima a da mistura de 60 % NH_4F 0,5 mol/L, 25% de malato 0,15 mol/L e 15 % de oxalato 0,09 mol/L, onde se pode constatar um sinergismo entre os extratores, auxiliando no rendimento de extração. Nota-se que a extração não foi maior com o extrator NH_4F puro, tido como extrator do P ligado a Al (Chang e Jackson, 1957, Fife, 1962). Dentre os extratores, o oxalato apresentou-se em maior sinergismo com o NH_4F na extração do P (Quadro 17). A dissolução da gibbsita foi muito baixa (Figura 8), não comprometendo a utilização desses extratores na avaliação do P adsorvido à superfície. A interação entre o malato e o oxalato não foi significativa (Quadro 17), demonstrando que a presença do NH_4F é fundamental para o aumento do poder de extração das misturas na gibbsita. Fato interessante foi notado ao se observar que a região de menor dissolução coincide com a região de maior extração de P. Talvez a combinação de extratores que apresentem características diferentes no mecanismo de adsorção e extração possa ter amenizado a dissolução do mineral, o que seria importante na avaliação do P adsorvido em superfície.

A tendência observada na superfície de resposta para os óxidos de Fe naturais (Figura 9 a 12) foi semelhante à observada para os óxidos de Al e somente um decréscimo na percentagem de extração foi verificada. A goethita natural (Figura 9) apresentou região de extração máxima de P semelhante à da gibbsita. Já a superfície de resposta para goethita sintética (Figura 10) apresentou sinergismos diferenciados, visto que a região de maior extração apresentou-se próxima à região da combinação binária entre o oxalato e o NH_4F . O extrator NH_4F puro obteve baixo grau de extração, sendo que o malato isolado apresentou o menor percentual de P extraído. A

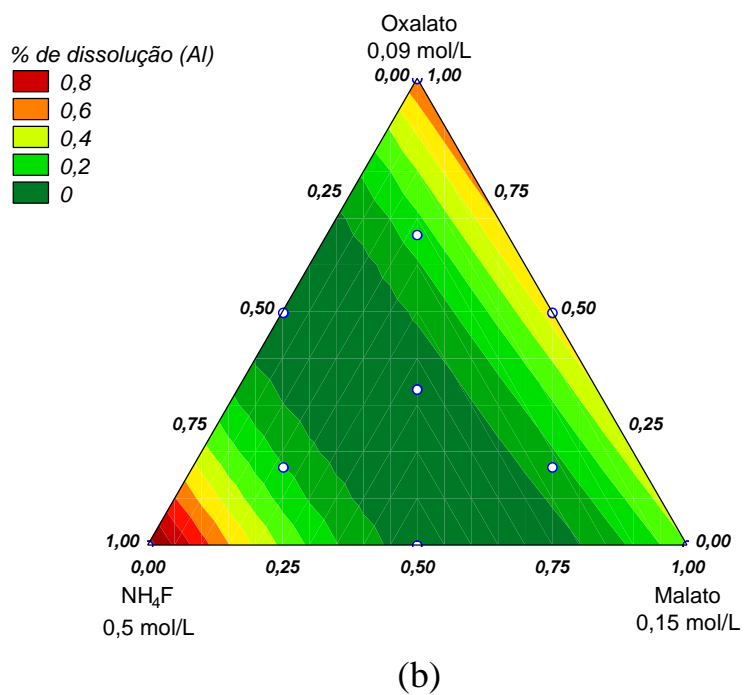
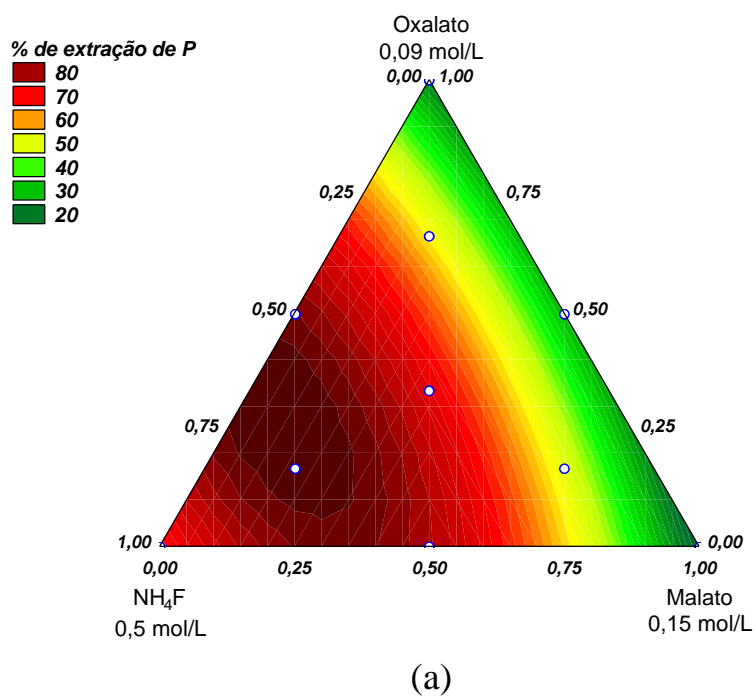


Figura 8. Projeções das superfícies de resposta de extração de P (a) e da dissolução no componente-modelo gibbsita (b) da matriz experimental de P adsorvido a óxidos de Al, no espaço experimental utilizado.

percentagem de dissolução foi bastante baixa e a tendência à dissolução da goethita natural não acompanhou a tendência à extração (Figura 9). Já no mineral sintético, a projeção da superfície de resposta da extração de P apresentou-se com uma certa semelhança à da dissolução do mineral (Figura 10). Com relação à hematita natural (Figura 11), pode-se observar que a superfície de resposta foi semelhante à da gibbsita e à da goethita, podendo-se destacar o efeito mais expressivo da mistura binária malato/ NH_4F para a extração do P (Quadro 17). Os coeficientes gerados para a extração do malato e do oxalato isolados não foram significativos na extração do P adsorvido à hematita (Quadro 17), demonstrando a baixa eficiência desses extratores na hematita. A dissolução foi também bastante baixa com a tendência diferenciada em relação à extração. A superfície de resposta da extração de P da hematita sintética apresentou menores valores com o extrator malato isolado e maior extração com o NH_4F em combinação binária com o malato e oxalato.

O coeficiente relacionado à extração da mistura binária entre malato e oxalato não foi significativo para todos os modelos testados (Quadro 17). Observou-se que a tendência à dissolução dos minerais sintéticos apresentou-se semelhante à tendência de extração do P, evidenciando o comportamento diferenciado entre minerais sintéticos e naturais; particularmente, a substituição isomórfica parece ter influenciado no comportamento dos extratores, uma vez que esse fenômeno tem sido relacionado à maior resistência à dissolução nos óxidos de Fe (Torrente et al., 1987; Fontes e Weed, 1991).

Analisando-se as superfícies de respostas, pode-se constatar a semelhança entre as regiões de maior extração de P para óxidos de Fe naturais e gibbsita sendo, então, difícil conseguir uma seletividade total para diferentes frações na extração do P. A diferença na extração entre minerais pode ser relacionada a vários fatores: micromorfologia, faces expostas, substituição isomórfica, diferentes átomos do cristal com relação aos números de coordenação influenciando nas faces expostas e ponto de carga zero. A influência Al amorfo (Quadro 12) nos componentes-modelo naturais de óxidos de Fe na adsorção do P pode ser ignorada, uma vez que a tendência geral da superfície de resposta não seria afetada pelos baixos teores de Al amorfo encontrados. Os óxidos sintéticos apresentaram uma maior teor de Fe amorfo em comparação aos naturais (Quadro 12), podendo esse fato ter contribuído, em menor intensidade, para a diferença entre as superfícies de resposta entre minerais sintéticos e naturais.

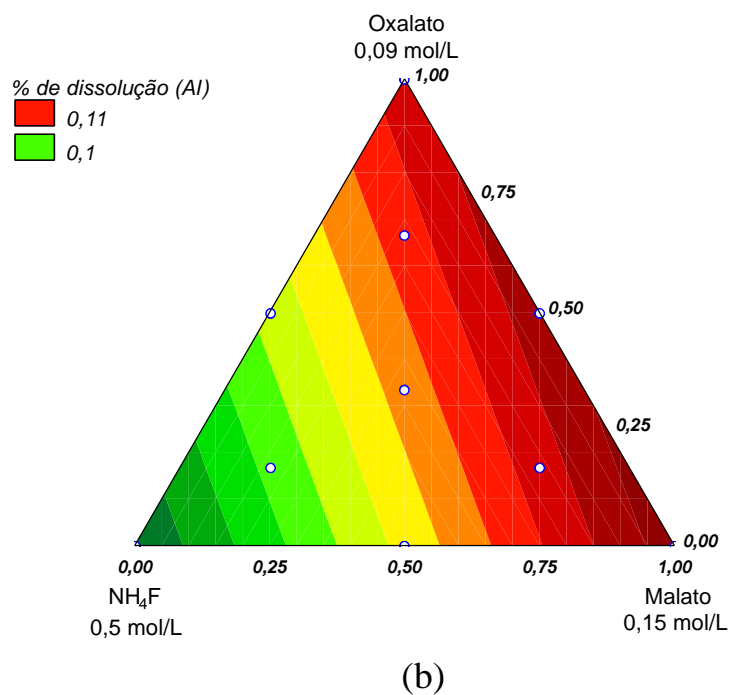
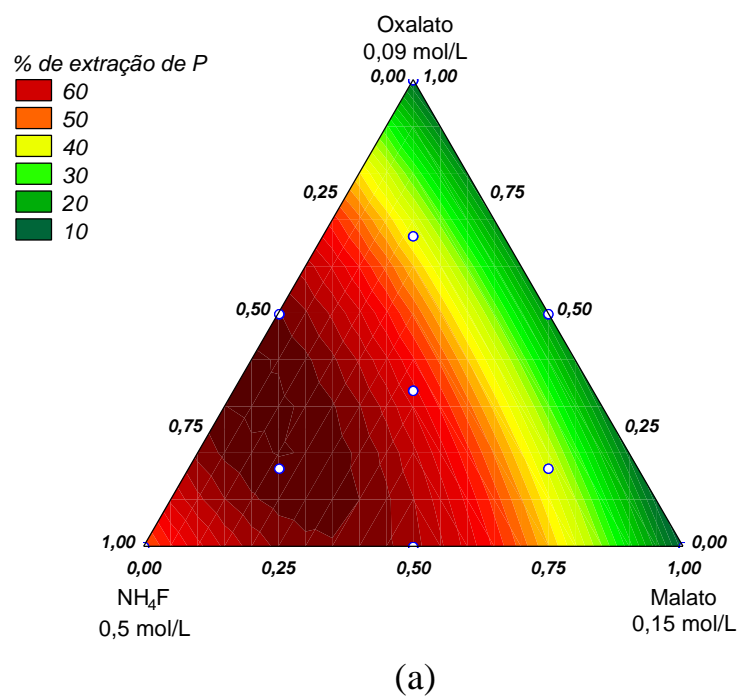
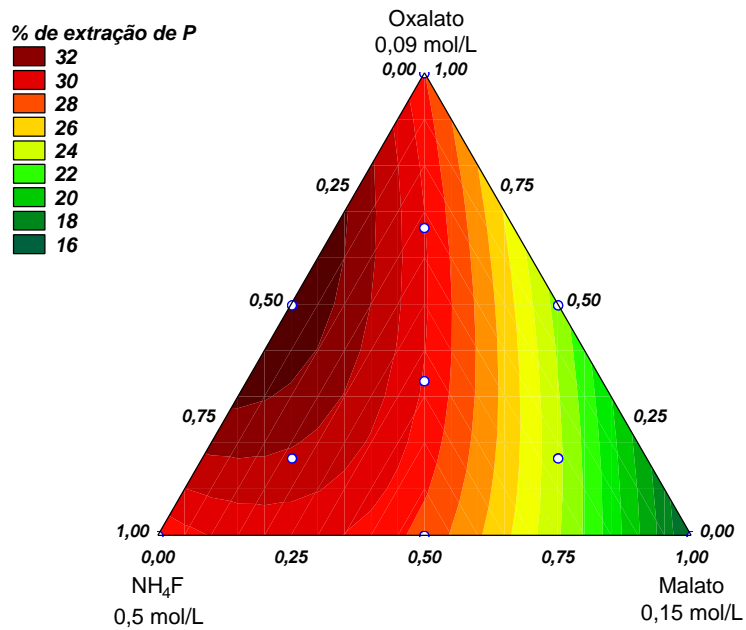
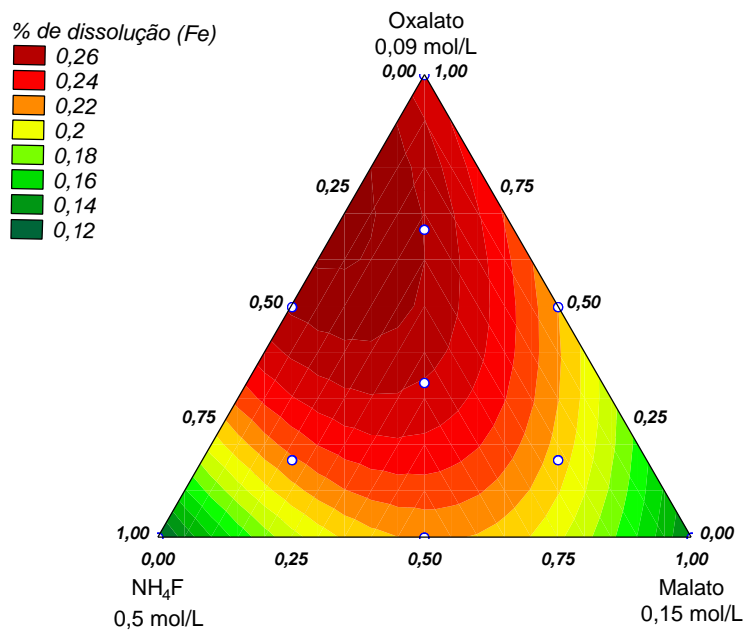


Figura 9. Projeções das superfícies de resposta de extração de P (a) e da dissolução no componente-modelo goethita natural (b) da matriz experimental de P adsorvido a óxidos de Al, no espaço experimental utilizado.

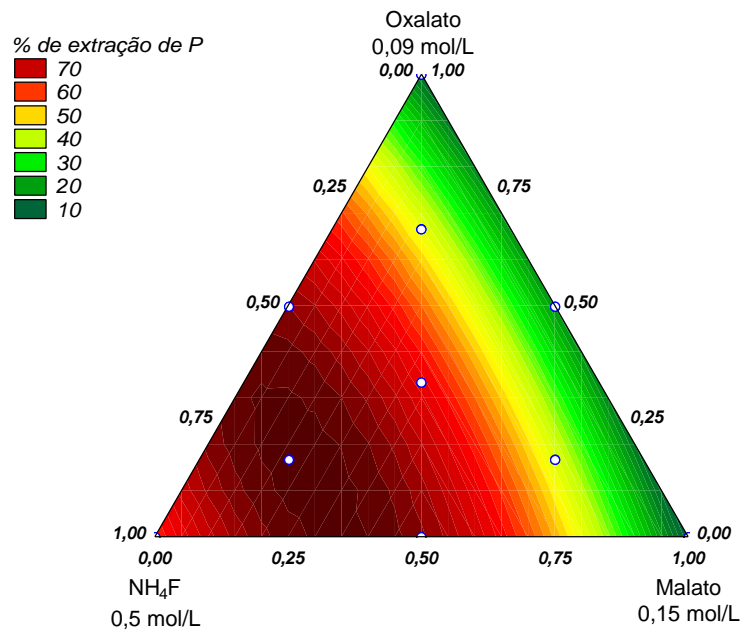


(a)

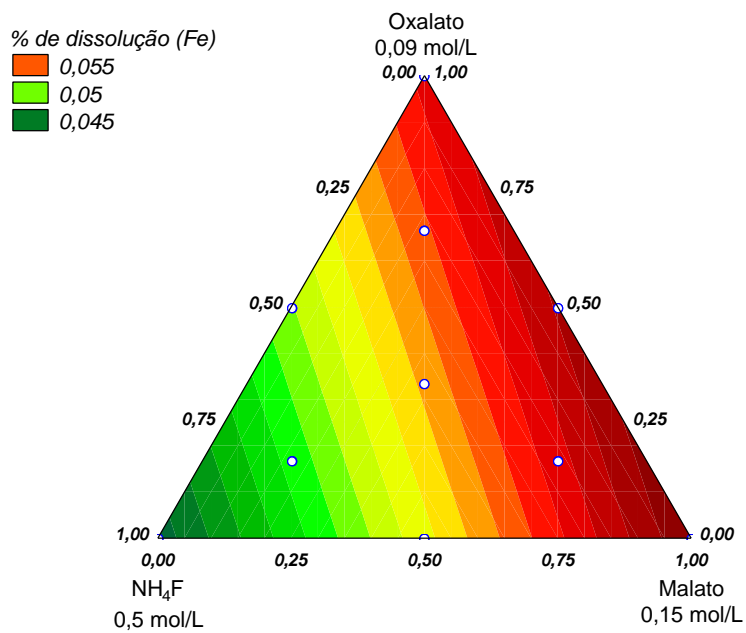


(b)

Figura 10. Projeções das superfícies de resposta de extração de P (a) e da dissolução no componente-modelo goethita sintética (b) da matriz experimental de P adsorvido a óxidos de Al, no espaço experimental utilizado.

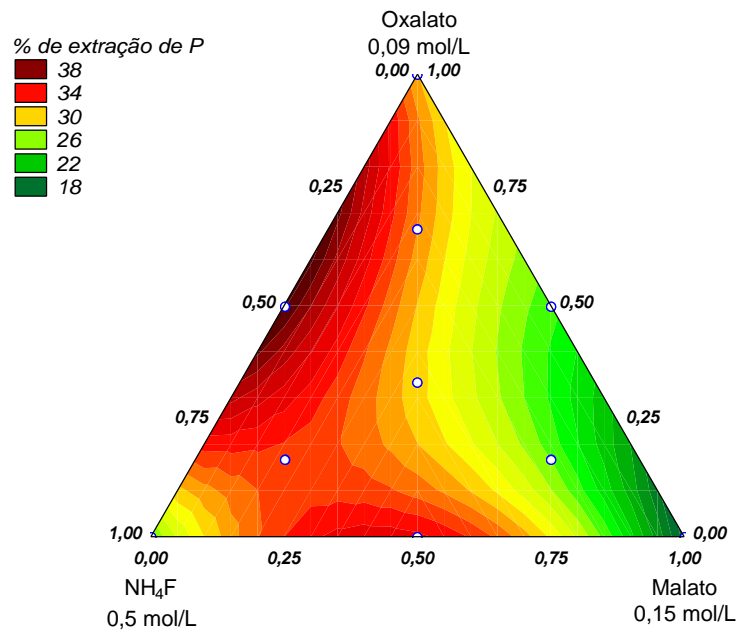


(a)

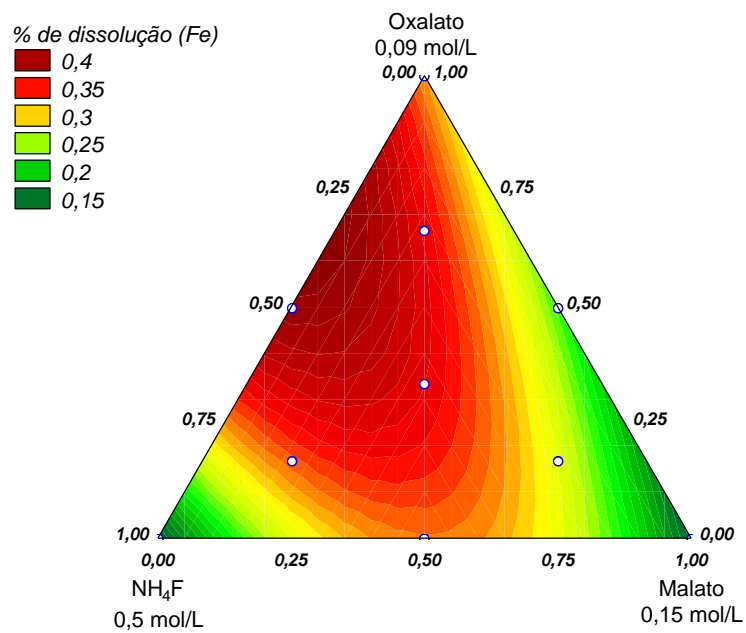


(b)

Figura 11. Projeções das superfícies de resposta de extração de P (a) e da dissolução no componente-modelo hematita natural (b) da matriz experimental de P adsorvido a óxidos de Al, no espaço experimental utilizado.



