Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Efeito do tempo de contato sobre a sorção de fósforo e sua extração por Mehlich I em minerais típicos da fração argila de Latossolos

Nathália Cristina Marchiori Pereira

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba 2022 Nathália Cristina Marchiori Pereira Engenheira Agrônoma

Efeito do tempo de contato sobre a sorção de fósforo e sua extração por Mehlich I em minerais típicos da fração argila de Latossolos versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

> Orientador: Prof. Dr. MARCELO EDUARDO ALVES

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba 2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Pereira, Nathália Cristina Marchiori

Efeito do tempo de contato sobre a sorção de fósforo e sua extração por Mehlich I em minerais típicos da fração argila de Latossolos / Nathália Cristina Marchiori Pereira. - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2022.

56 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1 Caulinita 2. Difusão intrapartícula 3. Fósforo 4. Hematita 5. Gibbsita 6. Goethita 7. Sorção I. Título

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Andréia Marchiori e Wilson José Pereira, e à minha família, pelo apoio incondicional que sempre me deram durante meus estudos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade desta existência, e por ter me iluminado e sustentado durante todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, Andréia Marchiori e Wilson José Pereira, por todo o amor que sempre me deram, por sempre terem me mostrado a importância da educação, e por nunca medirem esforços para que eu realizasse meus sonhos.

À Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", pela oportunidade de concluir mais uma etapa da minha vida profissional.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelas bolsas de estudo que me concederam suporte financeiro durante o programa de mestrado.

Ao meu orientador, prof. Dr. Marcelo Eduardo Alves, por ter me acolhido tão bem, pela amizade sincera, por tudo que me ensinou como pessoa e profissional ímpares que é, pelos conselhos, conversas, dedicação, paciência, e, sobretudo, pela confiança depositada em mim.

Aos professores do programa de pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, por todos os ensinamentos que contribuíram na minha formação acadêmica.

Aos funcionários da pós-graduação e demais servidores, por toda parceria e auxílio durante esse período.

Aos pesquisadores, Dr. Flávio César Vicentin, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas, São Paulo, Dra. Maksuda Khatun, do Centre for Oil Sands Sustainability (COSS), Edmonton, Canadá, e Dra. Kátia Luciene Maltoni, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP), de Ilha Solteira, São Paulo, pela disponibilidade e auxílio nas análises requeridas nesta pesquisa.

Ao meu colega de laboratório, Thiago Altenfelder Santos, pelas conversas, cooperação e boa vontade em sempre me ajudar.

À Marcia Rocha Carvalho e Mariane Jeronimo Forte, as grandes amigas que ganhei em Piracicaba. Minha eterna gratidão por todos os momentos que compartilhamos.

Aos meus amigos, Emariane Satin Mortinho e Fernando de Souza Buzo, que mesmo longe fisicamente, sempre se fizeram presentes em minha vida. Mais que amigos, são parte da minha família.

E a todos que, de certa forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

"Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito, nos aproxima."

(Louis Pasteur)

SUMÁRIO

| RESUMO | 8 |
|--|---------|
| ABSTRACT | 9 |
| 1. INTRODUÇÃO | 11 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| 2.1 Protagonismo do fósforo como nutriente de plantas | 13 |
| 2.2 Reservas mundiais de fósforo | 13 |
| 2.3 Sequestro do fósforo: explorando os porquês da baixa eficiência da adu | ıbação |
| fosfatada em solos tropicais | 15 |
| 3. MATERIAL E MÉTODOS | 19 |
| 3.1 Minerais | 19 |
| 3.1.1 Obtenção e preparo das amostras | 19 |
| 3.1.2 Caraterização das amostras | 20 |
| 3.2 Isotermas de sorção de fósforo | 20 |
| 3.2.1 Condicionamento dos minerais | 20 |
| 3.2.2 Obtenção das isotermas | 21 |
| 3.2.2.1 Soluções utilizadas | 21 |
| 3.2.2.2 Equilíbrio das suspensões e ajustes de equações de sorção | 21 |
| 3.3 Sorção e extração de fósforo após diferentes tempos de contato | sólido- |
| solução | 22 |
| 3.3.1 Sorção de fósforo | 22 |
| 3.3.2 Extração do fósforo sorvido | 23 |
| 3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) | 24 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 27 |
| 4.1 Minerais | 27 |
| 4.2 Isotermas de sorção de fósforo | 29 |
| 4.3 Efeito do tempo de contato sólido-solução sobre a sorção de fósforo | 32 |
| 4.4 Efeito do tempo de contato sólido-solução sobre a extração de fósforo | 37 |
| 4.4.1 Caulinita | 40 |
| 4.4.2 Gibbsita | 41 |
| 4.4.3 Hematita | 44 |
| 4.4.4 Goethita | 45 |

| 5. CONCLUSÕES | 49 |
|---------------|----|
| REFERÊNCIAS | 50 |

RESUMO

Efeito do tempo de contato sobre a sorção de fósforo e sua extração por Mehlich I em minerais típicos da fração argila de Latossolos

A sorção de fósforo ocorrente nos solos tropicais concorre para a diminuição da eficiência agronômica dos fertilizantes fosfatados que, por sua vez, são produzidos a partir de matérias-primas cujas reservas mundiais tendem à completa exaustão. Desse modo, o aumento do conhecimento relativo aos mecanismos de imobilização de fósforo no solo pode contribuir para a minimização desse fenômeno e assim para a maior longevidade das fontes de fósforo. No presente trabalho objetivou-se avaliar, sob condição de acidez, o efeito do tempo de contato do fósforo com a caulinita, a gibbsita, a hematita e a goethita, principais componentes da fração argila dos Latossolos, sobre a recalcitrância do fósforo sorvido à extração com a solução Mehlich I que, por sua vez, é largamente utilizada nos laboratórios brasileiros de avaliação da fertilidade do solo para a determinação do teor fitodisponível de fósforo. Em paralelo, investigou-se a eventual ocorrência de difusão intrapartícula como mecanismo envolvido com a imobilização de fósforo nos minerais supracitados. Os resultados indicaram que a sorção de fósforo ocorreu lentamente na caulinita e muito rapidamente na goethita. O fósforo retido à caulinita foi praticamente todo extraído com a solução Mehlich I mesmo após 912 horas de sorção; por outro lado, a goethita se mostrou como principal mineral responsável pela formação do fósforo não-lábil. O aumento do tempo de contato de 3 para 912 horas diminuiu as frações de fósforo sorvido à gibbsita e à hematita passíveis de extração com a solução Mehlich I. A hematita contribuiu mais para a formação de fósforo não-lábil que a gibbsita. A sondagem espectroscópica dos primeiros 25 nanômetros a partir das superfícies das amostras de gibbsita, de hematita e de goethita após a extração com solução Mehlich I indicou que a difusão intrapartícula, se ocorrente, não foi o único mecanismo responsável pelas frações de fósforo sorvido não extraíveis com solução Mehlich I determinadas nagueles minerais.

Palavras-chave: Caulinita, Difusão Intrapartícula, Fósforo, Hematita, Gibbsita, Goethita

ABSTRACT

Residence time effect on phosphorus sorption and extraction by Mehlich I in typical Oxisol clay-sized minerals

Phosphorus sorption in tropical soils decreases the agronomic efficiency of phosphate fertilizers which, in turn, are produced from raw materials whose world reserves tend to be completely exhausted. Thus, the increase of knowledge about the immobilization mechanisms of phosphorus in the soil can contribute to minimize this phenomenon and to increase the longevity of phosphorus sources. Here we evaluated, under acidic conditions, the residence time effect on the recalcitrance of the sorbed phosphorus on the main clay-sized minerals found in Oxisols against the extraction with Mehlich I solution, which is widely used in Brazilian soil testing laboratories to determine the soil content of plant available phosphorus. In parallel, we investigated the possible occurrence of intraparticle diffusion as a mechanism involved with the immobilization of phosphorus in the abovementioned minerals. The results indicated that phosphorus sorption was slow in kaolinite and very fast in goethite. The phosphorus retained to kaolinite was almost all extracted with Mehlich I solution even after 912 hours of sorption; on the other hand, goethite was shown to be the main mineral responsible for the formation of non-labile phosphorus. Increasing the contact time from 3 to 912 hours decreased the fractions of phosphorus sorbed to gibbsite and hematite that could be extracted with Mehlich I solution. Hematite contributed more to the formation of non-labile phosphorus than gibbsite. Spectroscopic probing of the first 25 nanometers from the surfaces of gibbsite, hematite, and goethite after the extraction with Mehlich I solution indicated that intraparticle diffusion, if occurring, was not the only mechanism responsible for the fractions of sorbed phosphorus onto those minerals that were not extractable with that solution.

Keywords: Kaolinite, Intraparticle diffusion, Phosphorus, Hematite, Gibbsite, Goethite

1. INTRODUÇÃO

Em 2019 a comunidade científica global celebrou os 350 anos da descoberta do elemento químico fósforo (P) pelo alquimista alemão Henning Brand. Desde então, diversas são as pesquisas feitas com este elemento químico, em diferentes áreas do conhecimento, dada a sua importância para a saúde humana, bem como sua essencialidade às plantas.

Na área agronômica o P se destaca como um dos protagonistas das pesquisas. Dentre as diversas linhas existentes, uma das mais exploradas é, sem dúvida, a adubação fosfatada e suas particularidades. Ainda que o P seja o macronutriente mais aplicado ao solo, seu baixo aproveitamento pelas plantas instiga a curiosidade dos cientistas. Sabe-se que a sorção do elemento pelos componentes inorgânicos das frações argila, silte e psedosilte do solo é uma das grandes responsáveis pelo problema, cuja complexidade ainda demanda muitos estudos.

A imobilização do P implica na necessidade de maiores quantidades de fertilizantes fosfatados para atender a demanda nutricional de P pelas culturas. Contudo, além dos riscos ambientais desta aplicação excessiva, como os representados pela eutrofização de corpos d'água, e dos elevados custos com estes insumos, as reservas mundiais do elemento estão se esgotando. Apesar de haver divergência na comunidade científica quanto às estimativas de duração dessas fontes, as mesmas não são renováveis, o que aumenta ainda mais as preocupações e incertezas sobre a exploração deste recurso no futuro.

Com o aumento populacional previsto para os próximos anos e consequente aumento nas demandas por alimentos e energia, a pesquisa agronômica precisa caminhar em direção à melhor compreensão desse fenômeno, o que poderia resultar em um retardamento da depleção das fontes de P em decorrência do aumento da eficiência agronômica dos fertilizantes fosfatados.

Em face do exposto, objetivou-se com esse trabalho aumentar o conhecimento relativo ao fenômeno de sorção de P pela fase sólida do solo com ênfase na avaliação da ocorrência de difusão intrapartícula nos quatro minerais que constituem a quase totalidade da fração argila da maior parte dos Latossolos brasileiros, a saber, caulinita, gibbsita, hematita e goethita.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Protagonismo do fósforo como nutriente de plantas

O P é essencial e insubstituível à todas formas de vida na Terra (Johnston et al., 2014). Em 1974, o escritor e bioquímico norte-americano, Isaac Asimov, afirmou assertivamente que "a vida poderá se multiplicar até que todo o fósforo seja consumido, então haverá uma paralisação inexorável que nada poderá impedir".