(a)



(b)

Figura 12. Projeções das superfícies de resposta de extração de P (a) e da dissolução no componente-modelo hematita sintética (b) da matriz experimental de P adsorvido a óxidos de Al, no espaço experimental utilizado.

Quadro 17. Coeficientes da modelagem da extração de P nos componentes-modelo gibbsita, goethita natural e sintética, hematita natural e sintética no ensaio do P adsorvido a gibbsita. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$; onde $X_1 = \text{NH}_4\text{F}$ 0,5 mol/L, $X_2 = \text{malato}$ 0,15 mol/L, $X_3 = \text{oxalato}$ 0,09 mol/L. Sendo Y a resposta em percentagem de extração, e X o volume em diferentes proporções dos extratores de acordo com respectivos ensaios da matriz experimental (em mL)

Mineral	Modelo	Coeficientes da modelagem \pm Desvio Padrão							R^2
		b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}	
Gibbsita	Quadrático	66,85 ^{P<0,001} $\pm 8,805$	13,53 ^{P<0,05} $\pm 8,805$	20,64 ^{P<0,005} $\pm 8,805$	152,78 ^{P<0,005} $\pm 40,58$	254,23 ^{P<0,005} $\pm 40,58$	2,64 ^{N.S.} $\pm 40,58$	-----	0,845
Goethita Natural	Quadrático	50,04 ^{P<0,001} $\pm 5,28$	9,4 ^{N.S.} $\pm 5,28$	12,70 ^{P<0,05} $\pm 5,28$	112,33 ^{P<0,001} $\pm 26,41$	119,43 ^{P<0,001} $\pm 26,41$	1,26 ^{N.S.} $\pm 26,41$	-----	0,925
Goethita Sintética	Quadrático	28,28 ^{P<0,001} $\pm 0,923$	15,89 ^{P<0,001} $\pm 0,923$	28,02 ^{P<0,001} $\pm 0,923$	22,09 ^{P<0,001} $\pm 4,255$	19,14 ^{P<0,001} $\pm 4,255$	2,42 ^{N.S.} $\pm 4,255$	-----	0,944
Hematita Natural	Quadrático	59,82 ^{P<0,001} $\pm 7,498$	8,28 ^{N.S.} $\pm 7,498$	12,08 ^{N.S.} $\pm 7,498$	161,57 ^{P<0,001} $\pm 7,498$	152,29 ^{P<0,001} $\pm 7,498$	30,76 ^{N.S.} $\pm 7,498$	-----	0,886
Hematita Sintética	Cúbico Especial	24,97 ^{P<0,001} $\pm 1,879$	16,58 ^{0,001} $\pm 1,879$	30,06 ^{P<0,001} $\pm 1,879$	53,94 ^{P<0,001} $\pm 9,458$	46,72 ^{P<0,001} $\pm 9,458$	4,1 ^{n.s.} $\pm 9,458$	-166,31 ^{P<0,05} $\pm 62,356$	0,879

os números sobrescritos mostram o nível de significância no qual os coeficientes foram significativos pelo teste t, sendo os não significativos a 5 % sobrescritos com n.s.

Quadro 18. Coeficientes da modelagem da dissolução dos componentes-modelo gibbsita, goethita natural e sintética, hematita natural e sintética no ensaio do P adsorvido a gibbsita. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$; onde $X_1 = \text{NH}_4\text{F}$ 0,5 mol/L, $X_2 = \text{malato}$ 0,15 mol/L, $X_3 = \text{oxalato}$ 0,09 mol/L. Sendo Y a resposta em percentagem de dissolução, e X o volume em diferentes proporções dos extratores de acordo com respectivos ensaios da matriz experimental (em mL)

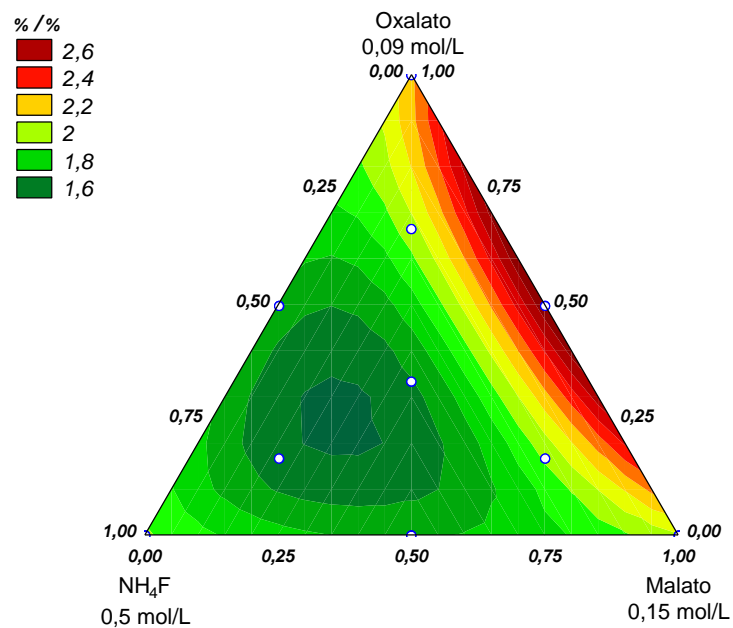
Mineral	Modelo	Coeficientes da modelagem \pm Desvio Padrão							R^2
		b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}	
Gibbsita	Quadrático	0,94 ^{P<0,001} $\pm 0,079$	0,29 ^{P<0,005} $\pm 0,079$	0,58 ^{P<0,001} $\pm 0,079$	-2,68 ^{P<0,001} $\pm 0,36$	-3,37 ^{P<0,001} $\pm 0,36$	0,03 ^{N.S.} $\pm 0,36$	-----	0,913
Goethita Natural	Linear	0,09 ^{P<0,001} $\pm 0,005$	0,11 ^{N.S.} \pm $\pm 0,005$	0,11 ^{P<0,05} $\pm 0,005$	-----	-----	-----	-----	0,401
Goethita Sintética	Quadrático	0,12 ^{P<0,001} $\pm 0,009$	0,13 ^{P<0,001} $\pm 0,009$	0,24 ^{P<0,001} $\pm 0,009$	0,35 ^{P<0,001} $\pm 0,045$	0,33 ^{P<0,001} $\pm 0,045$	0,09 ^{N.S.} $\pm 0,045$	-----	0,943
Hematita Natural	Linear	0,04 ^{P<0,001} $\pm 0,004$	0,06 ^{P<0,001} $\pm 0,004$	0,06 ^{P<0,001} $\pm 0,004$	-----	-----	-----	-----	0,390
Hematita Sintética	Cúbico Especial	0,13 ^{P<0,001} $\pm 0,026$	0,14 ^{0,001} $\pm 0,026$	0,31 ^{P<0,001} $\pm 0,026$	0,75 ^{P<0,001} $\pm 9,122$	0,75 ^{P<0,001} $\pm 9,122$	0,01 ^{n.s.} $\pm 9,122$	-----	0,893

os números sobrescritos mostram o nível de significância no qual os coeficientes foram significativos pelo teste t, sendo os não significativos a 5 % sobrescritos com n.s.

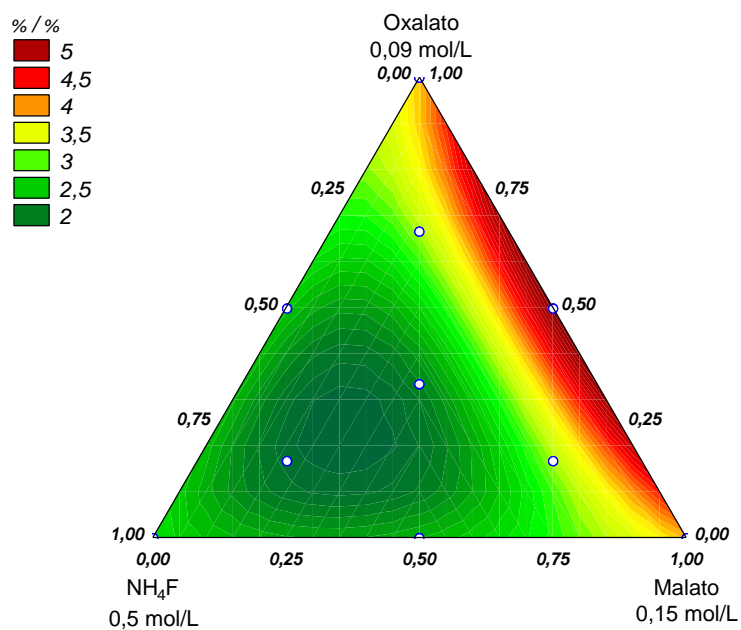
Com as superfícies de resposta geradas, não se pode discernir com exatidão as regiões de combinações de extratores mais seletivas. Procurou-se, então, trabalhar os dados relacionando-os ao “fator seletividade”, que nada mais seria do que a fração obtida entre a percentagem de P extraída na gibbsita pela percentagem extraída dos óxidos de Fe. Dessa forma, independente da quantidade extraída, ter-se-ia a região da combinação de extratores mais seletiva entre os minerais, que seria correspondente à região de maior fator seletividade das superfícies de respostas, correlato a tendências opostas de extração entre os óxidos de Fe e Al. Pode-se verificar que as misturas binárias de oxalato e malato foram as combinações que apresentaram maior fator de seletividade para os minerais naturais (Figuras 13 e 14). Desse modo, a região de pior seletividade está próxima à região da mistura de 60 % de NH_4F e 20 % do malato e oxalato. Outro fato está relacionado a maior seletividade obtida na hematita em comparação a goethita.

Os minerais sintéticos apresentaram as regiões de máximo nas superfícies de respostas diferentes quando comparados aos minerais naturais. A região de maior seletividade encontrou-se próxima a misturas com maior participação do NH_4F e menor participação dos malato, oxalato para a goethita sintética e, com relação à hematita sintética, a região encontrou-se próxima ao NH_4F puro. Desse modo, constatou-se que não somente o F^- e sua diferença na estabilidade de seus complexos com Fe e Al em distintos valores de pH seria suficiente para tornar o extrator seletivo nas amostras de minerais naturais utilizadas.

A presença dos ânions malato e oxalato no auxílio da seletividade pode estar relacionada principalmente à conformação estrutural do esqueleto de carbono e à disposição dos seus grupos carboxílicos influenciando na sua adsorção. Conforme Parffit et al. (1977 a,b), o oxalato é mais fortemente adsorvido na gibbsita quando comparada à goethita em valores de pH perto da neutralidade. Para esses autores, dois tipos de complexos podem ser formados na gibbsita, ou com um único cátion central (bidentado) ou com dois cátions formando complexos binucleares, desde que a distância de separação entre os oxigênios estruturais dos minerais seja similar à dos oxigênios do grupo carboxílico do oxalato. Quando comparado à goethita, o oxalato mostra-se apenas adsorvido em hidroxilas estruturais do tipo A, sendo que, até em maiores concentrações utilizadas pelos autores, o ácido não foi capaz de se adsorver a todas hidroxilas desse tipo (Parffit et al., 1977c).

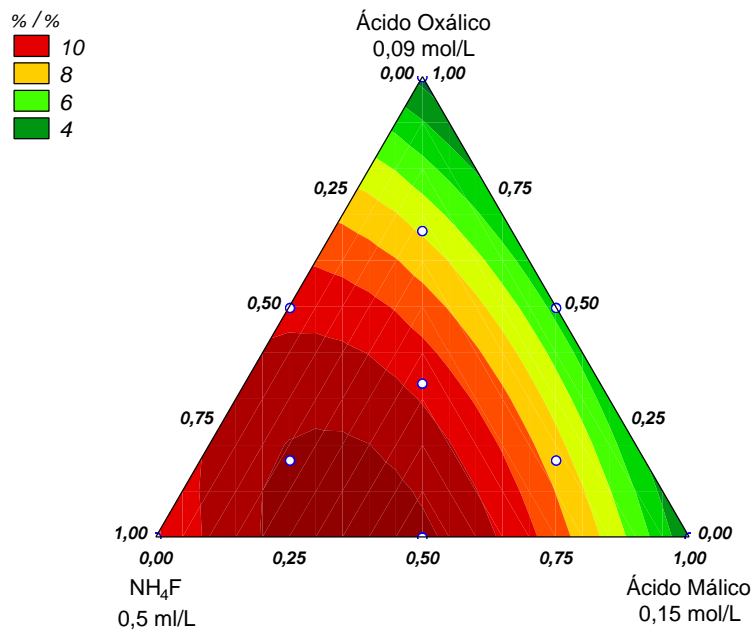


(a)

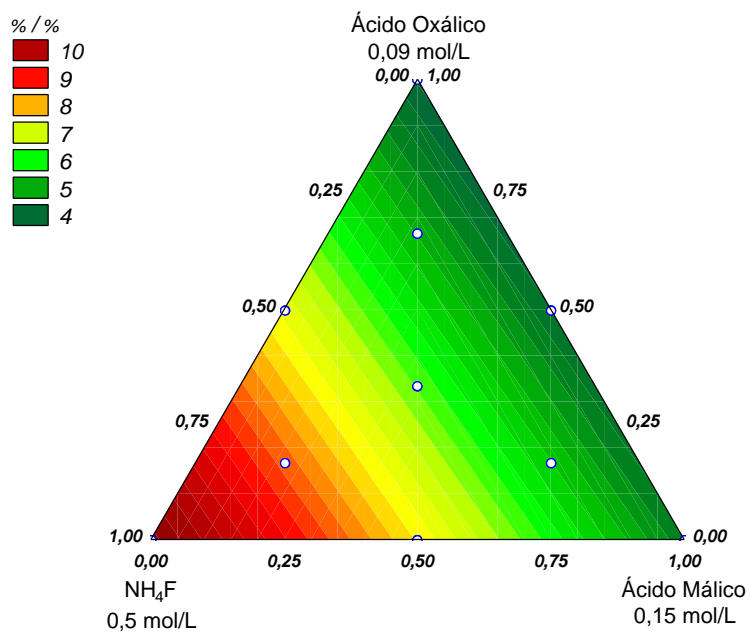


(b)

Figura 13. Projeções das superfícies de resposta do fator seletividade (em % de extração / % de extração) para a goethita natural (a) e para a hematita natural (b), no espaço experimental utilizado do P adsorvido a óxidos de Fe e Al



(a)



(b)

Figura 14. Projeções das superfícies de resposta do fator seletividade (em % de extração / % de extração) para a goethita sintética (a) e para a hematita sintética (b), no espaço experimental utilizado do P adsorvido a óxidos de Fe e Al.

Quadro 19. Coeficientes da modelagem do fator seletividade dos componentes-modelo de óxidos de Fé e Al. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$; onde $X_1 = \text{NH}_4\text{F}$ 0,5 mol/L, $X_2 = \text{malato}$ 0,15 mol/L, $X_3 = \text{oxalato}$ 0,09 mol/L. Sendo Y a resposta em % de extração/% de extração, e X o volume em diferentes proporções dos extratores de acordo com respectivos ensaios da matriz experimental (em mL)

Fator Seletividade	Modelo	Coeficientes da modelagem \pm Desvio Padrão							R^2
		b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}	
Gib/Goe _{natural}	Cúbico	1,91 ^{<0,001}	1,99 ^{P<0,001}	2,17 ^{P<0,001}	-1,06 ^{N.S.}	-1,52 ^{P<0,005}	2,41 ^{NP<0,005}	-11,33 ^{P<0,05}	0,818
	especial	$\pm 0,128$	$\pm 0,128$	$\pm 0,128$	$\pm 0,64$	$\pm 0,64$	$\pm 0,64$	$\pm 4,26$	
Gib/Hem _{natural}	Cúbico	2,59 ^{P<0,001}	3,83 ^{P<0,001}	-3,69 ^{N.S.}	-2,98 ^{N.S.}	5,92 ^{P<0,05}	3,78 ^{P<0,001}	36,45 ^{P<0,05}	0,806
	especial	$\pm 0,041$	$\pm 0,041$	$\pm 0,041$	$\pm 2,11$	$\pm 2,11$	$\pm 2,11$	$\pm 13,926$	
Gib/Goe _{sintética}	Quadrático	8,86 ^{P<0,001}	3,18 ^{P<0,05}	2,66 ^{N.S.}	20,66 ^{P<0,01}	15,65 ^{P<0,05}	7,04 ^{N.S.}	$\pm 6,55$	0,744
Gib/Hem _{sintética}	Linear	10,6 ^{P<0,001}	4,32 ^{P<0,005}	3,71 ^{P<0,05}	-----	-----	-----	-----	0,458
		$\pm 0,458$	$\pm 0,458$	$\pm 0,458$					

os números sobrescritos mostram o nível de significância no qual os coeficientes foram significativos pelo teste t, sendo os não significativos a 5 % sobrescritos com n.s.

Jones et al. (1996) encontraram uma baixa afinidade entre malato e óxidos de Fe quando comparada a óxidos de Al e, em maiores valores de pH, o mesmo teria sua adsorção fortemente reduzida nos óxidos de Fe. Nagarajah et al. (1970), estudando a adsorção competitiva entre diferentes ácidos orgânicos e fosfato na gibbsita, goethita e caulinita, encontraram que a adsorção do fosfato foi bastante reduzida na presença dos ácidos orgânicos, sendo esse efeito mais marcante na gibbsita com a participação dos ácidos málico e oxálico. Violante et al. (2002) encontraram uma maior efetividade do malato na competição com o P principalmente na gibbsita, quando comparado a outros materiais adsorventes.