Tal prognóstico pode ser explicado devido ao papel fundamental do P em vários processos biológicos primordiais, dentre os quais destaca-se a codificação de instruções genéticas (Suh & Yee, 2011), o armazenamento de energia, a multiplicação de células e a síntese de proteínas (Fraústo da Silva & Williams, 2001). Ademais, o fósforo é peça-chave na produção primária dos ecossistemas (George et al., 2016) e na fixação de nitrogênio atmosférico por bactérias diazotróficas (Mills et al., 2004).

O P é transportado lentamente no solo por difusão até as raízes vegetais e se mostra muito móvel nas plantas. Logo após ser por absorvido, o elemento é rapidamente envolvido em processos metabólicos (Faquin, 2004), como a divisão celular, a síntese de compostos orgânicos e a absorção ativa de outros nutrientes (Marschner, 1995). Além disso, seu adequado fornecimento é imprescindível para a fotossíntese, a floração, a frutificação e a maturação dos frutos (Brady & Weill, 2008).

Considerando-se o exposto, é correto afirmar que o P é um importante limitador da produção agrícola (George et al., 2016), cuja deficiência acarreta grandes prejuízos ao desenvolvimento das culturas. Plantas com suprimento inadequado de P são mal desenvolvidas, manifestando sintomas como acúmulo foliar de antocianinas, atraso na emergência, morte de folhas, baixa produção de matéria seca e de sementes, caules delgados, desenvolvimento de raízes secundárias e pouca altura (Grant et al., 2001; Taiz et al., 2017).

Em síntese, este nutriente, que pode ter sido descoberto na Roma antiga, mas que foi isolado em sua forma elementar pelo alquimista alemão Hennig Brandt apenas em 1669, é base de toda a vida no planeta (Ashley et al., 2011) e limitações na sua disponibilidade podem levar a danos irrecuperáveis nas plantas (Grant et al., 2001).

2.2 Reservas mundiais de fósforo

O alerta de Isaac Asimov, feito na década de 70, e de tantos outros filósofos e cientistas ao longo dos últimos séculos, como Thomas Robert Malthus, famoso por suas

teorias demográficas, também se dá pelo fato das fontes de P serem escassas e finitas (Johnston et al., 2014).

O P, por ser um elemento bastante reativo, não existe de forma isolada na natureza (Ashley et al., 2011), por isso, à título de exemplo, diferentemente dos fertilizantes nitrogenados, que podem ser obtidos a partir do nitrogênio atmosférico pelo processo de Haber-Bosch, os adubos fosfatados têm sua origem em rochas fosfáticas, principalmente de natureza sedimentar também conhecidas como fosforitas (Pantano et al., 2016), que se formam em escala de milhares de anos (Suh & Yee, 2011).

Como a formação das rochas fosfáticas, de origem ígnea ou sedimentar, depende de fatores como solidificação de rochas silicatadas fundidas a altas temperaturas (Santos et al., 2020), intemperismo, erosão, lixiviação, sedimentação e movimentação de placas tectônicas (Smil, 2000; Suh & Yee, 2011), pode-se afirmar que tais matérias-primas para a produção de fertilizantes contendo P não podem ser consideradas renováveis na escala de tempo humana (Elser & Bennett, 2011).

No panorama atual existem divergências quanto às estimativas das reservas globais de P. Nas mais otimistas, os pesquisadores sugerem que há reservas para a produção de fertilizantes para mais 300 a 400 anos (van Kauwenbergh, 2010; Rengel & Zhang, 2011), e que novos depósitos podem ser descobertos e os já existentes mais bem explorados (Vaccari, 2011).

No entanto, pode-se encontrar em outras literaturas que as fontes de P podem ser depletadas nos próximos 60 a 100 anos (Tilman et al., 2001; Johnston et al., 2014). Cientistas mais céticos projetam que em 2033 ocorrerá o pico máximo de exploração e consumo, e a partir de então restará menos que 50% das reservas passíveis de mineração (Cordell et al., 2009). Apesar das ressalvas que devem ser feitas quanto a esses cálculos, que envolvem muitas incertezas, o balanço entre a dependência humana do fósforo e a perspectiva de sua escassez no longo prazo é, sem sombra dúvidas, uma fonte de grande preocupação mundial.

Curiosamente, o P é o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre perfazendo um total de 4 x 10⁵ toneladas (Cordel & White, 2011). Porém, embora abundante, o fósforo é pouco acessível aos seres vivos em virtude da viabilidade técnica e econômica de obtenção deste recurso (Santos et al., 2020).

Segundo dados do Serviço Geológico dos Estados Unidos de 2020 (US Geological Survey, 2020), cerca de 300 bilhões de toneladas de rochas fosfáticas globais ainda estão disponíveis para serem exploradas, mas com uma taxa de extração de 157 milhões de toneladas em 2019 e uma projeção de aumento para 177 milhões em 2023, a natureza tem dificuldade em repor os estoques a curto prazo (Smil, 2000).

Além dos pontos destacados acima, alguns outros também são preocupantes nessa pauta, como a monopolização global da indústria responsável pela extração do P, aumento dos custos de produção e dos fertilizantes em si, restrições ambientais que eventualmente podem surgir, e instabilidade política nos principais países produtores (Cordell & White, 2014). Ademais, devido aos fatores de formação, a distribuição das fontes de P é bastante desigual ao redor do mundo. Segundo Santos et al. (2020), 80% das reservas encontram-se em um único país, o Marrocos, que também controla outra grande reserva localizada no Saara ocidental (Vaccari, 2011). Somente alguns países, como África do Sul, Argélia, Brasil, China, Estados Unidos, Jordânia, Rússia e Síria, detém 10% das reservas restantes (Santos et al., 2020). Ainda de acordo com Santos et al. (2020), de todo o P consumido no mundo, 90% são destinados à agricultura. Alguns países, incluindo o Brasil, não processam P suficientemente para atender suas necessidades internas, dependendo, portanto de aquisições de fertilizantes fosfatados junto ao mercado externo. Além dos custos elevados com fertilizantes, práticas equivocadas de fertilização, principalmente depois da Revolução Verde, geraram impactos profundos sobre o ciclo biogeoquímico do P (Ashley et al., 2011) e ocasionaram grandes desequilíbrios em terras agrícolas (Sattari et al., 2012).

Por fim, vale ressaltar, que com o aumento populacional previsto para as próximas décadas, a agricultura enfrentará o enorme desafio de aumentar a produção de alimentos e energia, com menos áreas e menos recursos naturais e financeiros (Cordell & White, 2011; Rengel & Zhang, 2011).

Diante de todo este contexto, repensar o manejo do P na agricultura é uma necessidade iminente. A integração de várias abordagens, em diferentes áreas do conhecimento, é e será imprescindível para encontrar uma solução efetiva e duradoura na sustentabilidade do P (George et al., 2016).

2.3 Sequestro do fósforo: explorando os porquês da baixa eficiência da adubação fosfatada em solos tropicais

Embora a quantidade total de P presente nos solos seja elevada (50 a 1.500 mg kg⁻¹), a maior parte dos estoques está imobilizada seja por sorção a minerais, ou por precipitação com cátions, restando apenas entre 1,5% a 11% disponíveis para as plantas, sobretudo na forma do ânion ortofosfato (Paul & Clark, 1996, Augusto et al., 2017, Menezes - Blackburn et al., 2018).

Nas fases iniciais do processo pedogenético em um determinado ambiente, as reservas de P são altas devido à mineralização das rochas e à decomposição da matéria orgânica. Porém, com o passar do tempo, processos como erosão e lixiviação bem como a

própria dinâmica deste nutriente com os constituintes do solo, diminuem sua biodisponibilidade, limitando o desenvolvimento de qualquer atividade agrícola sem a aplicação de adubos fosfatados (Hedin et al., 2003; Sousa & Lobato, 2003).

A fixação de P no solo refere-se à conversão do mesmo em formas não fitodisponíveis (Dean, 1949). Fatores como atividade biológica, distribuição de tamanho de partículas, pH (Barrow, 1984), tempo de contato entre o P e componentes da fase sólida do solo como filossilicatos e óxi-hidróxidos de ferro e alumínio (Barrow, 1983; Gimsing & Borggaard, 2002) e até mesmo variações na temperatura do meio (Shafqat & Pierzynski, 2013) influenciam este processo.

Devido ao efeito do pH sobre o equilíbrio químico existente entre as espécies derivadas da ionização do ácido fosfórico (H₃PO₄), pode-se demonstrar, por meio de cálculos envolvendo frações molares e constantes de equilíbrio, que o ânion ortofosfato (H₂PO₄⁻) consiste na forma predominante de fósforo dissolvida em solução aquosa entre valores de pH compreendidos entre 2 e 7. A depender dos valores dos índices de saturação, da cinética de precipitação e da presença de agentes complexantes ou quelantes, o íon H₂PO₄⁻ pode formar precipitados com vários cátions eventualmente dissolvidos na solução do solo tais como Al³⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ (Arai & Sparks, 2007; Kunhikrishnan et al., 2015), e, por consequência, tornar-se menos biodisponível.

Além dos cátions dissolvidos, a própria fase sólida do solo, em especial a formada por partículas com diâmetro médio igual ou menor que 2 µm, que, por sua vez, constituem a chamada fração argila (Brady & Weill, 2008) exerce influência sobre a biodisponibilidade do fósforo. Solos bastante intemperizados, como os Latossolos e Argissolos, amplamente utilizados na agricultura brasileira apresentam a fração argila composta majoritariamente pelos minerais caulinita, gibbsita, goethita e hematita. Além dessas fases, outras como filossilicatos do tipo 2:1, anatásio, rutilo e maghemita podem ser encontradas na referida fração, porém em menores proporções que as anteriormente mencionadas (Costa et al., 1999; Alves & Omotoso, 2009).

Nos minerais que apresentam cargas elétricas de superfície de caráter variável, o aumento do valor de pH da solução que se encontra em contato com os mesmos implica em aumento na densidade superficial de carga negativa (van Raij & Peech, 1972). Em consequência, para minerais como a gibbsita, a hematita e a goethita, o aumento progressivo de pH causa contínua diminuição na sorção de fósforo (Mengistu et al., 2015; Zhang et al., 2019).

Contrariamente ao observado para os óxidos de ferro, alguns estudos mostram que para caulinitas o aumento progressivo do pH promove aumento da sorção de P seguido de diminuição da mesma (Bar-Yosef et al., 1988; He et al., 1997). Possivelmente, o efeito do

pH na retenção de P pela caulinita esteja associado à ocorrência de diferentes mecanismos de sorção em condições distintas de acidez. Esses mecanismos, que podem ser divididos em precipitação em superfície e em complexação de superfície, podem ser identificados experimentalmente em amostras de caulinita contendo P em superfície utilizando-se técnicas como a calorimetria de titulação isotérmica ou a espectroscopia por ressonância magnética nuclear (van Emmerik et al., 2007; Penn & Warren, 2009; Hong et al., 2020).

A sorção de P acontece imediatamente após sua adição ao solo (Santos et al., 2011), podendo ser reversível ou irreversível, e acontecer de forma rápida ou lenta, a depender da capacidade de retenção da fase sólida e do tempo de contato com a solução (Barrow, 1983). Porém, de acordo com Santos et al. (2011), há lacunas de conhecimento relacionadas ao papel do tempo residência na diminuição da disponibilidade de P, ainda que essa informação seja possa contribuir para o aprimoramento da fertilização fosfatada.

Um exemplo de estudo "macroscópico" relacionado ao efeito do tempo de contato fósforo-solo sobre a fitodisponibilidade do elemento consiste no trabalho de Gonçalves et al. (1989). Nesse trabalho foram incubadas amostras de cinco Latossolos de Cerrado por até 300 dias com cinco doses crescentes de fósforo. Como resultado, observou-se com o aumento do tempo de incubação um decréscimo exponencial tanto do fósforo extraído por diferentes extratores quanto do P absorvido por plantas de sorgo (*Sorghum bicolor* L.).