O ácido fluorídrico apresenta mecanismo diferenciado de adsorção por ser um ácido monoprotico e pela não influência da conformação estrutural em possíveis adsorções em diferentes tipos de superfícies. Por meio de espectros de infravermelho, Parfitt et al. (1977c) observaram que bandas relacionadas a hidroxilas do tipo A em goethita desapareciam totalmente nas menores concentrações de HF utilizadas e que, aumentando ainda mais a concentração, as bandas referentes a hidroxilas do tipo B e C eram alteradas. A adsorção do F⁻ pode ser, por muitas vezes, relacionada a diferentes valores de pH, pela influência do seu pK no processo denominado “envelope de adsorção”. Hingston et al. (1972) demonstraram que a adsorção do F⁻ em gibbsita e goethita sintéticas é dependente fortemente do pH e que, em valores de pH próximos a 6, a goethita adsorveu 25 % da quantidade adsorvida pela gibbsita, e quando o pH passou para aproximadamente 4,0 (valor onde a adsorção do F⁻ na goethita é máxima), a goethita adsorve 80 % da quantidade adsorvida pela gibbsita. A gibbsita apresentou valores de máxima adsorção próximos ao pH 5.

Em suma, o fluoreto apresenta uma certa seletividade em relação aos óxidos de Fe. Porém, a grande diversidade dos tipos de óxidos de Fe naturais com relação à superfície específica, substituição isomórfica, morfologia dos cristais, principais faces expostas, grau de cristalinidade e ponto de carga zero incorrem em diferenças na reatividade do F⁻ e extração do P adsorvidos a esses óxidos.

Perrot et al. (1976), no intuito de avaliar a quantidade de hidroxilas liberadas em função da adsorção de F⁻ em diferentes tipos de solos e minerais, observou que o F⁻ adsorvia-se em materiais amorfos liberando mais hidroxilas em comparação ao material mais cristalino. Correlações obtidas entre hidroxilas liberadas na adsorção do F⁻ e formas de Al amorfos e cristalinos foram altamente significativas; porém,

quando comparados materiais ricos em Fe, melhor correlação foi obtida somente pelo Fe mais cristalino.

Em um trabalho semelhante, Gilkes e Hughes (1994) propuseram um método para avaliação da adsorção do P no solo por meio da alteração no valor de pH com a adição de fluoreto de sódio no solo (pH_{NaF}). Deve-se salientar que a solução de NaF utilizada no método apresenta um pH inicial de 6,8. Os autores trabalharam com 228 solos da Austrália, avaliando diversas características influentes no processo de adsorção e correlatas à adsorção do F^- no solo usando análise multivariada. Diferentes formas de Al foram correlacionadas com a adsorção de F^- e alteração do pH_{NaF} , sendo elas: o Al extraído com oxalato, com pirofosfato e com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB). A melhor correlação encontrada foi do pH_{NaF} com o Al extraído pelo DCB e, entre as diferentes formas de Fe, correlação positiva e significativa foi observada apenas para o Fe extraído pelo DCB, sendo que formas mais amorfas de Fe extraídas com oxalato de amônio não apresentaram correlação significativa. Solos oriundos da Austrália apresentam características mais próximas às dos solos brasileiros, quando comparados a solos das regiões temperadas. Alves (2001), estudando solos brasileiros, encontrou correlações positivas entre pH_{NaF} e Al e Fe extraído por oxalato de amônio e ditionito-citrato, destacando que a correlação menos significativa foi encontrada para o Fe extraído pelo oxalato de amônio. Indicações existe que o F^- tem uma tendência a maior adsorção aos óxidos com maior substituição isomórfica de Fe pelo Al, e que ainda óxidos de ferro mais cristalinos apresentam uma maior adsorção do F^- quando comparado aos amorfos.

Carvalho Júnior (2001) encontrou correlação positiva entre substituição isomórfica e capacidade máxima de adsorção de fósforo nos solos estudados. O autor sugere uma possível contribuição decorrente da diminuição da cela unitária e aumento da superfície específica pelo advento da substituição isomórfica. Ker (1995), selecionando os solos mais amarelados, encontrou correlação negativa entre a substituição isomórfica e o fósforo recuperado em uma primeira extração com resina, não encontrando tal correlação quando solos vermelhos foram selecionados. O mesmo autor enfatiza que um possível efeito na superfície específica poderia ser descartado, tendo em vista a não correlação encontrada entre superfície específica da goethita e substituição isomórfica.

A alteração do caráter físico-químico relativo à superfície dos minerais frente à ocorrência da substituição isomórfica tem sido pouco estudada. Porém, diversos

autores constataram que a substituição isomórfica influi direta ou indiretamente nas características dos minerais. Tal substituição ocasiona uma diminuição na cela unitária cristalina do mineral e, conseqüentemente, a força das ligações entre os cátions e oxigênios estruturais é modificada. Esse fato e a presença do Al em si participando da estrutura do mineral, pode refletir nas características químicas superficiais dos minerais, tornando seu comportamento diferenciado quando comparado a minerais sintéticos.

Após a avaliação das superfícies de respostas, determinaram-se as melhores combinações de extratores a serem utilizadas com o intuito de verificar a confiabilidade dos resultados encontrados por esta técnica de otimização. Desse modo, as combinações selecionadas foram avaliadas na seqüência de extração proposta por Chang e Jackson (1957), extraindo-se em uma primeira etapa com NH_4Cl 1 mol/L por uma hora, utilizando-se posteriormente os extratores selecionados. Nesse estudo, utilizou-se o componente-modelo com menor tempo de incubação (10 dias); uma vez que o estudo estaria voltado para extração do P adsorvido à superfície, pouca diferença poderia se esperar no comportamento da extração do componente-modelo incubado em maior tempo de incubação (30 dias). A tendência da extração do P nos pontos selecionados, em geral, seguiu a tendência das superfícies de respostas, demonstrando que os valores observados foram próximos aos estimados por essas superfícies (Quadro 20). Para os óxidos naturais, a tendência à maior extração foi observada nas misturas contendo maior concentração de F^- ; menor extração da mistura binária malato e oxalato foi também observada na superfície de resposta. Já para os óxidos sintéticos, maior concentração de oxalato resultou em maior extração, como observado também nas superfícies de respostas. O fator seletividade também apresentou boa coerência com valores calculados; os maiores valores foram relacionados a maiores participações do malato e oxalato, e menores valores relacionados a maiores concentrações de F^- para a goethita e hematita natural.

Apesar de os valores não se ajustarem perfeitamente aos valores encontrados nas superfícies de respostas, a utilização das misturas ternárias auxiliou no direcionamento das melhores concentrações para o alcance da melhor seletividade. A falta de ajuste das equações modeladas aos mecanismos químicos das extrações é inerente ao próprio procedimento experimental (Reis e Andrade, 1996; Bruns et al., 1996), destacando que o objetivo principal das misturas ternárias é o alcance de uma

região de rendimento aproximado, e não a delimitação de pontos exatos de máximo ou mínimo.

Quadro 20. Resultado da extração das misturas selecionadas na avaliação dos resultados estimados e observados

Extratores	NH ₄ Cl	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4	Mistura 5
----- % do extratores -----						
NH ₄ F 0,5 mol/L	-----	25	25	50	0	70
Malato 0,15mol/L	-----	25	50	0	50	15
Oxalato 0,09mol/L	-----	50	25	50	50	15
-----% de extração-----						
Componentes-modelo						
Gibbsita natural	2,7	56,2	57,4	58,7	21,3	58,5
Goethita natural	0,8	47,4	44,6	50,7	10,2	53,7
Hematita natural	2,6	43,0	41,0	43,7	10,1	62,7
Goethita sintética	6,34	23,1	11,0	13,7	9,5	12,4
Hematita sintética	5,65	13,7	11,4	10,7	10,2	11,1
-----Fator seletividade %/% -----						
Gib _{nat} /Goet _{nat}		1,18	1,30	1,16	2,08	1,08
Gib _{nat} /Hem _{nat}		1,31	1,40	1,34	2,10	0,93
Gib _{nat} /Goe _{sint}		2,42	5,18	4,28	2,24	4,71
Gib _{nat} /Hem _{sint}		4,10	5,03	5,48	2,1	5,27

Pelo resultado final das extrações, pode-se observar que, para os minerais naturais, o alcance da seletividade tem sido mais difícil. As regiões de diferentes rendimentos de extração, assim como as regiões de maior seletividade, podem ser aplicadas em diferentes objetivos para extração do P no campo da fertilidade, química e gênese do solo.

A maior seletividade pode ser alcançada com a mistura binária de oxalato de sódio 0,045 mol/L / malato de sódio 0,075 mol/L a pH 6,5 como extrator do P ligado a óxidos de Al, uma vez que a coexistência dos óxidos de Fe e Al no solo pode levar a um possível “desgaste” do extrator pela “preferência” na adsorção aos óxidos de Al, uma vez que solos totalmente ricos em óxidos de Fe não exigem a necessidade da

inclusão desse extrator nos métodos de fracionamento. Uma vez que o poder de extração da mistura binária de oxalato e malato é baixo, tendo em vista que em maiores concentrações o ataque ao mineral seria pronunciado, a necessidade de mais extrações seria importante na contemplação da fração do P ligado aos óxidos de Al, principalmente para solos mais gibbsíticos, em torno de três a cinco extrações. Quanto ao aspecto relacionado à interferência do Ca, deve-se ter cautela na utilização dessas misturas uma vez que o oxalato de cálcio é um composto menos solúvel que o CaF_2 ($K_{p_{\text{solubilidadeCaF}_2}} = 3,9 \times 10^{-14}$; $K_{p_{\text{solubilidadeCaC}_2\text{O}_4}} = 1,7 \times 10^{-9}$), e relacionado aos processos de readsorção, o malato ou o oxalato se encarregariam de se adsorver a sítios não “ocupados” pelo P. Talvez um pequeno aumento proporcional na concentração de ambos (20 a 30 %) e a inclusão do EDTA 0,25 mmol/L (testes prévios demonstraram uma extração de P muito baixa na goethita nessa concentração) seria suficiente para amenização desses problemas.

4.4. Fósforo adsorvido aos óxidos de Fe

O extrator NaOH 0,1 mol/L não é seletivo, extraíndo o P adsorvido tanto aos óxidos de Fe quanto aos óxidos de Al. Desse modo, a ordem de inserção desse deve ser de tal forma que ou o P ligado a óxido de Fe, ou o P ligado a óxidos de Al seja extraído anteriormente. A ação do NaOH está relacionada ao P adsorvido na superfície dos minerais caracterizando o P em adsorção específica. Pelos resultados obtidos na extração com NaOH, pode-se observar que os minerais sintéticos apresentaram uma maior recuperação do P adsorvido comparado aos óxidos naturais (Quadro 21). A possibilidade de difusão do P no interior dos cristais ou ocluídos em microporos pode ser relacionada principalmente aos óxidos naturais que apresentaram uma maior superfície específica comparado aos minerais sintéticos.

Quadro 21. Extração de P nos componentes-modelo utilizados em teores, e suas percentagem correspondente de recuperação do P adsorvido no período 30 dias de incubação

Extração	Gibbsita	Goethita Natural	Hematita Natural	Goethita Sintética	Hematita Sintética
	-----mg/g-----				
NaOH 0,1 mol/L por 16 horas	26,3	19,28	11,35	5,13	5,72
	-----%-----				
	90%	90%	84%	102%	97%

O principal problema na utilização do NaOH no procedimento de fracionamento está relacionado à presença do Ca^{2+} em solução que, decorrente do alto valor do pH da solução extratora, forma precipitados junto ao P (fosfato de cálcio). O P precipitado pode ser de origem orgânica ou inorgânica. Willians et al. (1967) propuseram a utilização do citrato-bicarbonato no intuito da complexação do Ca^{2+} em solução. Perrot (1992) propôs o uso do EDTA juntamente com NaCl em lavagens anteriores às extrações. Por ser o método de fracionamento um procedimento moroso, a inclusão de extratores que evitassem o processo de precipitação juntamente com o extrator traria a não necessidade de lavagens e extração do Ca^{2+} . Ainda nesse contexto, não somente o Ca^{2+} trocável, mas outras formas de Ca (Ca complexado por material orgânico, Ca mais ocluso) podem prejudicar o procedimento de extração.

Com esse objetivo, foi realizado um ensaio com misturas ternárias incluindo extratores que evitassem a interferência do Ca na extração. Desse modo, utilizou-se, juntamente com o NaOH 0,1 mol/L, o citrato e o EDTA com objetivo de complexação do Ca em solução. Com relação ao ensaio do P ligado a Fe (Figura 15), pode-se observar o efeito sinérgico maior entre os extratores NaOH e EDTA (Quadro 22). A mistura binária de citrato e NaOH não foi eficaz na extração do P em condições de menor eficiência de extração. Quelatos formados com EDTA são muito mais estáveis quando comparados aos quelatos com citrato ($\text{pK}_{\text{Ca-EDTA}}=10,69$; $\text{pK}_{\text{Ca-citrato}}= 4,85$). O EDTA possui quatro grupamentos carboxílicos em uma conformação estrutural em que os grupos ácidos apresentam a semelhança de “braços”, que são capazes de compartilhar até seis pares de elétrons com o íon localizado no centro da estrutura.

Foi avaliada também a dissolução dos minerais frente aos extratores utilizados (Figura 16). Pode-se observar que a dissolução dos minerais foi mínima e a extração com o NaOH isoladamente não trouxe Fe em solução. Desse modo, pode-se concluir que, para a extração com NaOH, a presença do EDTA como um forte quelante do Ca é imprescindível para evitar uma subestimação do P ligado ao Fe. Ainda assim, o rendimento de extração em menor eficiência de extração não foi totalmente satisfatório.

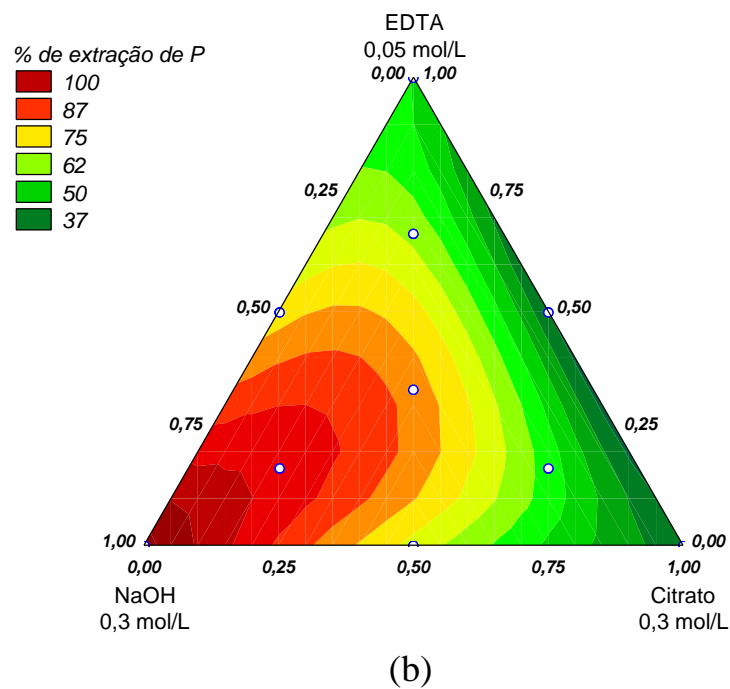
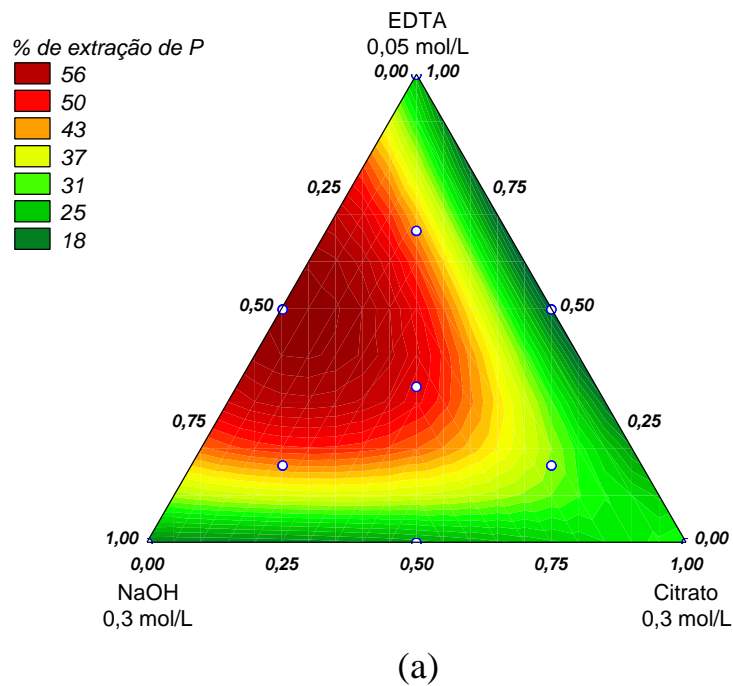
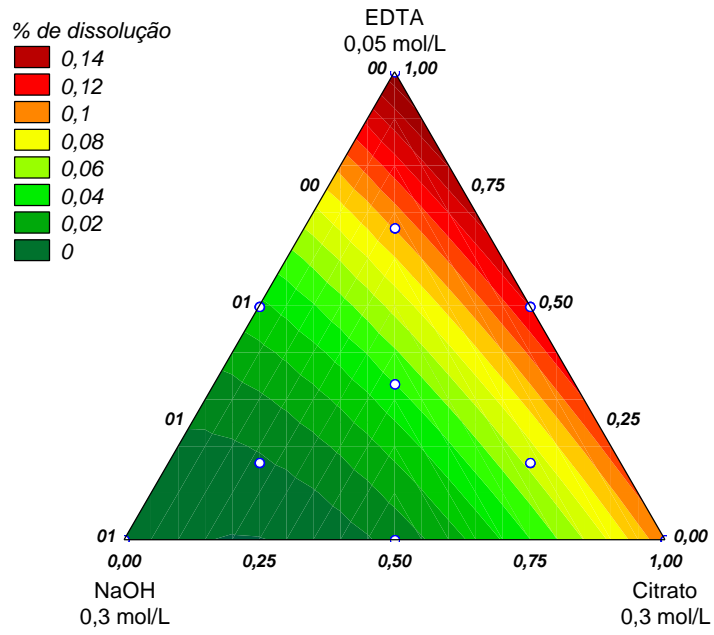
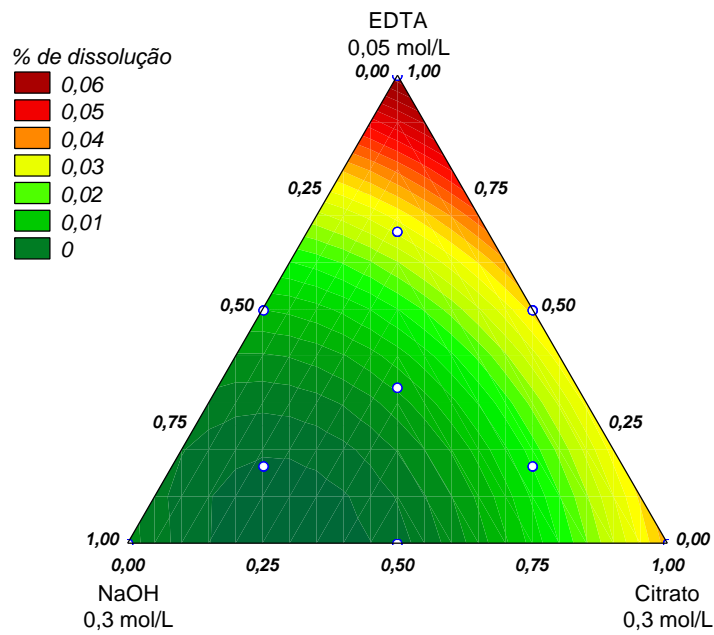


Figura 15. Projeções das superfícies de resposta de extração de P da matriz experimental do P adsorvido a goethita sob condições de adição de Ca^{2+} e gibbsita natural como fração readsorvente (menor eficiência de extração) (a) e condições sem a adição de Ca^{2+} e gibbsita natural como fração readsorvente (maior eficiência de extração) (b).