Embora o trabalho de Gonçalves et al. (1989) tenha quantificado a taxa de formação o chamado fósforo não-lábil em Latossolos, algumas questões relativas aos mecanismos responsáveis por esse fenômeno permaneceram em aberto. Recentemente, Meyer et al (2021), utilizando espectroscopia de absorção de raios X, demostraram que, de fato, há formação na região do solo que se encontra sob influência de fertilizantes aplicados localizadamente, denominada pelos autores de "fertosfera", de precipitados de fosfato de alumínio em solos ácidos e de fosfato e cálcio em solos calcários. Essa formação de precipitados é criticada por Barrow (2021*a*) que, historicamente, argumenta a favor da teoria adsorção-penetração como sendo a única capaz de explicar o sequestro do fósforo pela fase sólida do solo e a consequente redução da sua biodisponibilidade.

A sorção do fosfato envolve, em geral duas etapas: a primeira que ocorre de forma rápida, durando de alguns minutos a poucas horas, mas sendo responsável por 50% a 90% do P retido (Bhadha et al. 2012). Já a segunda, que segundo Barrow (1983) consiste na difusão do elemento para interior das partículas, pode durar dias, meses e até mesmo anos.

Efeitos macroscópicos relacionados ao efeito do tempo de contato sobre a formação de fósforo não-lábil podem ser avaliados por meio de ensaios que se utilizam de amostras de solo. Por outro lado, a elucidação dos possíveis mecanismos associados à imobilização

do elemento requer o emprego de minerais isolados, tais como amostras de caulinita, hematita, gibbsita e goethita.

O efeito do tempo de contato sorbato-superfície sobre a imobilização de fósforo pela goethita parece, como defendido por Barrow (2021a), consistir na progressiva penetração do fósforo em microporos do mineral (Strauss et al.,1997). Nesse caso, o grau de ordem estrutural do mineral influi de forma determinante na difusão intrapartícula do sorbato (Strauss et al., 1997; Mikutta et al., 2006). Nesse particular, considerando-se a acentuada variabilidade apresentada pela caulinita no que se refere ao grau de ordem estrutural, termo normalmente conhecido como cristalinidade (Guggenheim et al., 2002), e sua usual prevalência quantitativa na fração argila dos Latossolos, pode-se considerar a hipótese da ocorrência de difusão intrapartícula de fósforo no referido filossilicato.

Embora, para um tempo de residência de 42 dias, a hipótese de difusão intrapartícula de fósforo em goethita tenha sido corroborada por meio da associação de um modelo de complexação de superfície e um modelo de difusão cilíndrica (Strauss et al., 1997), não há relatos de que a penetração de fósforo em minerais tenha sido avaliada por meio de medidas diretas. Tais medidas não podem consistir, por exemplo, na dissolução ácida das amostras contendo fósforo sorvido e na subsequente quantificação de elemento contido nos extratos pois, nesse caso, não é possível se afirmar que o fósforo se encontrava na superfície ou se havia difundido para o interior das partículas. Por outro lado, tal avaliação parece ser possível associando-se medidas de sorção e dessorção de P após diferentes tempos de contato sorbato-mineral com medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, técnica que examina a composição química das primeiras camadas de átomos presentes na superfície de uma amostra (Hochella, 1990).

No presente trabalho objetivou-se avaliar o efeito do tempo de contato sorbatomineral sobre a sorção de fósforo pelas fases cristalinas majoritárias encontradas na quase totalidade dos Latossolos brasileiros: caulinita, gibbsita, hematita e goethita. Considerandose a hipótese de que o aumento do tempo de residência implique em sorção mais intensa de fósforo por cada um dos minerais supracitados, investigou-se também o efeito do tempo de contato sólido-solução sobre a magnitude da fração de fósforo sorvido passível de dessorção pela solução extratora Mehlich I que, por sua vez, é utilizada em laboratórios de análises de solo de vários estados brasileiros na determinação do teor de fósforo fitodisponível. Finalmente, investigou-se de modo direto a proposição de Barrow (2021a) de que o sequestro de P pela fase sólida do solo ocorra em decorrência da penetração do elemento em partículas de minerais após sua adsorção às mesmas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Minerais

3.1.1 Obtenção e preparo das amostras

Os experimentos de sorção e de dessorção de fósforo foram realizados utilizando-se uma amostra natural de caulinita $[Al_2O_3 2SiO_2.2H_2O]$ e amostras sintéticas de gibbsita $[\alpha - Al(OH)_3]$, hematita $(\alpha - Fe_2O_3)$ e goethita $(\alpha - FeOOH)$.

A amostra de caulinita foi obtida junto à The Clay Minerals Society, Chantilly, Virginia – EUA. Essa amostra, usualmente designada por KGa-2, é a que apresenta menor grau de cristalinidade dentre as caulinitas comercializadas por aquela sociedade. O tratamento preliminar do material consistiu em sua secagem a 60°C seguida de desagregação em almofariz de ágata e de passagem por peneira de 0,210 mm de abertura de malha. A referida amostra não apresentou, em análise preliminar, teor detectável de fósforo extraível com solução Mehlich I.

A síntese de gibbsita foi realizada adotando-se os procedimentos descritos por Hiemstra et al. (1999). Para tanto, 500 mL de solução contendo 1 mol L⁻¹ Al³⁺, preparada a partir da dissolução de AlCl₃.6H₂O, foram lentamente titulados com solução de NaOH 4 mol L⁻¹ até a formação de um gel que, em seguida, foi dialisado por 30 dias em água deionizada mantida a 50°C e diariamente renovada. Ao final, o material precipitado foi separado por centrifugação, seco em estufa, desagregado em almofariz de ágata e passado em peneira de 0,210 mm.