(a)



(b)

Figura 16. Projeções das superfícies de resposta da dissolução de Fe na goethita natural (a) e hematita natural (b), da matriz experimental de P adsorvido a óxidos de Fe no espaço experimental utilizado.

Quadro 22. Coeficientes da modelagem da extração de P e dissolução no ensaio de P adsorvido a óxidos de Fe. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$; onde $X_1 = \text{NaOH } 0,3 \text{ mol/L}$, $X_2 = \text{Citrato de sódio } 0,3 \text{ mol/L}$, $X_3 = \text{EDTA } 0,05 \text{ mol/L}$. Sendo Y a resposta em percentagem de extração (maior e menor eficiência) e de dissolução (ataque goethita e hematita), e X o volume em diferentes proporções dos extratores de acordo com respectivos ensaios da matriz experimental (em mL)

Condição de extração	Modelo	Coeficientes da modelagem \pm Desvio Padrão							R^2
		b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}	
Maior eficiência	Cúbico especial	17,34 ^{<0,001} $\pm 1,146$	5,34 ^{P<0,001} $\pm 1,146$	7,95 ^{P<0,001} $\pm 1,146$	-2,72 ^{n.s.} $\pm 5,768$	-4,87 ^{n.s.} $\pm 5,768$	-6,53 ^{n.s.} $\pm 5,768$	105,14 ^{P<0,05} $\pm 38,030$	0,809
Menor eficiência	Cúbico especial	2,98 ^{P<0,005} $\pm 0,877$	4,75 ^{P<0,001} $\pm 0,877$	3,63 ^{P<0,001} $\pm 0,877$	-1,939 ^{n.s.} $\pm 4,414$	25,37 ^{P<0,001} $\pm 4,414$	-7,77 ^{n.s.} $\pm 4,414$	72,87 ^{P<0,05} $\pm 29,100$	0,734
Ataque Goethita	Quadrático	0,001 ^{n.s.} $\pm 1,289$	0,04 ^{P<0,001} $\pm 1,289$	0,06 ^{P<0,001} $\pm 1,289$	-0,08 ^{P<0,005} $\pm 6,480$	-0,10 ^{P<0,001} $\pm 6,480$	-0,06 ^{P<0,001} $\pm 6,480$	-----	0,853
Ataque Hematita	Quadrático	-0,002 ^{P<0,001} $\pm 0,017$	0,09 ^{P<0,001} $\pm 0,017$	0,15 ^{P<0,001} $\pm 0,017$	-0,17 ^{P<0,05} $\pm 0,072$	-0,48 ^{P<0,05} $\pm 0,072$	-0,02 ^{n.s.} $\pm 0,072$	-----	0,790

os números sobrescritos mostram o nível de significância no qual os coeficientes foram significativos pelo teste t, sendo os não significativos a 5 % sobrescritos com n.s.

4.5. Otimização da extração do fósforo ocluído em óxidos de Fe

Segundo Chang e Jackson (1957), existe uma fração importante de P no solo denominada “reductant soluble”, em que os autores postulam ser o P ocluído decorrente do capeamento de óxidos de Fe livres sobre fosfatos de Al e Fe. Para essa fração, os autores utilizaram o procedimento de Aguilera e Jackson (1956), com o objetivo de dissolver os óxidos de Fe livres atuantes nesse capeamento. O procedimento de Aguilera e Jackson (1956) é utilizado na determinação de óxidos de Fe cristalinos utilizando ditionito-citrato como extrator. Este não é completamente específico para dissolução do Fe e diversos autores, utilizando esse procedimento para solubilização de Fe cristalino e determinação de Al em substituição isomórfica, enfatizam a possibilidade de solubilização de outros minerais, principalmente mais amorfos, contribuindo para a superestimação do Al no cálculo da substituição isomórfica (Bigham et al., 1978; Schwertmann e Kämpf, 1985; Fontes et al., 1991).

Dessa forma, com o intuito de obter maior seletividade aos óxidos de Fe, selecionou-se previamente pontos em uma mesma região de máxima eficiência do ensaio para dissolução de óxidos de ferro desenvolvido por Egreja Filho (2000), tomando na mesma região de máximo rendimento pontos com menor concentração de citrato e EDTA para montagem de um novo ensaio, objetivando menor dissolução dos óxidos de Fe e maior seletividade aos óxidos de Al.

Todos os componentes-modelo utilizados nessa parte do experimento foram submetidos à extração prévia com NaOH 0,1 mol/L por 16 h. Pelo gráfico de dissolução das amostras em diferentes pontos do matriz experimental (Figura 17), pode-se observar diferentes mecanismos de dissolução entre os óxidos de Fe e Al, sendo para os óxidos de Fe mecanismos semelhantes. Desse modo, destaca-se a maior ação do ditionito na presença do citrato na dissolução dos componentes-modelo de óxidos de Fe. A hematita frequentemente tem sido associada a maior susceptibilidade à dissolução comparada com a goethita (Torrente et al., 1987; Fontes e Weed, 1991). A gibbsita chegou a uma dissolução máxima de 10% no ponto relacionado ao extrator citrato puro.

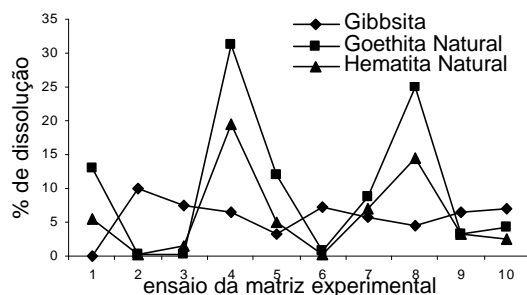
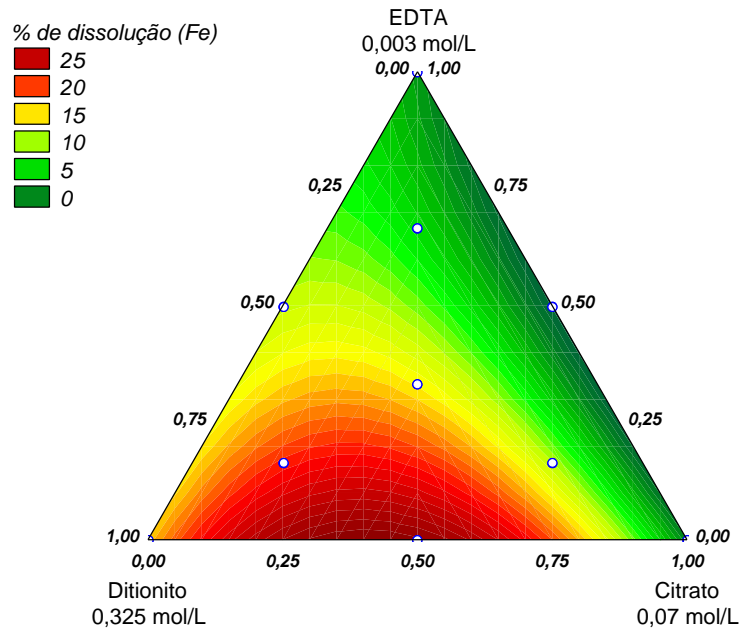


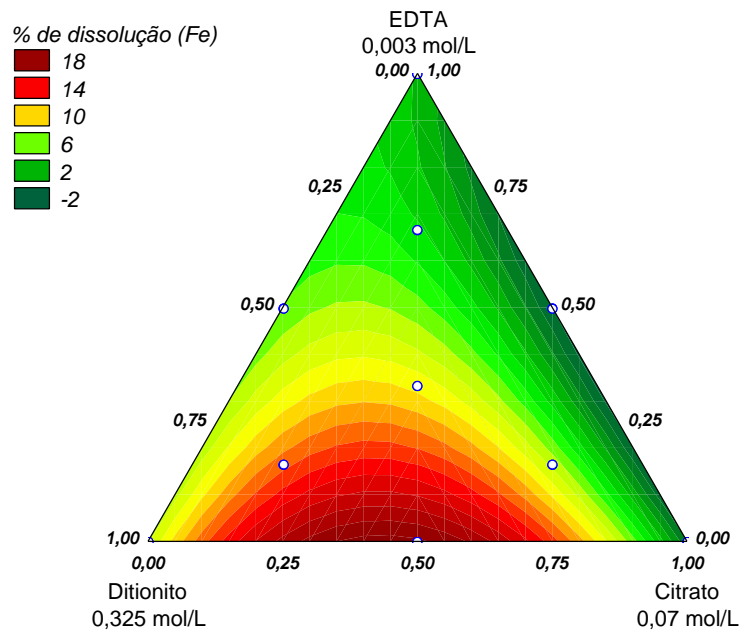
Figura 17. Percentagem de dissolução dos óxidos de Fe nos diferentes ensaios da matriz experimental das misturas ditionito/citrato/EDTA em maior concentração.

Pelos modelos matemáticos para os óxidos de Fe (Quadro 23) e projeção das superfícies de resposta (Figura 18), pode-se observar o sinergismo entre os extratores ditionito e citrato. De acordo com os valores das constantes de formação, os complexos entre Fe^{2+} e EDTA são mais estáveis, porém a maior concentração de citrato utilizada resultou em maior eficiência desse complexante no sistema utilizado. O ditionito atua como redutor do Fe^{3+} , o que favoreceria uma dissolução da estrutura cristalina do mineral. O citrato é responsável pelo Fe em solução na forma complexada, favorecendo a “chegada” de mais Fe^{2+} em solução e, ainda, em sistemas contendo um agente complexante, o Fe^{2+} não precipitaria na forma de FeS ou $Fe(OH)_2$. Rueda et al. (1992) destacam, ainda, a importância dos complexantes no favorecimento da transferência de elétrons do redutor para o Fe (III) complexado em um primeiro momento no processo de dissolução.

Pela superfície de resposta gerada, observou-se um considerável ataque à gibbsita (Figura 19). Pelos modelos matemáticos ajustados à superfície de resposta (Quadro 23), pode-se constatar o maior coeficiente relacionado ao citrato como reproduzido na superfície de resposta, onde a região próxima ao extrator puro foi a região de maior dissolução do mineral. Desse modo, com o intuito de obter extratores mais brandos, suficientes para atacar somente os óxidos de Fe atuantes no capeamento sob outros minerais, e ainda gerando um menor ataque aos óxidos de Al, deve-se obter misturas com a menor influência possível do Citrato (principalmente) e do EDTA nas concentrações utilizadas. Nesse contexto, dependendo da importância dos óxidos de Al em alguns solos, a extração do P mais ocluso anterior a extração do P ocluso em óxidos de Fe pode melhorar a exatidão da fração do P ocluso em Fe. Para isso, o extrator otimizado por Egreja Filho (2000), composto pela mistura de NaOH mol/L, NaF 0,1 mol/L poderia solucionar tais problemas.



(a)



(b)

Figura 18. Projeções das superfícies de resposta da dissolução de Fe da hematita natural (a) e goethita natural (b) da matriz experimental do P-ocluso em óxidos de Fe, no espaço experimental utilizado com o ditionito, citrato e EDTA em maior concentração.

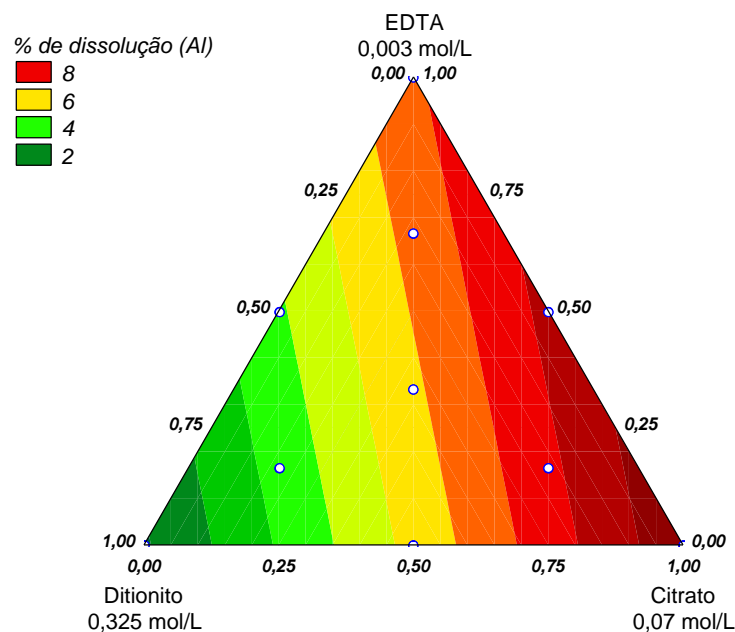


Figura 19. Projeção da superfície de resposta da dissolução de Al na gibbsita da matriz experimental do P-ocluso em óxidos de Fe, no espaço experimental utilizado com o ditionito, citrato e EDTA em maior concentração.

Determinaram-se as concentrações da região comum entre as superfícies de respostas para os óxidos de Fe e Al unindo os objetivos de menor dissolução da gibbsita e dissolução intermediária dos óxidos de Fe. Com esses objetivos, efetuaram-se extrações em um matriz experimental diminuindo-se 60% da concentração do citrato, 25 % da concentração do Ditionito e 10 % da concentração do EDTA do primeiro ensaio, visto que o citrato teve um efeito mais drástico na solubilização do óxido de Al na concentração utilizada. As tendências observadas com relação ao sinergismo entre extratores foram distintas entre os óxidos sintéticos e os naturais (Figura 20 e Quadro 24). Fica evidente, assim, que a substituição isomórfica ocorrida nos óxidos de Fe naturais resulta em comportamento diferenciado frente aos extratores utilizados. Observando-se o gráfico de dissolução dos óxidos de Fe naturais e sintéticos, pode-se constatar uma maior dissolução dos óxidos de Fe sintéticos para a maioria dos ensaios da matriz experimental. A substituição isomórfica confere aos óxidos maior resistência à extração com ditionito-citrato, conforme previamente observado por outros autores (Torrente et al., 1987; Fontes e Weed, 1991). Entre os pontos das matrizes experimentais, a tendência geral dos mecanismos de dissolução e sinergismo foi um pouco diferenciada.

Quadro 23 Coeficientes da modelagem da dissolução dos componentes-modelo gibbsita, goethita natural e hematita natural e sintética, no ensaio do P-ocluso. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$; onde X_1 = ditionito de sódio 0,325 mol/L, X_2 = Citrato de sódio 0,07 mol/L, X_3 = EDTA 0,003 mol/L. Sendo Y a resposta em percentagem de dissolução, e X o volume em diferentes proporções dos extratores de acordo com respectivos ensaios da matriz experimental (em mL)

Mineral	Modelo	Coeficientes da modelagem \pm Desvio Padrão						R ²
		b ₁	b ₂	B ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	
Gibbsita (Al)	Linear	0,886 ^{n.s.} ±0,577	9,719 ^{P<0,001} ±0,577	6,838 ^{P<0,001} ±0,577	-----	-----	-----	0,854
Goethita (Fé)	Quadrático	15,290 ^{P<0,001} ±3,126	-0,782 ^{n.s.} ±3,126	0,599 ^{n.s.} ±3,126	84,065 ^{P<0,001} ±14,408	10,817 ^{n.s.} ±14,408	-16,374 ^{n.s.} ±14,408	0,862
Hematita (Fe)	Quadrático	6,849 ^{P<0,001} ±1,745	-0,855 ^{n.s.} ±1,745	1,864 ^{n.s.} ±1,745	60,868 ^{P<0,001} ±8,046	3,112 ^{n.s.} ±8,046	-10,047 ^{n.s.} ±8,046	0,876

os números sobrescritos mostram o nível de significância no qual os coeficientes foram significativos pelo teste t, sendo os não significativos a 5 % sobrescritos com n.s.

Talvez o comportamento diferenciado entre as mesmas combinações de extratores para os óxidos sintéticos e naturais esteja relacionado à maior substituição isomórfica de Al por Fe nos óxidos naturais.

Segundo Rueda et al. (1992), o papel dos complexos de superfície no mecanismo de dissolução envolve três passos: (a) competição dos complexantes e do ditionito pelos sítios de adsorção; (b) redução por meio de transferência de elétrons por esfera interna nos complexos ditionito-superfície, ou ataque pelo ditionito por meio de transferência de elétrons via esfera externa, tendo como “ponte” os complexantes ou as próprias hidroxilas; (c) fase de transferência do Fe reduzido para solução na forma de complexos ou hidrolisados.

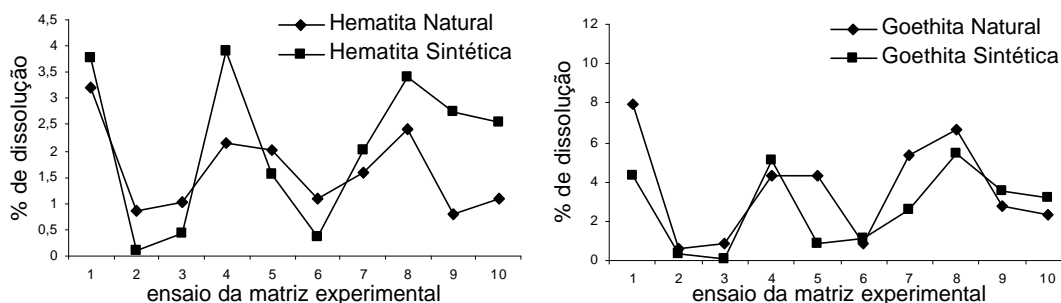


Figura 20. Percentagem de dissolução dos óxidos de Fe naturais e sintéticos nos diferentes ensaios da matriz experimental das misturas de ditionito/citrato/EDTA em menor concentração.

Pela significância do modelo linear e pela superfície de resposta gerada, pode-se constatar o menor sinergismo entre os extratores ditionito e complexantes para a hematita natural (Figura 21). Nessa situação, a menor presença do ditionito acarreta menor dissolução, o que poderia tornar o papel dos complexantes de menor importância. Rueda et al. (1992) enfatizam o equilíbrio entre complexantes e o ditionito no processo de solubilização, destacando que, para menores concentrações de ditionito utilizadas, existe uma menor dependência dos complexantes.

Para a hematita e goethita sintéticas (Figura 21 e 22), os modelos quadráticos foram significativos evidenciando um maior sinergismo entre o ditionito e o citrato, podendo ser explicado pela maior suscetibilidade à dissolução dos minerais sintéticos, resultando em maior atividade de Fe em solução e tornando assim o papel do citrato e do EDTA mais importante para a dissolução dos mesmos.

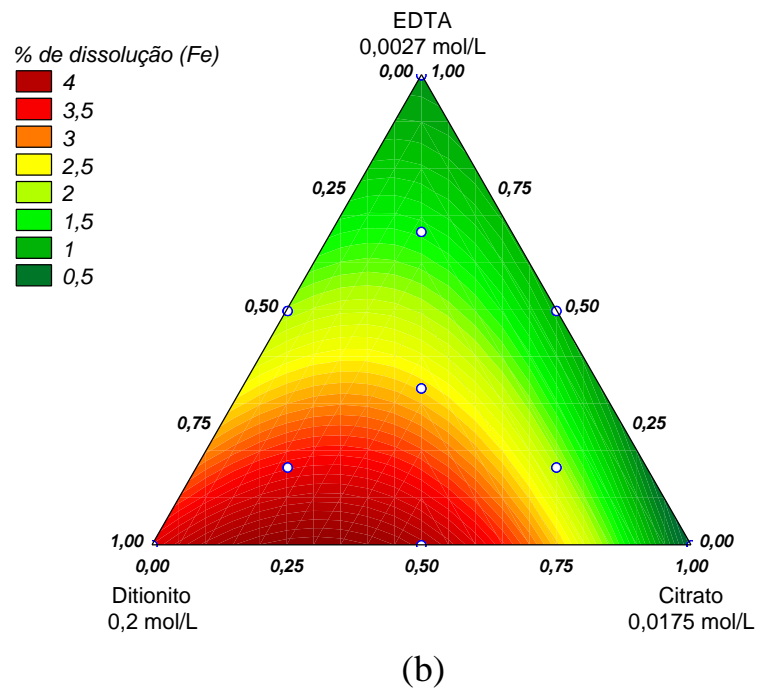
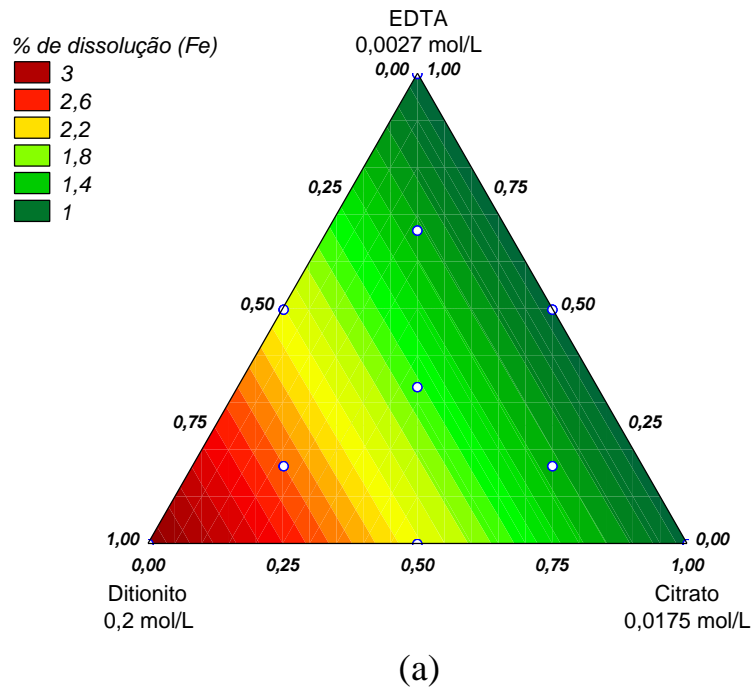
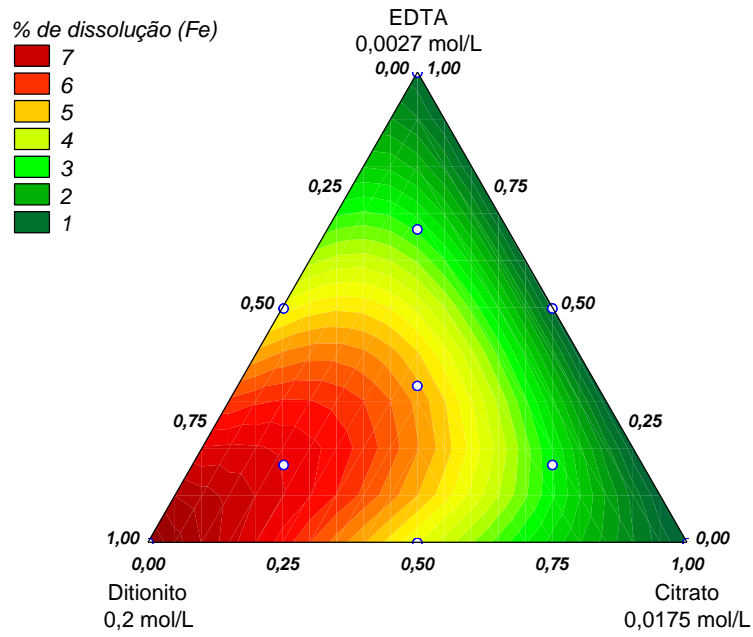
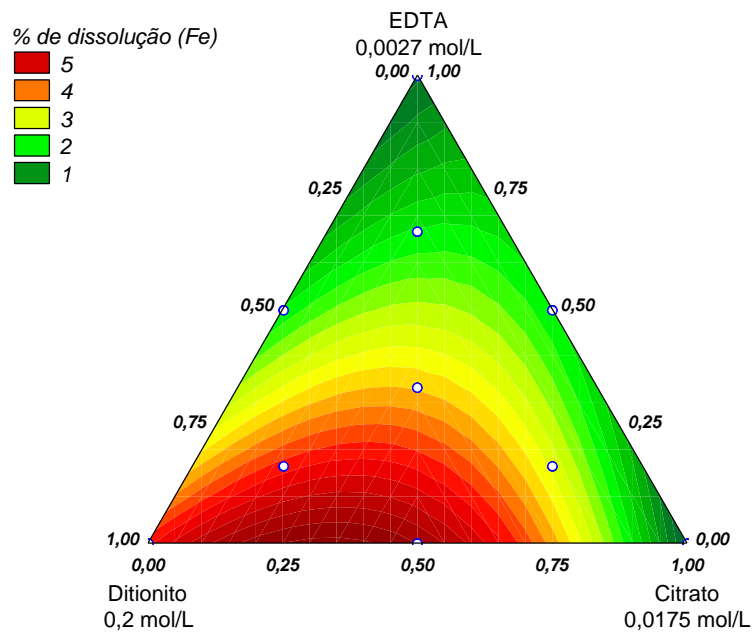


Figura 21. Projeção das superfícies de resposta da dissolução da hematita natural (a) e hematita sintética (b), no espaço experimental do matriz do P-ocluso em óxidos de Fe, no espaço experimental utilizado com o ditionito, citrato e EDTA em menor concentração.



(a)



(b)

Figura 22. Projeção das superfícies de resposta da dissolução de Fe do componente-modelo goethita natural (a) e goethita sintética (b) da matriz experimental do P-ocluso em óxidos de Fe, no espaço experimental utilizado com o ditionito, citrato e EDTA em menor concentração.

Quadro 24. Coeficientes da modelagem da dissolução dos componentes-modelo gibbsita natural, goethita natural e sintética, hematita natural e sintética, no ensaio do P-ocluso. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$; onde X_1 = ditionito de sódio 0,2 mol/L, X_2 = Citrato de sódio 0,0175 mol/L, X_3 = EDTA 0,0027 mol/L. Sendo Y a resposta em percentagem de dissolução, e X o volume em diferentes proporções dos extratores de acordo com respectivos ensaios da matriz experimental (em mL)

Mineral	Modelo	Coeficientes da modelagem \pm Desvio Padrão							R2
		b_1	B_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}	
Goethita Natural	Cúbico especial	7,967 ^{P<0,001} $\pm 0,417$	0,516 ^{n.s.} $\pm 0,417$	0,808 ^{n.s.} $\pm 0,417$	0,144 ^{n.s.} $\pm 2,103$	-0,080 ^{n.s.} $\pm 2,103$	0,074 ^{n.s.} $\pm 2,103$	52,941 ^{P<0,001} $\pm 13,866$	0,930
Goethita Sintética	Quadrático	4,422 ^{P<0,001} $\pm 0,546$	0,174 ^{n.s.} $\pm 0,546$	0,440 ^{n.s.} $\pm 0,546$	12,775 ^{P<0,001} $\pm 2,520$	-2,624 ^{n.s.} $\pm 2,520$	5,897 ^{P<0,05} $\pm 2,520$	-----	0,785
Hematita Natural	Linear	3,181 ^{P<0,001} $\pm 0,114$	0,854 ^{P<0,001} $\pm 0,114$	0,831 ^{P<0,001} $\pm 0,114$	-----	-----	-----	-----	0,893
Hematita Sintética	Quadrático	3,605 ^{P<0,001} $\pm 0,366$	0,147 ^{n.s.} $\pm 0,366$	0,712 ^{n.s.} $\pm 0,366$	8,680 ^{P<0,001} $\pm 1,687$	-0,975 ^{n.s.} $\pm 1,687$	2,052 ^{n.s.} $\pm 1,687$	-----	0,819

os números sobrescritos mostram o nível de significância no qual os coeficientes foram significativos pelo teste t, sendo os não significativos a 5 % sobrescritos com n.s.

4.5.1. Avaliação dos extratores selecionados para o fósforo ocluso

A ação do Fe capeando outros minerais é ainda pouco estudada, principalmente em solos tropicais. O ditionito-citrato tem sido utilizado para remoção do Fe capeando argilas, porém a exata natureza desse Fe solubilizado ainda é incerta (Parfitt, 1978). Segundo Chang e Jackson (1957), após a etapa de extração do P com NaOH 0,1 mol/L por 16 h, outras etapas de extração com esse mesmo procedimento acarretaria mais P em solução decorrente da agitação da amostra, desagregação do solo e exposição de novos sítios onde o P estaria adsorvido. No método de Hedley e colaboradores, com o uso da sonicação, pode-se descartar a presença de P ocluído em agregados, contemplado como fração residual. Gou et al. (1998) criticam a fração residual do método de fracionamento de Hedley e colaboradores, enfatizando que tal fração teve um papel importante no equilíbrio em curto prazo com frações mais disponíveis para cultura do milho em um ciclo de cultivo para solos menos intemperizados. Dentro desse contexto, a dissolução total dos óxidos de Fe decorreria no menor detalhamento para fins de fertilidade, visto que uma vez atacada inteiramente a fração dos óxidos de Fe, o P ocluído no interior desses minerais decorrente de diferentes materiais de origem, diferenciar-se-ia do P proveniente da difusão de gradiente externo e “acomodados” em camadas mais externas do mineral, sendo duas formas de P de diferentes intensidades de equilíbrio com frações mais disponíveis.

Fez-se, desse modo, a avaliação de quatro extrações com concentrações selecionadas do primeiro ensaio e no segundo ensaio com misturas ternárias de ditionito/Citrato/EDTA. O intuito principal na seleção das concentrações seria a solubilização do Fe sob capeamento e o menor ataque ao óxido de Al. Avaliando-se a mistura de ditionito 0,2 mol/L, citrato 0,0175 mol/L e EDTA 0,003 mol/L, obteve-se uma dissolução de 43 % da goethita e 35 % da hematita em uma primeira extração, totalizando aproximadamente 90 % de dissolução com as quatro extrações (Figura 23). A tendência de extração do P e a extração do Al foi semelhante à dissolução de Fe, diminuindo com o número de extrações. A solubilização da gibbsita foi baixa e a extração de P na primeira extração alcançou 22 %, decrescendo drasticamente a partir da segunda extração. A seletividade foi razoável e, talvez, considerando-se que em um sistema contendo óxidos de Fe a tendência de maior “desgaste” dos extratores

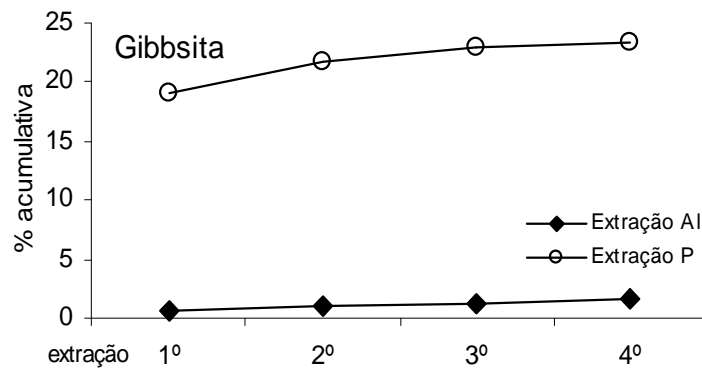
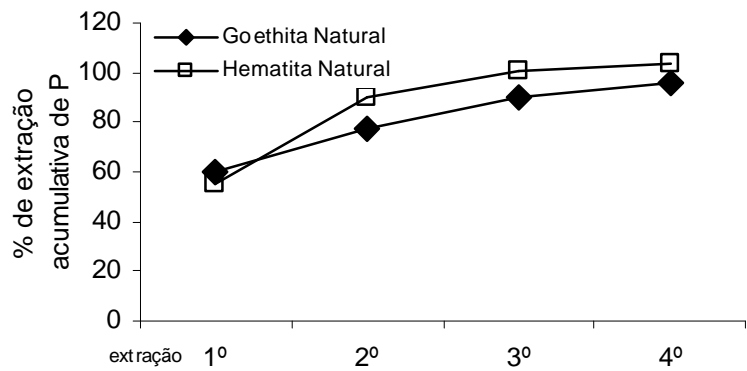
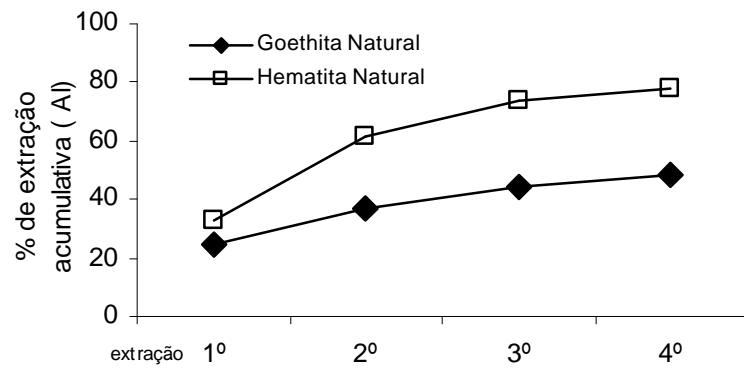
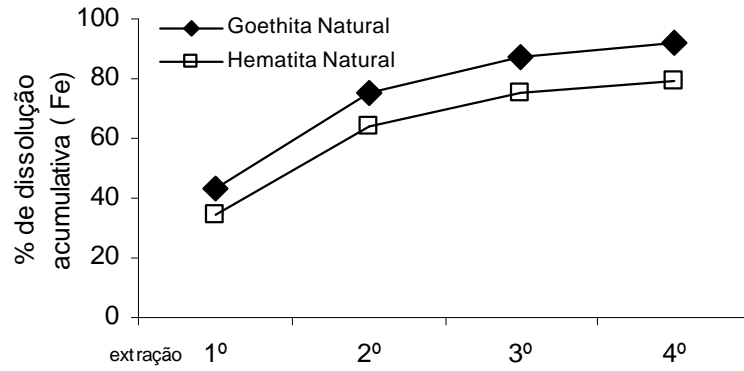


Figura 23. Resultados referentes às extrações subsequentes da mistura ditionito 0,2 mol/L/ citrato 0,0175 mol/L /EDTA 0,003 ml/L nos componentes-modelo gibbsita, hematita natural e goethita natural.

pelos óxidos de Fe poderia resultar em menores valores de extração de P e Al dos óxidos de Al. Obteve-se uma correlação entre os teores de P extraído e o Fe solubilizado de $0,948^{P<0,05}$ e $0,989^{P<0,05}$ para a goethita e hematita, respectivamente. A correlação entre o Al e o Fe extraído foi de $0,975^{P<0,05}$ e $0,986^{P<0,05}$, para goethita e hematita respectivamente.

Na avaliação da combinação de extratores em menor concentração com a mistura de ditionito 0,07 mol/L, citrato 0,006 mol/L e EDTA 0,0027 mol/L, o poder de dissolução foi bastante reduzido; desse modo, avaliou-se em quatro extrações o comportamento do Fe solubilizado e a extração do Al e do P (Figura 24). Nessas avaliações, foram utilizados também os óxidos de Fe sintéticos, com intuito de avaliar a influência das características dos óxidos naturais e óxidos sintéticos na extração. Nas menores concentrações dos extratores, no total das extrações, a solubilização chegou a 5 %, 7 %, 3 %, e 3,45 % para a goethita natural, hematita natural, goethita sintética e hematita sintética, respectivamente. Na extração do P, observou-se um decréscimo com subseqüentes extrações, totalizando aproximadamente 50% para goethita natural e 40% para a hematita natural e para os óxidos sintéticos, totalizou-se aproximadamente de 80 e 87 % o somatório das quatro extrações para goethita e hematita, respectivamente. Os óxidos sintéticos apresentaram uma maior recuperação do P adsorvido. Foi encontrada uma correlação de $-0,963^{P<0,02}$ entre os teores de Fe e P extraído na goethita natural, demonstrando que a extração de P não acompanhou a do Fe, sugerindo, talvez, que o Al possa estar influenciando na retenção do P em camadas mais externas. Já a hematita natural apresentou correlação de $0,984^{P<0,01}$ entre os teores de P e Al extraído. Os minerais sintéticos apresentaram correlações não significativas entre as variáveis do teor de Fe e P.