As sínteses de hematita e de goethita foram realizadas segundo os procedimentos propostos por Schwertmann & Cornell (2000). Para a hematita, 500 mL de solução de Fe(NO₃)₃.9H₂O 0,01 mol L⁻¹, 500 mL de solução de KOH 1 mol L⁻¹ e 50 mL de solução de NaHCO₃ 1 mol L⁻¹ foram separadamente aquecidos em estufa mantida à temperatura de 90°C e, em seguida, misturados em um frasco de polipropileno de 2 L. Após homogeneização, a mistura foi mantida à temperatura de 90°C por 48 horas, período após o qual o material precipitado foi separado por centrifugação, seco em estufa a 60°C, desagregado em almofariz de ágata e passado em peneira de 0,210 mm de abertura de malha. Considerando-se a possibilidade da formação de goethita como impureza durante o processo de síntese, procedeu-se à calcinação da amostra a 400°C por 3 horas visando-se à transformação da goethita eventualmente formada em hematita, processo ocorrente segundo a equação 2 α - FeOOH $\rightarrow \alpha$ - Fe₂O₃+ H₂O.

Para a síntese de goethita, 100 mL de solução de Fe(NO₃)₃.9H₂O 1 mol L⁻¹ foram misturados a 180 mL de solução de KOH 5 mol L⁻¹ em um frasco de polipropileno de 2 L cujo volume foi completado com água deionizada. Após homogeneização a mistura foi

mantida em estufa à temperatura de 70°C por 60 horas. Em seguida, o material precipitado foi separado por centrifugação, seco em estufa a 60°C, desagregado em almofariz de ágata e passado em peneira de 0,210 mm.

3.1.2 Caraterização das amostras

As eventuais presenças de fases cristalinas acessórias nas amostras foram avaliadas analisando-as sob a forma de pó em um difratômetro de raios X Bruker D8 Discover equipado com ânodo de cobre, filtro de níquel e detector Lynx-Eye Xe300 μ . O difratômetro foi operado com corrente de 40 mA e voltagem de 40 kV no tubo de raios X e em varredura passo-a-passo (0,02° 20 min⁻¹ / 5 s) efetuada entre 5 e 65° 20. A identificação dos picos de difração foi efetuada com o uso do software JADE Pro.

As áreas superficiais específicas das amostras foram medidas por meio da adsorção de N₂ gasoso utilizando-se um analisador de superfície Micromeritics TriStar II 3020 3.02. As amostras foram analisadas após a remoção de eventuais compostos voláteis efetuada por aquecimento a 60°C por 8 h.

Os teores totais de alumínio presentes nas amostras de caulinita e de gibbsita bem como os teores totais de ferro presentes nas amostras de hematita e de goethita foram determinados espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) (Bruker S8 Tiger WDXRF) após a fusão das amostras à 1000°C. Os teores de ferro vinculados a compostos mal cristalizados eventualmente presentes nas amostras de hematita e de goethita foram determinados por meio de dissolução com solução contendo 0,1 mol L⁻¹ de ácido oxálico e 0,1 mol L⁻¹ de oxalato de amônio, pH 3 (van Lagen, 1996). Para tanto, suspensões de hematita e de goethita foram preparadas em triplicatas com a referida solução [1:50 (g mL⁻¹)] e mantidas sob agitação orbital (30 rpm) por 4 horas na ausência de luz. Em seguida as suspensões foram centrifugadas (15000 rpm / 15 min), os sobrenadantes foram filtrados através de membranas de nitrocelulose (0,20 µm) e as soluções obtidas foram analisadas quanto à concentração de ferro utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica Varian modelo 240 FS.

3.2 Isotermas de sorção de fósforo

3.2.1 Condicionamento dos minerais

Suspensões aquosas dos minerais (15 g L⁻¹) foram mantidas em mesa agitadora (200 rpm) por 24 horas e, em seguida, receberam adições de HCl 0,1 mol L⁻¹ e/ou de NaOH 0,1 mol L⁻¹ de modo a atingirem pH 4,5. Os ciclos de agitação e adição foram repetidos até

que o valor supracitado de pH permanecesse constante. Em seguida, as suspensões foram centrifugadas (8000 rpm / 20 min) e os sólidos foram secos em estufa mantida a 60°C, desagregados em almofariz de ágata e passados em peneira de 0,210 mm de abertura de malha.

3.2.2 Obtenção das isotermas

3.2.2.1 Soluções utilizadas

Os minerais condicionados foram suspensos na proporção sólido:líquido de 3:1 (mg:mL) (Celi et al., 2020) em soluções de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, pH 4,5, contendo 11 concentrações crescentes de fósforo obtidas a partir da dissolução de KH₂PO₄. O valor de pH foi escolhido de modo a simular o ambiente eletroquímico de solos que apresentam elevada acidez. Em tal condição há o favorecimento da sorção de fósforo por todos os minerais estudados, com exceção da caulinita cuja sorção do elemento tende a aumentar com o aumento de pH. Cálculos realizados com o software Visual MINTEQ 4.0 indicam que em pH 4,5 99,4% do P dissolvido encontram-se sob a forma de ortofosfato (H₂PO₄⁻).

Em virtude da observação preliminar da existência de acentuada diferença de capacidade de sorção de P entre a goethita e os demais minerais estudados, sobretudo em baixos valores de concentração inicial, optou-se pela adoção de duas séries de concentrações nominais de P para as soluções supracitadas de modo a se possibilitar a obtenção de curvas cujos comportamentos permitissem os adequados ajustes de equações de sorção. Desse modo, para os minerais caulinita, gibbsita e hematita foram consideradas as seguintes concentrações iniciais de P: 0; 0,6; 1,2; 1,8; 3,0; 4,2; 5,4; 6,6; 8,4; 10,2 e 12,0 µg mL⁻¹. Para a goethita utilizou-se a seguinte série de concentrações: 0; 1,5; 3,0; 4,5; 7,5; 10,5; 13,5; 16,5; 21,0; 25,5 e 30,0 µg mL⁻¹. Todas as soluções foram previamente analisadas por meio do método colorimétrico de Murphy & Riley (1962) com vistas à determinação de suas concentrações reais de P. Tais valores, que por sua vez se mostraram muito próximos aos nominais, foram considerados nos cálculos de sorção.

3.2.2.2 Equilíbrio das suspensões e ajustes de equações de sorção

As suspensões foram mantidas sob agitação (30 rpm) por 24h à temperatura ambiente e, em seguida, centrifugadas (12000 rpm / 15 min). Os sobrenadantes foram passados através de membranas de nitrocelulose (0,20 µm) e os filtrados foram analisados quanto às suas concentrações de P por colorimetria. O teor de P sorvido foi calculado a partir das diferenças entre as concentrações inicial e remanescente do elemento na fase líquida. Os respectivos teores de P dissolvido remanescente e de P sorvido foram

associados por meio do ajuste das equações de Langmuir e de Freundlich, dadas, respectivamente, por (Essington, 2015):

$$q = \frac{k_L cb}{1 + k_L c} \tag{1}$$

em que: q = quantidade sorvida de P, µmol m⁻²; c = concentração remanescente de P na solução, µmol mL⁻¹; k_L = constante relacionada à afinidade da superfície pelo fósforo, mL µmol⁻¹; e b = sorção máxima de P, µmol m⁻².

$$q = k_F c^n \tag{2}$$

em que: q = quantidade sorvida de P, µmol m⁻²; c = concentração remanescente de P na solução, µmol mL⁻¹; k_F = constante relacionada à capacidade de sorção de fósforo, µmol⁽¹⁻ⁿ⁾ m⁻² mLⁿ; e n = constante, adimensional.

As equações (1) e (2) foram ajustadas por meio de análise de regressão não linear utilizando-se o software Statistical Analysis System – SAS versão 9.4. O critério utilizado para a definição do melhor ajuste foi o de menor erro padrão da estimativa, cujo valor foi calculado utilizando-se a seguinte equação:

$$EP = \sqrt{\frac{\sum(q-q_e)^2}{n_p - 2}}$$
(3)

em que: *EP*= erro padrão da estimativa, µmol m⁻²; *q* = quantidade sorvida de P determinada experimentalmente, µmol m⁻²; *q_e*= respectiva quantidade sorvida de P calculada com a equação da sorção, µmol m⁻²; *n_p* = número de pontos experimentais utilizados no ajuste da equação de sorção.

3.3 Sorção e extração de fósforo após diferentes tempos de contato sólido-solução

3.3.1 Sorção de fósforo

Os minerais condicionados foram suspensos na proporção sólido:líquido de 3:1 (mg:mL) em soluções de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, pH 4,5, contendo, nominalmente, 4,2 μ g mL⁻¹ P para a caulinita, a gibbsita e a hematita ou 10,5 μ g mL⁻¹ P para goethita. Essas concentrações, cujos valores reais determinados por colorimetria foram respectivamente iguais a 4,3 e 10,5 μ g mL⁻¹, consistiram nos pontos médios das séries utilizadas na elaboração das curvas de sorção de P.

As suspensões foram preparadas em tubos de polipropileno de 50 mL de massas previamente conhecidas e submetidas, em duplicatas, à agitação contínua (30 rpm) sob temperatura ambiente por 3, 6, 12, 24, 72, 168, 336, 504, 720 e 912 horas. Ao final de cada período, as suspensões foram centrifugadas (12000 rpm / 15 min), os sobrenadantes filtrados (0,20 µm) e as soluções obtidas analisadas quanto à concentração de P por colorimetria. O teor de P sorvido foi calculado a partir da diferença entre as concentrações inicial e remanescente do elemento na fase líquida.

Os teores de fósforo sorvido foram relacionados aos respectivos tempos de contato por meio do ajuste da equação cinética proposta por Kuo & Lotse (1973), dada por:

$$q = kc_0 t^{1/m} \tag{4}$$

em que: q = quantidade sorvida de P, µmol m⁻²; k = constante, c_0 = concentração inicial de P na solução, µmol mL⁻¹; t = tempo, h; e m = constante, adimensional.

A equação (4) foi ajustada por meio de análise de regressão não linear utilizando-se o software SAS 9.4. A adequação do ajuste foi avaliada considerando-se a ausência, ao nível de 95% de probabilidade, do valor zero nos intervalos de confiança das estimativas das constantes $k \, e \, m$. Adicionalmente, procedeu-se ao ajuste da equação y = a + bx de modo a se relacionar os valores estimados de sorção de fósforo (y) aos seus respectivos valores experimentais (x). As ocorrências dos valores 0 e 1 nos intervalos de confiança calculados, respectivamente, para os coeficientes $a \, e \, b \, e \, as$ significâncias da variável F associada à análise de variância da regressão também foram considerados na avaliação da adequação do ajuste da equação de Kuo & Lotse (1973) aos dados experimentais.

3.3.2 Extração do fósforo sorvido

Ao final dos tempos de contato de 3 e de 912 h os tubos contendo os sólidos remanescentes das centrifugações e as soluções entranhadas foram pesados e imediatamente congelados (-50°C). Em seguida, os sólidos foram liofilizados e passados em peneira de 0,210 mm de abertura de malha.