O processo difusivo está relacionado ao maior distúrbio na estrutura cristalina e maior difusão no mineral (Manning, 1968, citado por Barrow, 1983). Esses distúrbios podem estar relacionados à inclusão de Al nos cristais de óxidos de Fe (Norrish e Rosser, 1983 citado por Barrow, 1983). Após a extração com NaOH 0,1 mol/L, onde a capacidade desse extrator limita-se ao alcance somente do P adsorvido à superfície, o P encontrado após a solubilização dos minerais estaria relacionado ao processo de adsorção lenta (Torrent, 1992; Cabrera et al., 1981; Madri e Arambari, 1985). Segundo Cabrera et al. (1981), a incapacidade de extração do P por NaOH 0,1 mol/L contido em micro e mesoporos dos minerais, é decorrente da possibilidade de

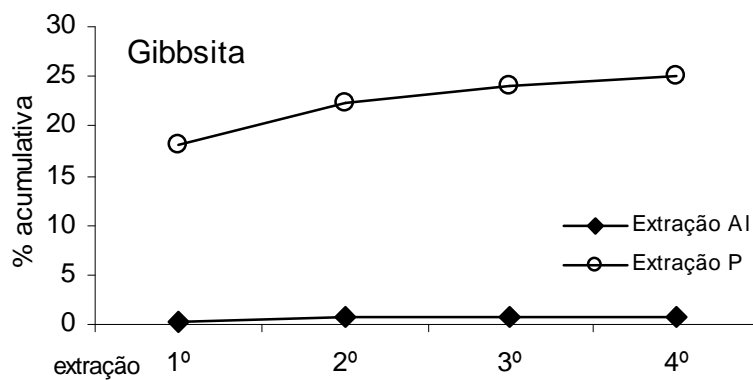
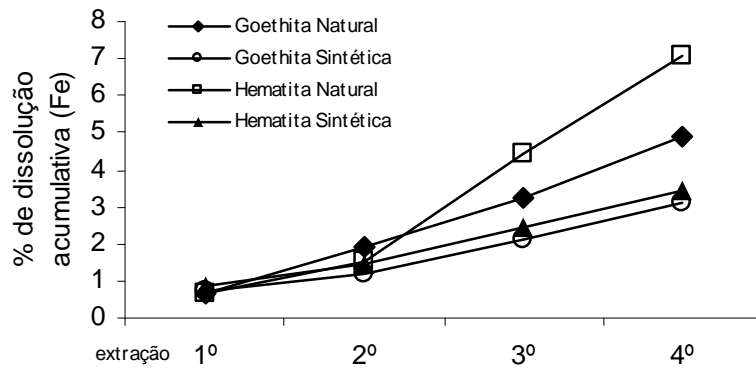
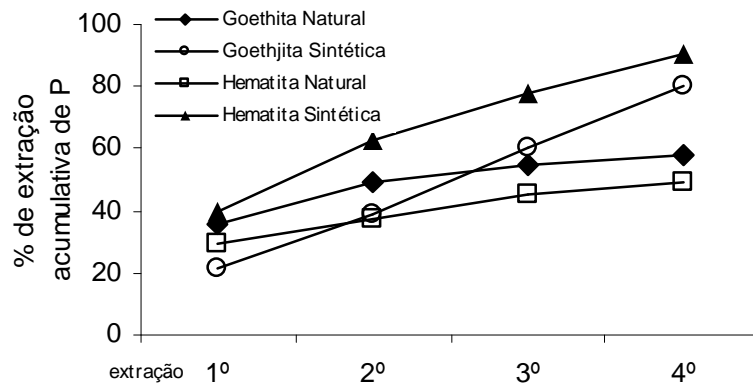
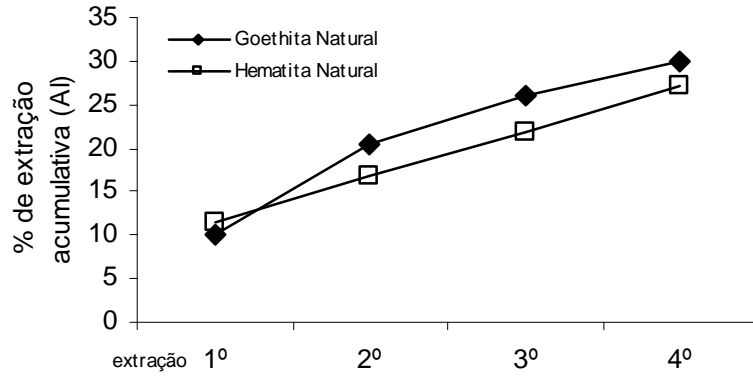
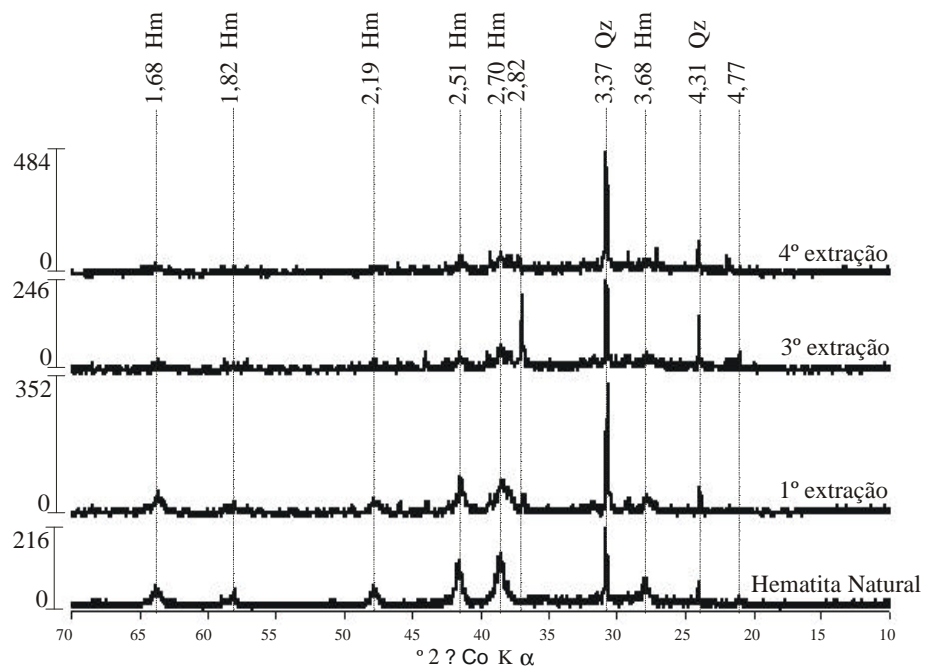
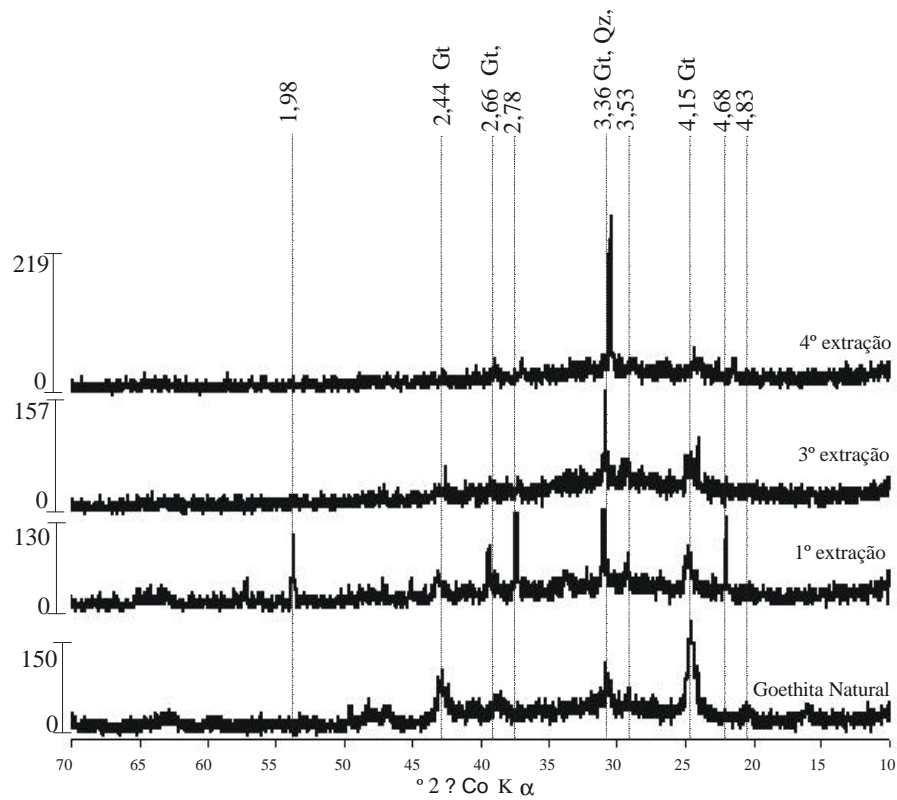


Figura 24. Resultados referentes às extrações subsequentes da mistura ditionito 0,07 mol/L/ citrato 0,006 mol/L /EDTA 0,0027 ml/L nos componentes-modelo gibbsita, hematita natural e sintética, e goethita natural e sintética.

a densidade de carga nos microporos ser mais positiva (ou menos negativa) que a média da densidade de carga correspondente ao pH da suspensão, e a dessorção de P ser fortemente impedida. Óxidos de Fe sintéticos e naturais diferem no processo de difusão lenta, visto que fatores como uma maior micro e meso porosidade (Torrent, 1992; Cabrera et al., 1981; Madri e Arambari, 1985), a influência da anormalidade nas estruturas causada pela substituição isomórfica de Al por Fe (Norrish e Taylor, 1961; Ainsworth, 1985) e conseqüentemente a superfície específica (Fontes e Weed, 1996; Torrent, 1990; Torrent, 1994; Colombo, 1993), favoreceriam um processo de adsorção lenta mais efetivo em óxidos naturais.

Foram avaliadas, por meio de difração de Raios-X, as alterações nos minerais nas extrações subseqüentes com o ditionito (Figuras 25 e 26). Pode-se observar que, para a mistura em maior concentração de ditionito, a intensidade dos picos referentes aos óxidos de Fe diminuiu com uma primeira extração e no final das quatro extrações quase a totalidade do mineral é solubilizado. Com a mistura em menor concentração de ditionito, o ataque foi muito menos pronunciado e a intensidade dos picos não foi consideravelmente modificada. Diante dos resultados, pode-se sugerir que as extrações com a mistura de ditionito e complexantes avaliadas puderam alcançar um compartimento de P ocluído de tal forma que a extração com NaOH 0,1 mol/L não pode alcançar, e que se diferenciaria do P ocluído avaliado pelo ataque total ao mineral.

Os extratores foram também avaliados quanto ao poder de dissolução nos óxidos de Fe amorfos, utilizando como componente-modelo a ferridrita. Pode-se observar que a ferridrita foi muito mais susceptível à solubilização, sendo que na mistura de menor concentração de ditionito a extração chegou a 44 % (uma extração), e na mistura com maior concentração de ditionito a solubilização chegou a 70 % (uma extração). Com relação às respostas alcançadas nas avaliações das concentrações selecionadas, as percentagens da primeira extração observada diferiram razoavelmente das respostas estimadas pelos modelos matemáticos ajustados. A falta de ajustamento dos modelos, em adição aos diferentes métodos utilizados na determinação do Fe pode ter sido a responsável por tal efeito. Apesar desse inconveniente, as misturas ternárias foram satisfatórias no direcionamento das melhores concentrações para solubilização do Fe, equilibrando de forma ótima as concentrações de redutores e complexantes, para finalidade de menor dissolução do mineral.



Gt = Goethita, Hm = Hematita, Mi = Micas, Qz = Quartzo, Ve = Vermiculita

Figura 25. Difratoogramas de Raios-X dos componentes-modelo de óxidos de Fe naturais, obtidos após extrações subsequentes com ditionito 0,2 mol/L/ citrato 0,0175 mol/L /EDTA 0,003 ml/L, com o espaçamento entre planos e intensidade de reflexão.

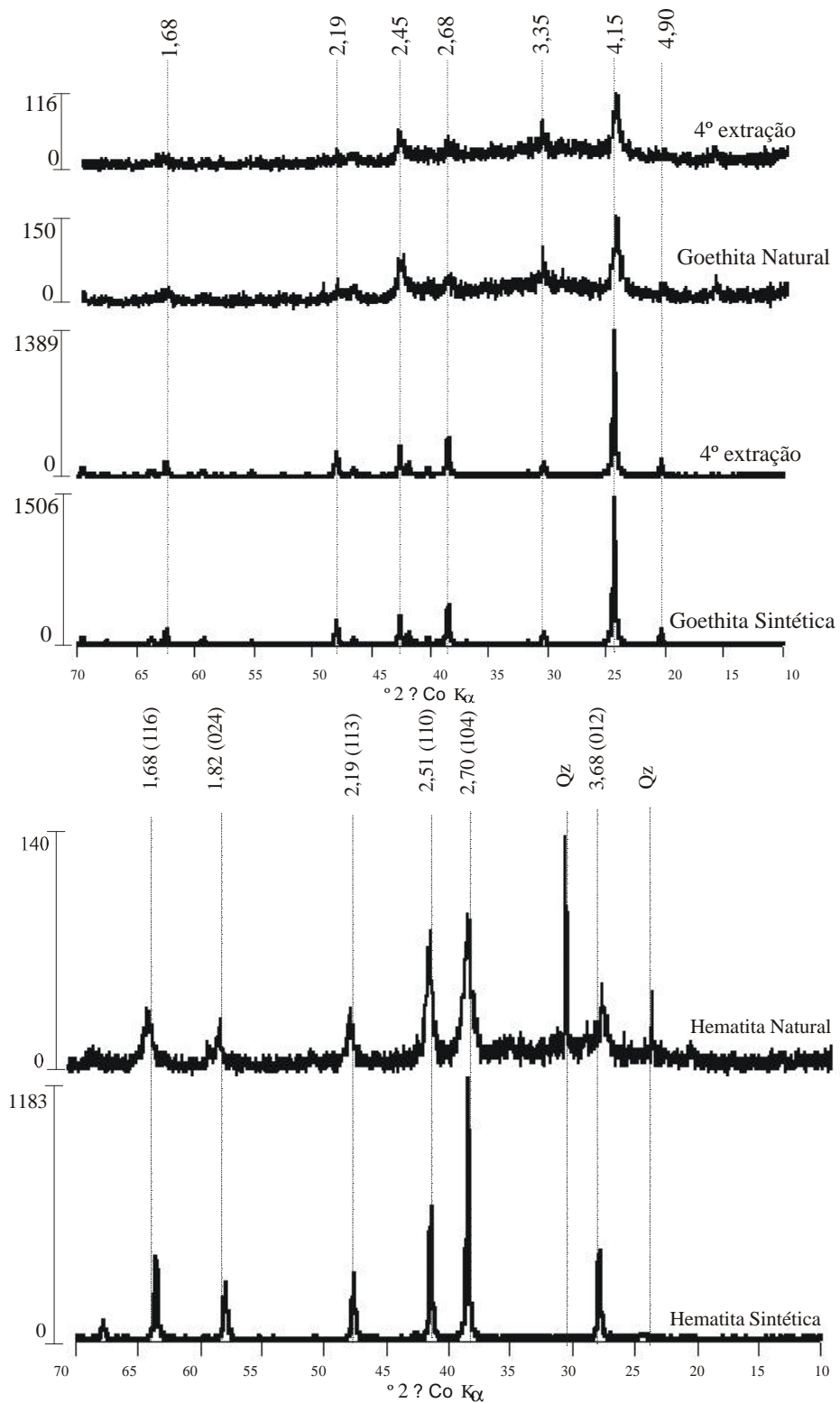


Figura 26. Difratoogramas de Raios-X dos componentes-modelo de óxidos de Fe naturais e sintéticos, obtidos após quatro extrações com 0,07 mol/L/ citrato 0,006 mol/L /EDTA 0,0027 ml/L, com o espaçamento entre planos e intensidade de reflexão.

Considerações finais:

Após a otimização dos extratores e avaliações posteriores de possíveis interferências em diferentes frações, propôs-se o seguinte método para 0,5 g de solo:

P fracamente adsorvido ou em solução – 25 mL de Cloreto de Amônio 1 mol/L com agitação à temperatura ambiente, por 1 h

P adsorvido à gibbsita - 3 extrações (5 extrações para solos mais gibbsíticos) com 25 mL de Oxalato de Sódio 0,054 mol/L / Malato de Sódio 0,09 mol/L / EDTA 0,25 mmol/L (solos com teores baixos de Ca^{2+} pode-se excluir o EDTA), com agitação à temperatura ambiente, por 30 min.

P adsorvido à óxidos de Fe – 2 extrações com 25 mL de NaOH 0,15 mol/L / EDTA 0,025 mol/L para solos com maiores teores de Ca^{2+} (em solos sem Ca^{2+} não há necessidade do EDTA e de 2 extrações), à temperatura ambiente, por 16 h.

P ocluso fracamente e/ou externamente em óxidos de Fe - 30 mL de Ditionito de Sódio 0,2 mol/L / Citrato de Sódio 0,0175 mol/L / EDTA 0,003 ml/L, à 50 °C, com agitação por 45 min.

P ocluso fortemente e/ou internamente em óxidos de Al ⁽²⁾ - 25 mL de NaOH 1 mol/L / NaF 0,05 mol/L / EDTA 0,025 mol/L, com agitação por 20 min a 80 °C;

P ocluso fortemente e/ou internamente em óxidos de Fe ⁽²⁾ – 25 mL de HCl 4,2 mol/L / Ácido Ascórbico 0,0375 mol/L / Citrato de Sódio 0,03 mol/L, com agitação por 30 min, a 70 °C.

O presente estudo consiste em uma modificação metodológica das frações do método de Chang e Jackson (1957). Isso não impede o uso das diferentes frações otimizadas em conjunto com outros métodos de fracionamento de P (Hedley et al., 1982; Tiessen e Moir, 1993; Camargo et al., 1999). Diversos objetivos podem ser alcançados utilizando-se as regiões das superfícies de respostas na extração do P. Diferentes intensidades de recuperação do P adsorvido em superfície podem ser obtidas na superfície de resposta do ensaio das misturas de NaOH / EDTA / Citrato de sódio (extratores não seletivos e de baixa dissolução dos minerais) ou na

² Extratores obtidos da otimização de Egreja Filho (2001) para metais pesados previamente testados para extração do P demonstrando mesmo desempenho na extração.

otimização do P-ocluído, diferentes graus de dissolução dos óxidos de Fe podem ser alcançados baseados nas superfícies de respostas.

Dos resultados alcançados, há a necessidade do refinamento dos extratores no solo e os resultados obtidos nas superfícies de resposta com os componentes-modelo devem ser utilizados com cautela visto a diversidade de características (mineralogia, superfície específica, substituição isomórfica) entre diferentes materiais influentes na extração. O P orgânico, não contemplado neste trabalho, pode ser um fator que contribua destoando com os resultados esperados. No ensaio da extração do P adsorvido aos óxidos de ferro, utilizando o NaOH, o P orgânico pode apresentar maior influência. Para os extratores do P-ocluído, poucas pesquisas, enfocando procedimentos de extração, existem para a verificação da ocorrência e da importância do efeito do revestimento tanto do Al quanto do Fe na labilidade do P em solos tropicais. Outro fator a ser observado com atenção seria a determinação do P por espectrofotometria pelo método do azul de molibdênio. A maioria dos resultados dos teores de P obtidos neste trabalho foram determinados pelo ICPOES e, quando comparados com os teores obtidos por espectrofotometria, apresentaram-se diferentes. Isso não impediu a utilização desses dados, uma vez que a diferença foi proporcionalmente menor para todos os pontos do matriz (Apêndice) na utilização do método espectrofotométrico.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo a otimização da composição dos extratores de diferentes frações do método de fracionamento de P de Chang e Jackson (1957) utilizando, para tanto, matrizes experimentais de misturas ternárias (fase líquida extratora), tendo como fase sólida para extração os componentes-modelo, representantes dos minerais gibbsita, goethita e hematita. Para isso, os componentes-modelo foram caracterizados química e mineralogicamente, confirmando suas composições, para que, em seguida, fossem incubados com P para máxima saturação dos sítios adsorptivos. Após o último procedimento, foram feitas extrações discretas nos componentes-modelo com misturas ternárias, de acordo com a matriz experimental, para otimização da extração do P adsorvido aos óxidos de Fe e Al para melhoria do desempenho da extração frente a problemas de interferência do Ca, processo de readsorção e baixa seletividade. Para o P-ocluído, foram avaliadas menores concentrações de ditionito e complexantes em misturas ternárias, objetivando a melhoria da exatidão e seletividade na extração dessa fração.

Pelos resultados alcançados, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- As misturas ternárias potencializaram a extração de P em diferentes frações para utilização em métodos de fracionamento, maximizando a extração e seletividade e minimizando processos de readsorção e precipitação.
- A utilização dos componentes-modelo naturais e sintéticos foi de extrema importância na avaliação da interação mineral-P e dos mecanismos das misturas ternárias para extração do P.
- Para otimização da extração do P adsorvido à gibbsita frente a processos de readsorção e interferência do Ca, misturas com maiores proporções de NH_4F e citrato e menores proporções de EDTA foram satisfatórias para extração do P.
- Para otimização da extração do P adsorvido aos óxidos de Fe frente à interferência do Ca, a mistura binária de hidróxido de sódio e EDTA mostrou-se imprescindível para a extração do P.

- Na otimização da extração do P adsorvido à gibbsita com relação à seletividade, menores teores de P extraídos por misturas contendo maior proporção de F foram observados nos óxidos de Fe sintéticos, enquanto para os óxidos naturais, a combinação binária de malato e oxalato apresentou menor extração do P e maior seletividade.

Dentro da fração do P-ocluso, pode-se constatar que:

- As misturas ternárias auxiliaram na obtenção de proporções ótimas de redutores e complexantes para menor ataque aos óxidos de ferro, gerando ainda menor ataque à gibbsita.
- Na avaliação das misturas otimizadas de ditionito e complexantes, pode-se alcançar uma dissolução gradual dos óxidos de Fe, permitindo avaliar ainda, a presença do P ocluído em regiões mais externas do mineral.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILERA, N.H.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.** 17:359-364. 1953.
- AINSWORTH, C.C.; SUMMER, M.E.; HURST, V.J. Effect of aluminium substitution in goethite on phosphate adsorption. I. Adsorption and isotopic exchange. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 49:1142-1149, 1985
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F. de; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. **B. Inf., Soc. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, 25:27-32, 2000.
- ALVES, M. **Atributos mineralógicos e eletroquímicos, adsorção e desorção de sulfato em solos paulistas**. ESALQ, Piracicaba. 2002. 169 p (Tese de Doutorado).
- AMARASIRIWARDENA, D.D.; BOWEN, L.H.; WEED, S.B. Characterization and quantification of aluminium-substituted hematite-goethite mixtures by X-ray diffraction and infrared and mossbauer spectroscopy. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 52:1179-1186, 1988.
- BARRÓN, V.; HERRUZO, M.; TORRENT, J. Phosphate adsorption by aluminous hematites of different shapes. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 52: 647-651, 1988.
- BARROS NETO, B; SCARMÍNIO, I.S. ; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1995. 299p.
- BARROW, N.J. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. **J. Soil Sci**, 34:733-750, 1983.

- BIGHAM, J.M.; GOLDEN, D.C.; BOWEN, L.H.; BUOL, S.W.; WEED, S.B. Iron oxides mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: I. Characterization of iron oxides in soil clay by mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction, and selected chemical techniques. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 42: 816-825, 1978.
- BORGGARD, O.K. Effect of surface area and mineralogy of iron oxides on the surface charge and anion adsorption properties. **J. Soil Sci.**, 34:230-232, 1983.
- BOWER, C.A.; HATCHER J.T. Adsorption of fluoride by soils and minerals. **Soil Sci.** 103:151-154, 1967.
- BOWMAN, R.A.; COLE, C.V. An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland. **Soil Sci.**, 125:95-101, 1978.
- BOWMAN, R.A.; RODRIGUEZ, J.B. ; SELF, J.R. Comparison of methods to estimate occluded and resistant soil phosphorus. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 62:338-342. 1998.
- BRAGA, J.M.; DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extrato de solo e material vegetal. **Rev. Ceres**, Viçosa, 21:73-85, 1974.
- BRUNS, R.E.; ANDRADE, J.C.; REIS, C.; NAKAI, D. Is statistical lack of fit a reliable criterion for chemical complexity? **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, 33:159-166. 1996.
- CABRERA, F.; DE ARAMBARRI, P.; MADRI, L. TOCCA, C.G. Desorption of phosphate from iron oxides in relation to equilibrium pH and porosity. **Geoderma**, 26:203-216, 1981.
- CAMARGO, F.A.O.; GIANELLO, C.; RHEINHEIMER, D.; KAMINSKI, J.; BISSANI, C.A. Fracionamento do N, P e S Orgânicos. p. 373-376. In: **Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais**. SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O. (eds.) Porto Alegre: Gênese, 1999. 508p.
- CARVALHO JR, I.A. **Influência dos atributos mineralógicos e da matéria orgânica na adsorção de fosfatos, agregação, cor e radiometria de Latossolos**

- do Estado de Minas Gerais.** Viçosa: UFV, 2000. 192p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- CHANG, S.C.; JACKSON, M.L. Fractionation of soil phosphorus. **Soil Science**, Baltimore, 84:133-144, 1957.
- COFFIN, D.E. A method for determination of free iron oxides in soils and clays. **Can. Journ. Soil Sci.**, 43: 9-17, 1963.
- COLOMBO, C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites. **Goch. Cosmo. Acta**, 58:1261-1269, 1994.
- CORNELL, J. A. Experiments with mixtures: designs, models and the analysis of mixtures data. 2a ed. Nova York; Wiley. 1990.
- DEAN, L.A. An attempted fractionation of soil phosphorus. **J.Agric.Sci.** 28:234-246. 1938.
- EGREJA FILHO, F.B. **Extração de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes-modelo e planejamento com misturas ternárias na otimização do método.** Universidade Federal de Viçosa, MG, 2000. 280 p.(Tese de Doutorado).
- EMBRAPA. **Manual de métodos de análise do solo.** 2º ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de solos, 1997. 212p
- FIFE, C.M. An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminium-bound soil phosphate:I-III. **Soil Sci.** 87:13-21. 87:83-88. 93:113-123. 1959a. 1959b. 1962
- FITZPRATICK, R.M.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite: an indicator of pedogenic and other weathering environments in South África. **Geoderma**, 27:335-347, 1982.
- FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian oxisols: I.Mineralogy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 55:1143-1149, 1991.

- 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.
- FONTES, M.P.F. **Iron oxide mineralogy in some brazilian oxisols**. Raleigh: State University, 1988. North Carolina State University, 1988. 175p. (Thesis Ph.D.) - North Carolina.
- GILKES; R.J.; HUGLES, J.C. Sodium fluoride pH of South-Western Australian soils as an indicator of P sorption. **Aust. J. Soil Res.**, 34:755-766, 1994.
- GUO, F.; YOST, R.S. Partitioning soil phosphorus into three discrete pools of differing availability. **Soil Science**, Baltimore, 163: 822-833, 1998.
- GUO, F.; YOST, R.S.; HUE, N.V.; EVENSEN, C.I.; SILVA, J.A. Changes in phosphorus fractions in soils under intensive plant growth. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 64:1681-1689. 2000.
- HEDLEY, M.J.; STEWART, J.W.B.; CHAUHAN, B.S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and laboratory incubation. **Soil. Sci Am. J.** 46:970-976. 1982.
- HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Anion adsorption by goethite and gibbsite I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. **J. Soil. Sci.** 23:180-192, 1972.
- HSU, P.H. Aluminium oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B., WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 331-378.
- IVANOFF, D.B.; REDDY, K.R.; ROBINSON, S. Chemical fractionation of organic phosphorus in selected Histosols. **Soil Science**. 163: 36-45. 1998.
- JONES, D.L.; BRASSINGTON, D.S. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. **Eur. J. Soil Sci** 49:447-455, 1998.

- JONES, D.L.; DARRAH, P.R.; KOCHIAN L.V. Critical evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rizosphere and its potential role in root iron uptake. **Plant Soil** 180:57-60. 1996.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, 30: 401-408, 1982.
- KER, J.C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil**. Viçosa, MG. UFV, 1995. 181p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: John Wiley & Sons, 1954. 716p.
- MADRI, L.; ARAMBARRI, P. Adsorption of phosphate by iron oxides in relation to the porosity. **J. Soil Sci.**, 36:523-532, 1985.
- MEHRA, O.P., JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate **Clays and clay miner.**, 7:317-327, 1960.
- MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B; SCHAEFER, C.E.G.R. Características dos óxidos de Fe e de Al de diferentes classes de solos. **Rev. Bras. C. Solo**, 25:19-323, 2001.
- MULJADI, D.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudbohemite. Part I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. **J. Soil Sci.**, 17:213-229, 1966.
- NAGARAJAH, S.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Competitive adsorption of phosphate with poligalacturonate an other organic anions on kaolinite and oxide surfaces. **Nature** (London), 228:83-84, 1970.

- NETTO, A.R. **Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros.** Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1996. 144p. (tese de mestrado).
- NORRISH, K.; TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **J. Soil Sci.**, 12:294-306, 1961.
- PARFFIT, R.L.; FARMER, V.C.; RUSSEL, J.D. Adsorption on hydrous oxides I. Oxalate and benzoate on goethite. **J. Soil Sci.** 28:29-39, 1977 a.
- PARFFIT, R.L.; RUSSEL, J.D.. Adsorption on hydrous oxides IV. Mechanism of adsorption of various ions on goethite. **J. Soil Sci.** 28:297-305, 1977 c.
- PARFFIT, R.L.; FRASER, A.R.; RUSSEL, J.D.; FARMER, V.C. Adsorption on hydrous oxides II. Oxalate and benzoate on gibbsite. **J. Soil Sci.** 28:40-47, 1977 b.
- PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Adv. Agron.**, 30:1-50, 1978.
- PERROT, K.W. Effects of exchangeable calcium on fractionation of inorganic and organic phosphorus. **Soil Sci. Plan. Anal.** 23:827-840, 1992.
- PERROT, K.W.; SMITH, B.F.L.; MITCHELL, B.D. Effect of pH on the reaction of sodium fluoride with hydrous oxides of silicon, aluminium and iron, and with poorly ordered aluminosilicates. **J. Soil Sci.**, 27:348-356, 1976.
- REIS, C; ANDRADE, J.C. Planejamento experimental para misturas usando cromatografia em papel. **Química Nova.** 19:313-319, 1996.
- RUEDA, E.H., BALLESTEROS, M.C., GRASSI, R. Dithionite as a dissolving reagent for goethite in the presence of EDTA and citrate. Application to soil analysis. **Clays Clay Miner.**, 40:575-585, 1992.
- SAEG 5.0. **Sistema de Análise Estatísticas e Genéticas.** Universidade Federal de Viçosa. UFV. 1993.(software)

- SAUNDERS, W.M. ; WILLIAMS, E.G. Observation on determination of total organic phosphorus. **J. Soil Sci** 6: 254-267. 1955.
- SCHEFFÉ, H. The simplex-centroid design for experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society, Series B.** 25:235-263. 1965
- SCHULZE, D.G **The indentification of iron oxides by differential x ray diffraction and influence of aluminium substitution on structure of goethite.** Weihenstephan: Lehrsthl fur Boddenkunde der Techischem universitat Munchen, 1982. 167p Tese (Ph.D.) Lehrsthl fur Boddenkunde der Techischem universitat Munchen.
- SCHWERTMANN, U. ; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. **Soil Sci.** 139:344-530, 1985.
- SCHWERTMANN, U. Some properties of soil and sintetic iron oxides. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A.; SCHWERTMANN, U., eds. **Iron in soils and clay minerals.** Dordrecht, Reidel, 1988, p.203-250.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. **Iron oxides in the laboratory - Preparation and characterization.** Weinheim: Verlagsgesellschaft, 1991. 137p.
- SCHWERTMANN, U.; LATHAM, M. Properties of iron oxides in some New Caledoniam Oxisols. **Geoderma**, 39:105-123, 1986.
- SCHWERTMANN, U; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M. The influence of aluminium on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substiued hematites. **Clays Clay Miner.** 27:105-112, 1979.
- SCHULZE, D.G.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides X. properties of Al substiuied goethites. **Clay Miner.**, 19:521-539, 1984.

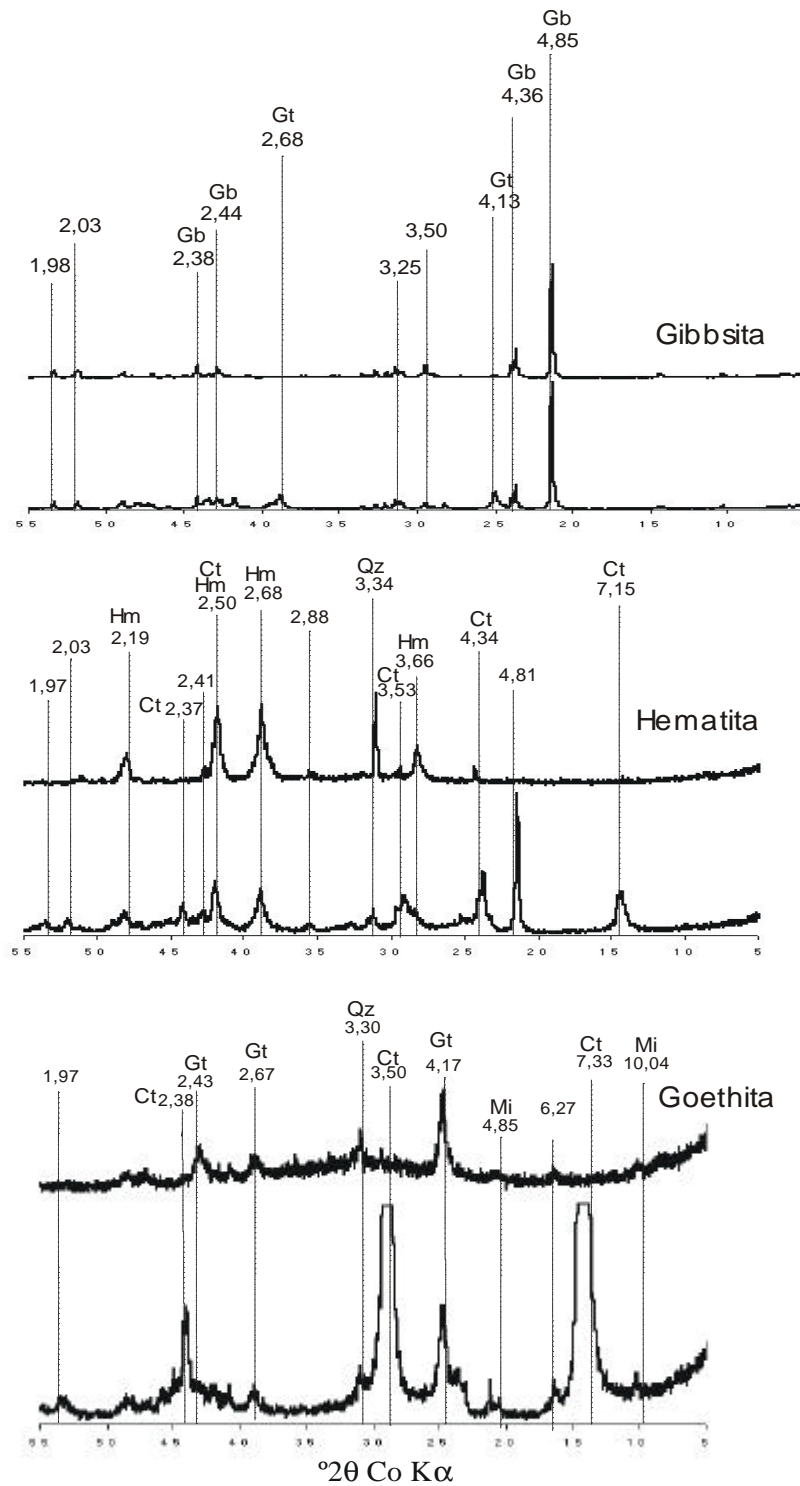
- SMITH, R.M.; MARTELL, A.E. ; MOTEKAITIS, R.J.,. **Critically selected stability constants of metal complexes, NIST standard reference database 46 version 5.0.** National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. 1998.
- SNEE, R.D. Experimenting with mixtures. **Chemtech**, November:702-710. 1979.
- TIESSEN, H. & MOIR, J.O. Characterization of available P by sequential extraction. In: CARTER, M.R. (ed.) Soil Sampling and Methods of Analysis. **Canadian Society of Soil Science**, Lewis Publishers. 1993. p. 75-86.
- TORRENT, J., SCHWERTMANN, U., BARRÓN, V. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. **Clay Miner.**, 22: 329- 337, 1987.
- TORRENT, J.; BARRÓN, V.; SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. **Soil Sci. Soc Am. J.** 54:1007-1012. 1990.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. Fast and slow phosphate sorption by goethites-rich natural materials. **Clays Clay Miner.**, 1:14-21, 1992.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. Phosphate sorption by natural hematites. **European J. Soil Sci.**, 45:45-51, 1994.
- TRASAR-CEPEDA, M.C.; GIL-SOTRES, F.; GUITIAN-OJEA, F. Characterization of phosphorus in soils of Galicia: Comparison of the methods of Chang and Jackson and Hedley. **Anal.Edafol. Agrobiol.** 46: 1361-1373. 1987.
- VIOLANTE, A.; COLOMBO,C.; BUONDONNO, A. Competitive adsorption of phosphate and oxalate by aluminium hydroxide. **Soil Sci. Soc Am. J.** 55:65-70, 1991.
- VIOLANTE, A.; PIGNA, M.; RICCIARDELLA, M. Adsorption of phosphate and sulphate in metal oxides on variable charge soils as affected by organic acids. In: 17th WCSS, THAILAND, 2002. **Proceeding...** Thailand, 2002. p 14-21.

WILLIANS, J.D.H.; SYERS, J.K.; HARRIS, R.F.; ARMSTRONG, D.E.
Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments. **Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.** 35:250-255.1971.

WILLIANS, J.D.H.; SYERS, J.K.; WALKER, T.W. Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's procedure. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.** 31:736-739. 1967.

WILLIANS, R. The solubility of soil phosphorus and other phosphorus compounds in sodium hydroxide solution. **J. Agri. Sci.** 27: 260-270. 1937.

APÉNDICE



Gb = gibbsita, Gt = goethita, Hm = hematita, Qz = quartzo, Ct = caulinita, Mi = micas.

Figura 1A. Resultado da difração de Raios-X antes (difratograma inferior) e após (difratograma superior) tratamentos para obtenção dos componentes-modelo gibbsita natural (bauxita Alcan), goethita natural e hematita natural.

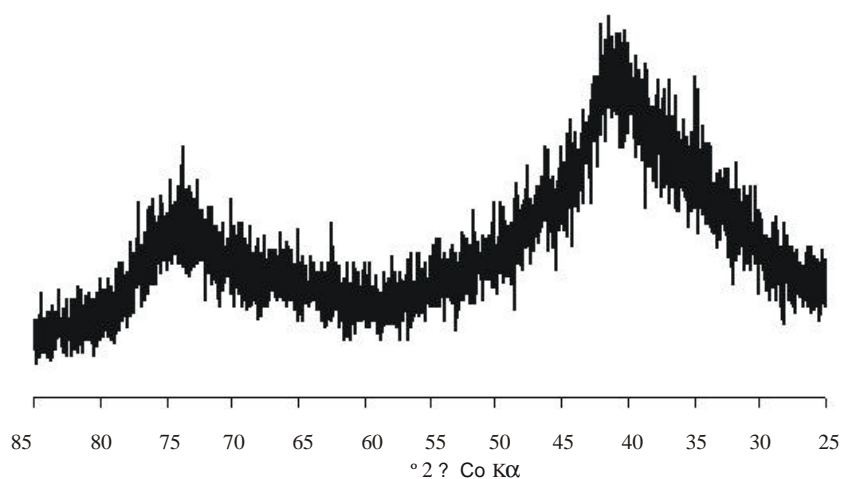
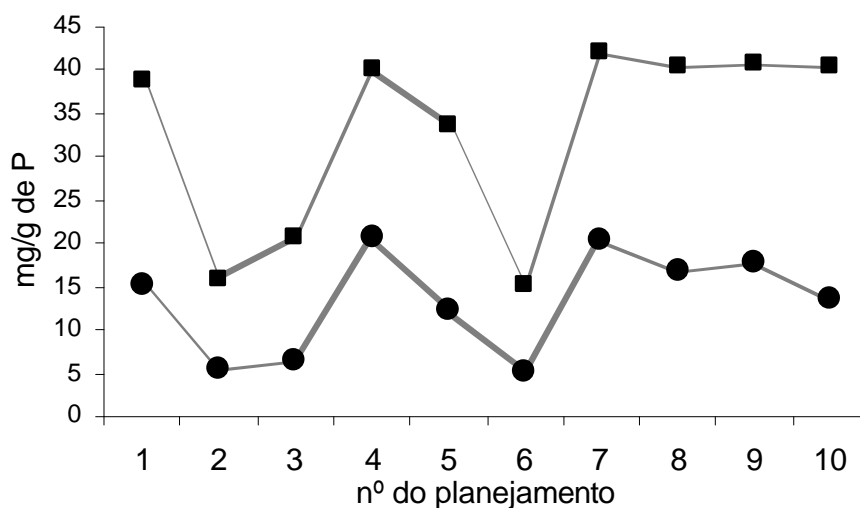


Figura 2 A. Difração de Raios-X da ferridrita sintética (ferridrita 2 linhas) utilizada como componente-modelo de Fe amorfo.



† P determinado por ICPOES (emissão da linha em 214,906 nm)

? P determinado por espectrofotometria pelo método do azul de molibdênio utilizando o ácido ascórbico como redutor modificado por Braga & Defellipo (1974).

Figura 3 A. Resultados da extração de P nos pontos do planejamento experimental para otimização do P ligado a Al, obtidos por diferentes métodos de determinação do P.

Esquema 1A. Cálculo comparativo entre o Citrato e o EDTA quanto à capacidade complexante do Ca^{2+} .

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,0005 \text{ mol/L}$$

em pH 8,5, a constante de formação condicional seria $Kf'_{\text{Ca-EDTA}} = 8,5 \times 10^8$ e $Kf'_{\text{Ca-Citrato}} = 7,04 \times 10^4$



Para o EDTA:

$$8,5 \times 10^8 = \frac{[\text{Ca EDTA}^{2-}]}{5 \times 10^{-4} \cdot [\text{EDTA}^{4-}]}$$

$$[\text{Ca EDTA}^{2-}] = 8,5 \times 10^8 \cdot 5 \times 10^{-4} \cdot [\text{EDTA}^{4-}]$$

Para o Citrato:

$$7,04 \times 10^4 = \frac{[\text{Ca Citrato}^-]}{5 \times 10^{-4} \cdot [\text{Citrato}^{3-}]}$$

$$[\text{Ca Citrato}^-] = 7,04 \times 10^4 \cdot 5 \times 10^{-4} \cdot [\text{Citrato}^{3-}]$$

Considerando-se a mesma concentração do produto final de Ca^{2+} complexado, temos:

$$7,04 \times 10^4 \cdot 5 \times 10^{-4} \cdot [\text{Citrato}^{3-}] = 8,5 \times 10^8 \cdot 5 \times 10^{-4} \cdot [\text{EDTA}^{4-}]$$

$$[\text{Citrato}^{3-}] = \frac{8,5 \times 10^8 \cdot 5 \times 10^{-4} \cdot [\text{EDTA}^{4-}]}{7,04 \times 10^4 \cdot 5 \times 10^{-4}}$$

$$[\text{Citrato}^{3-}] = 12074 \cdot [\text{EDTA}^{4-}]$$

Conclusão: A concentração de EDTA deve ser 12074 vezes menor para equivaler à concentração de Citrato considerando uma mesma concentração final de Ca^{2+} complexado.

Quadro 1A. Equações ajustadas entre as percentagens de extração de P pelo fluoreto em diferentes valores de pH

Mineral	Equação ajustada ⁽³⁾	F	R ²
Goethita natural	$y = -2,3576x^2 + 31,892x - 30,095$	83,90*	0,88
Hematita natural	$y = -1,474x^2 + 23,79x - 38,912$	93,80*	0,89
Goethita sintética	$y = -0,128x + 1,6196$	239,91*	0,97
Hematita sintética	$y = -0,1037x^2 + 1,0725x - 1,4559$	689,54*	0,99

(3) y = % de extração de P; x = pH médio da solução

Quadro 2A. Equações ajustadas a diferentes percentagens de extração de P pelo fluoreto pelas diferentes concentrações dos ânions orgânicos utilizados

Ensaio	Mineral	Equação ajustada ⁽¹⁾	F	R ²
Malato pH 4	Gibbsita	$y = -3440,7x^2 + 467,42x + 12,357$	39.412*	1.00
	Goethita	$y = -1456,7x^2 + 356,63x + 5,5083$	15.355*	1.00
	Hematita	$y = -2668,7x^2 + 357,61x + 5,2671$	17.861*	0.93
Malato pH 6	Gibbsita	$y = -1048,3x^2 + 132,92x + 6,6483$	7.377**	0.83
	Goethita	$y = 27,103x + 4,6404$	63.892*	0.95
	Hematita	$y = 30,606x + 2,1057$	14.935*	0.74
Oxalato pH 4	Gibbsita	$y = -19715x^2 + 2390,4x + 3,4994$	135.989*	1.00
	Goethita	$y = -11578x^2 + 1585,5x + 3,143$	26.221*	1.00
	Hematita	$y = 584,75x + 7,8714$	1530.375*	0.92
Oxalato pH 6	Gibbsita	$y = -1582,1x^2 + 269,5x + 7,1664$	6.477**	0.99
	Goethita	$y = 53,91x + 5,7973$	167.405*	0.93
	Hematita	$y = 8,5066x + 4,6075$	1.607 ^{ns}	0.74

(1) y = % de extração de P; x = concentração em mol/L dos ânions orgânicos

Quadro 3A. Equações ajustadas a diferentes percentagens de dissolução dos minerais pelas diferentes concentrações dos ânions orgânicos utilizados

Ensaio	Mineral	Equação ajustada ⁽²⁾	F	R ²	
Malato (Fe)	pH 4	Hematita	$y = 1,126x - 0,0039$	58,7*	0,89
		Goetita	$y = 0,4538x - 0,0043$	20,3*	0,64
Oxalato (Fe)	pH 4	Hematita	$y = 1,601x - 0,0213$	4,5**	0,84
		Goethita	$y = 2,9966x - 0,0146$	1195,1*	0,99
Malato (Al)	pH 4	Gibbssita	$y = -1199,2x^2 + 172,15x + 0,0479$	59,2*	0,99
	pH 7	Gibbssita	$Y = 3,5041x + 0,0287$	279,6*	0,79
Oxalato (Al)	pH 4	Gibbssita	$Y = 133,41x + 0,8702$	1575,5*	0,92
	pH 7	Gibbssita	$y = 16,414x - 0,0923$	5054,0*	0,95

(2) y = % de dissolução dos minerais; x = concentração em mol/L dos ânions orgânicos

Quadro 4A. Percentagem de distribuição das diferentes formas de fluoreto em solução em relação à concentração total adicionada ao sistema em diferentes valores de pH, para $[F^-] = 0,5 \text{ mol/L}$; $[NH_4^+] = 0,5 \text{ mol/L}$; $[Al^{3+}] = 0,13 \text{ mol/L}$; $[PO_4^{3-}] = 4 \text{ mg/L}$; e força iônica de $0,5 \text{ mol/L}$. Valores simulados no MINTEQA2

pH	F^{-1}	AlF^{+2}	AlF_2^{+}	$AlF_3 \text{ (aq)}$	AlF_4^{-}
	-----% da concentração total do componente-----				
5	0,000	10,182	71,709	17,714	0,395
5,5	0,026	1,430	44,714	49,049	4,781
6	0,089	0,155	16,591	62,344	20,821
6,5	0,259	0,014	4,430	48,365	46,932
7	0,680	0,000	0,966	27,714	70,640
7,5	1,687	0,000	0,188	13,395	84,730
8	4,062	0,000	0,034	5,910	89,994
8,5	9,577	0,000	0,000	2,456	87,967
9	21,974	0,000	0,000	0,937	77,089
9,5	47,311	0,000	0,000	0,295	52,394
10	83,712	0,000	0,000	0,052	16,236

Quadro 5A. Percentagem de distribuição das diferentes formas de fluoreto em solução em relação a concentração total adicionada ao sistema em diferentes valores de pH, para $[F^-] = 0,5 \text{ mol/L}$; $[NH_4^+] = 0,5 \text{ mol/L}$; $[Fe^{3+}] = 0,13 \text{ mol/L}$; $[PO_4^{3-}] = 4 \text{ mg/L}$; e força iônica de $0,5 \text{ mol/L}$. Valores simulados no MINTEQA2

pH	F^{-1}	$HF \text{ (aq)}$	HF_2^{-}	FeF_2^{+}	$FeF_3 \text{ (aq)}$
	-----% da concentração total do componente-----				
5	31,230	0,309	0,431	0,549	67,481
5,5	72,383	0,226	0,732	0,093	26,566
6	97,430	0,096	0,419	0,000	2,055
6,5	99,760	0,031	0,139	0,000	0,070
7	99,944	0,000	0,054	0,000	0,002
7,5	99,983	0,000	0,017	0,000	0,000
8	99,986	0,000	0,014	0,000	0,000
8,5	99,998	0,000	0,002	0,000	0,000
9	99,999	0,000	0,001	0,000	0,000
9,5	100,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	100,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Quadro 6A. Teste F para escolha de modelos do matriz de extração do P ligado a Al com misturas ternárias de NH₄F/Citrato de sódio/EDTA e P ligado a Fe com misturas ternária de NaOH/Citrato de sódio/EDTA

Ensaio	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F ⁽¹⁾ _{ESC.} MODELO	R ²
Gibbsita Maior eficiência	Linear	4,30 [*]	63,00 ^{**}	-----	0,74
	Quadrático	21,25 ^{**}	23,00 ^{**}	24,90 ^{**}	0,87
	Cúbico especial	22,90 ^{**}	22,40 ^{**}	6,01 ^{**}	0,85
Gibbsita menor eficiência	Linear	6,14 [*]	180,94 ^{**}	-----	0,31
	Quadrático	14,95 ^{**}	108,71 ^{**}	10,06 ^{**}	0,75
	Cúbico especial	27,21 ^{**}	70,37 ^{**}	5,33 [*]	0,87
Goethita Maior eficiência	Linear	38,54 ^{**}	172,56 ^{**}	-----	0,74
	Quadrático	14,06 ^{**}	296,09 ^{**}	0,157 ^{n.s.}	0,74
	Cúbico especial	16,24 ^{**}	294,61 ^{**}	7,64 ^{**}	0,81
Goethita Menor eficiência	Linear	0,70 ^{n.s.}	310,33 ^{**}	-----	0,04
	Quadrático	9,91 ^{**}	183,17 ^{**}	15,30 ^{**}	0,67
	Cúbico especial	11,12 ^{**}	190,00 ^{**}	6,27 [*]	0,75

(1) $F = [(SQR_{linear} - SQR_{quadrático})/d]/MQR_{quadrático}$, usado na escolha entre o modelo linear e quadrático; e $F = [(SQR_{quadrático} - SQR_{cúbico})/d]/MQR_{cúbico}$, usado na escolha entre o modelo quadrático e cúbico, em que d é a diferença no número de parâmetros dos dois modelos.

** Significativa a 1% pelo teste F

* Significativo a 5% pelo teste F

n.s. não significativo pelo teste F

Quadro 7A. Teste F para escolha de modelos do ensaio de extração do P ligado a Al com misturas ternárias de NH₄F/Malato/Oxalato

Componente Modelo	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F ⁽¹⁾ _{ESC. MODELO}	R ²
Gibbsita	Linear	9,13 ^{**}	190,87 ^{**}	-----	0,51
	Quadrático	15,26 ^{**}	105,94 ^{**}	9,81 ^{**}	0,84
	Cúbico especial	15,44 ^{**}	117,31 ^{**}	2,58 ^{n.s.}	0,87
Goethita natural	Linear	9,20 [*]	45,78 ^{**}	-----	0,51
	Quadrático	24,97 ^{**}	14,84 ^{**}	17,56 ^{**}	0,89
	Cúbico especial	26,64 ^{**}	13,91 ^{**}	4,42 ^{n.s.}	0,92
Goethita Sintética	Linear	26,41 ^{**}	17,01 ^{**}	-----	0,75
	Quadrático	47,47 ^{**}	4,88 [*]	15,73 ^{**}	0,94
	Cúbico especial	40,85 ^{**}	5,56 [*]	0,26 ^{n.s.}	0,95
Hematita natural	Linear	10,24 ^{**}	212,39 ^{**}	-----	0,54
	Quadrático	21,77 ^{**}	91,52 ^{**}	13,09 ^{**}	0,88
	Cúbico especial	22,27 ^{**}	94,22 ^{**}	3,70 ^{n.s.}	0,91
Hematita sintética	Linear	5,87 [*]	46,82 ^{**}	-----	0,40
	Quadrático	12,22 ^{**}	24,12 ^{**}	10,13 ^{**}	0,81
	Cúbico especial	15,81 ^{**}	19,60 ^{**}	7,11 [*]	0,87

(2) $F = [(SQR_{linear} - SQR_{quadrático})/d]/MQR_{quadrático}$, usado na escolha entre o modelo linear e quadrático; e $F = [(SQR_{quadrático} - SQR_{cúbico})/d]/MQR_{cúbico}$, usado na escolha entre o modelo quadrático e cúbico, em que d é a diferença no número de parâmetros dos dois modelos.

** Significativa a 1% pelo teste F

* Significativo a 5% pelo teste F

n.s. não significativo pelo teste F

Quadro 8A. Teste F para escolha de modelos do ensaio de extração do P ligado a Al com misturas ternárias de NH₄F/Malato/Oxalato relacionado ao fator seletividade

Ensaio	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F ⁽¹⁾ _{ESC.} MODELO	R ²
Gib/Goe _{nat}	Linear	3,28 ^{n.s.}	4,77 ^{n.s.}	-----	0,27
	Quadrático	7,18 ^{**}	1,72 ^{n.s.}	7,33 ^{**}	0,71
	Cúbico especial	9,74 ^{**}	0,31 ^{n.s.}	7,04 ^{**}	0,82
Gib/Hem _{nat}	Linear	5,62 [*]	8,12 ^{**}	-----	0,39
	Quadrático	6,65 [*]	5,72 [*]	4,81 ^{**}	0,70
	Cúbico especial	9,00 ^{**}	3,84 [*]	6,85 ^{n.s.}	0,81
Gib/Goe _{sint}	Linear	6,68 ^{**}	141,07 ^{**}	-----	0,44
	Quadrático	8,15 ^{**}	11,38 ^{**}	4,55 [*]	0,74
	Cúbico especial	9,01 ^{**}	11,84 ^{**}	4,14 ^{n.s.}	0,80
Gib/Hem _{sint}	Linear	7,18 ^{**}	79,81 ^{**}	-----	0,47
	Quadrático	3,85 ^{**}	107,90 ^{**}	1,34 ^{n.s.}	0,57
	Cúbico especial	4,58	108,98 ^{**}	4,03 ^{n.s.}	0,67

(3) $F = [(SQR_{linear} - SQR_{quadrático})/d]/MQR_{quadrático}$, usado na escolha entre o modelo linear e quadrático; e $F = [(SQR_{quadrático} - SQR_{cúbico})/d]/MQR_{cúbico}$, usado na escolha entre o modelo quadrático e cúbico, em que d é a diferença no número de parâmetros dos dois modelos.

** Significativo a 1% pelo teste F

* Significativo a 5% pelo teste F

n.s. não significativo pelo teste F

Quadro 9A. Teste F para escolha de modelos do ensaio de extração do P-ocluso com misturas ternárias de Ditionito de sódio/Citrato de sódio/EDTA em maior concentração

Componente Modelo	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F _{ESC.} ⁽¹⁾ MODELO	R ²
Gibbsita (Al)	Linear	49,75 ^{**}	2,12 ^{n.s.}	-----	0,85
	Quadrático	28,56 ^{**}	1,30 ^{n.s.}	2,96 ^{n.s.}	0,91
	Cúbico especial	22,25 ^{**}	1,70 ^{n.s.}	0,07 ^{n.s.}	0,91
Goethita (Fe)	Linear	8,73 ^{**}	30,10 ^{**}	-----	0,50
	Quadrático	17,45 ^{**}	12,97 ^{**}	11,97 ^{**}	0,86
	Cúbico especial	22,87 ^{**}	9,57 ^{**}	7,70 ^{n.s.}	0,91
Hematita (Fe)	Linear	4,67 ^{**}	47,81 ^{**}	-----	0,35
	Quadrático	19,83 ^{**}	14,03 ^{**}	19,67 ^{**}	0,87
	Cúbico especial	19,02 ^{**}	14,87 ^{**}	2,72 ^{n.s.}	0,89

(4) $F = [(SQR_{linear} - SQR_{quadrático})/d]/MQR_{quadrático}$, usado na escolha entre o modelo linear e quadrático; e $F = [(SQR_{quadrático} - SQR_{cúbico})/d]/MQR_{cúbico}$, usado na escolha entre o modelo quadrático e cúbico, em que d é a diferença no número de parâmetros dos dois modelos.

** Significativa a 1% pelo teste F

* Significativo a 5% pelo teste F

n.s. não significativo pelo teste F

Quadro 10A. Teste F para escolha de modelos do ensaio de extração do P-ocluso com misturas ternárias de Ditionito de sódio/Citrato de sódio/EDTA em menor concentração

Componente Modelo	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F ⁽¹⁾ _{ESC. MODELO}	R ²
Goethita natural	Linear	83,08 ^{**}	3,45 [*]	-----	0,86
	Quadrático	37,60 ^{**}	3,94 [*]	1,87 ^{n.s.}	0,88
	Cúbico especial	51,49 ^{**}	0,632 ^{**}	14,57 ^{**}	0,93
Goethita sintética	Linear	13,56 ^{**}	38,60 ^{**}	-----	0,49
	Quadrático	17,48 ^{**}	25,9 ^{**}	10,73 ^{**}	0,78
	Cúbico especial	15,58 ^{**}	31,20 ^{**}	2,09 ^{n.s.}	0,80
Hematita natural	Linear	112,94 ^{**}	2,79 [*]	-----	0,89
	Quadrático	42,93 ^{**}	4,12 ^{**}	0,67 ^{n.s.}	0,90
	Cúbico especial	40,93 ^{**}	3,91 ^{**}	3,45 ^{n.s.}	0,91
Hematita sintética	Linear	20,76 ^{**}	34,43 ^{**}	-----	0,60
	Quadrático	21,71 ^{**}	24,98 ^{**}	9,41 ^{**}	0,80
	Cúbico especial	18,53 ^{**}	31,17 ^{**}	1,29 ^{n.s.}	0,81

(5) $F = [(SQR_{linear} - SQR_{quadrático})/d]/MQR_{quadrático}$, usado na escolha entre o modelo linear e quadrático; e $F = [(SQR_{quadrático} - SQR_{cúbico})/d]/MQR_{cúbico}$, usado na escolha entre o modelo quadrático e cúbico, em que d é a diferença no número de parâmetros dos dois modelos.

** Significativa a 1% pelo teste F

* Significativo a 5% pelo teste F

n.s. não significativo pelo teste F