Os sólidos liofilizados foram suspensos em solução Mehlich I (HCI 0,0500 mol L⁻¹ + H_2SO_4 0,0125 mol L⁻¹) na proporção sólido:líquido de 3:1 (mg:mL). As suspensões foram mantidas por 2 horas em mesa agitadora (100 rpm) e centrifugadas (12000 rpm / 15 min). Os sobrenadantes foram filtrados (0,20 µm) e analisados quanto à concentração de P por colorimetria. Adicionalmente, os extratos obtidos para os minerais caulinita e gibbsita foram analisados quanto à concentração de alumínio empregando-se o método colorimétrico do alaranjado de xilenol (Pritchard, 1967). De modo similar, os extratos obtidos para a hematita

e a goethita foram analisados quanto à concentração de ferro por meio do método colorimétrico da orto-fenantrolina (Krishnamurti et al., 1970).

O teor de fósforo extraído com a solução Mehlich I foi calculado descontando-se a quantidade do elemento que não se encontrava sorvida à fase sólida. Tal quantidade foi calculada por meio do produto da concentração do elemento na referida solução pelo volume de solução entranhada que, por sua vez, foi determinada a partir de massas determinadas na etapa de sorção relativas ao tubo de centrífuga vazio, ao mineral seco e ao conjunto tubo pós centrifugação + mineral + solução entranhada.

A fração de fósforo não extraído (f) foi calculada cada mineral e tempo de contato por meio da seguinte equação:

$$f = \frac{q_{sorvido} - q_{extraído}}{q_{sorvido}} \tag{5}$$

em que f = fração de fósforo não extraído; $q_{sorvido}$ = teor de fósforo sorvido, µmol m⁻² e $q_{extraído}$ = teor de fósforo extraído, µmol m⁻²

O teste *F* foi aplicado à análise de variância dos valores de *f* considerando-se o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 4 x 2 (4 minerais x 2 tempos). Em virtude da ocorrência de interação significativa entre os referidos fatores, procedeu-se à aplicação do teste de comparação múltiplas de Tukey ao nível de 0,5% ($p \le 0,005$) para se comparar os valores médios de *f* para: (*i*) um mesmo mineral e (*ii*) para um mesmo tempo. Todos os cálculos foram realizados com o software Origin 2020.

3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Após as extrações com a solução Mehlich I, os sólidos remanescentes da centrifugação foram congelados, liofilizados e passados em peneira de 0,210 mm. Em seguida, cerca de 15 mg de cada sólido foram colocados em um reator de acrílico de 2,5 mL de capacidade que apresentava uma conexão para entrada de água e outra para a sua saída. Adicionou-se uma pequena barra magnética ao reator que foi fechado com uma tampa perfurada contendo um filtro de nitrocelulose de 0,20 µm, colocado sobre um agitador magnético e conectado à um reservatório de água deionizada. Com o auxílio de uma bomba peristáltica procedeu-se ao bombeamento de água para o interior do reator. O agitador magnético foi acionado (100 rpm) e estabeleceu-se um fluxo que foi mantido por 15 minutos. Ao final desse período, coletou-se uma fração de 2 mL do efluente que foi analisada por

colorimetria para a quantificação de fósforo. A não detecção de fósforo na fração coletada do efluente indicou a ausência ou presença de desprezível quantidade de fósforo não sorvido. Em seguida, os sólidos foram congelados, liofilizados, passados em peneira de 0,210 mm e armazenados em microtubos Eppendorf para serem posteriormente analisados por XPS.

As medidas de XPS foram realizadas na estação experimental de fotoemissão da linha de luz IPÊ/Sirius, Campinas – SP, operada no modo *off-line*, ou seja, com excitação efetuada por fótons gerados em um tubo convencional de raios X (Al K α , 1486,7 eV). Cada amostra foi uniformemente espalhada sobre uma fita dupla face de carbono que foi aderida ao porta-amostras que, por sua vez, foi inserido na estação experimental. As amostras foram submetidas a alto-vácuo, com pressão de base de 2 x 10⁻⁸ mbar, e irradiadas com os raios X gerados pela fonte supracitada. Os espectros de emissão foram medidos em um espectrômetro Specs-Phoibos150 equipado com 9 *channeltrons* para a detecção dos fotoelétrons. Os espectros XPS foram analisados utilizando-se o software Prodigy, que também controla o espectrofotômetro.

A espectroscopia XPS é uma técnica de análise superficial que examina, apenas, as primeiras monocamadas de átomos da amostra estudada. Como mencionado, no presente trabalho as amostras foram excitadas com uma energia de 1486,7 eV (Al Kα), suficiente para promover a ejeção de elétrons provenientes do nível 2p do P, que são então contados no detector para a geração do espectro de emissão.

Os fótons de raios X usados na excitação tem um comprimento de atenuação na amostra de aproximadamente 0,3 µm para os minerais contendo Fe e de 2,4 µm para aqueles com Al. Entretanto, essa penetração dos fótons no material não indica a espessura de sondagem da XPS. A quantidade que mede tal espessura a partir da superfície da amostra é a profundidade de escape dos fotoelétrons nas condições da medida, profundidade essa que recebe o nome de *inelastic mean free path* (IMFP) ou livre caminho médio dos elétrons. O IMFP pode ser definido como a distância média que um fotoelétron, com dada energia cinética, se desloca dentro do material entre sucessivas colisões inelásticas (Hüfner, 2003). No presente trabalho o IMPF foi estimado para cada amostra com o emprego do software SESSA versão 2.1.1 considerando-se o modelo TPP2 (Tanuma et al., 1994), cuja equação fundamental é dada por:

$$IMPF = E / \{ E_n^2 [\beta ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E^2)] \}$$
(5)

em que *IMPF* = livre caminho livre dos elétrons, Å; E = energia cinética do elétron, eV, $E_p = 28,8(N_Vg/M)^{1/2}$ = energia do *plasmon* de elétrons livres sendo N_V = número de elétrons de valência por átomo, para elementos, ou por molécula, para compostos; g = densidade da matriz, g cm⁻³; M = massa molar, g mol⁻¹; β , γ , C, D = parâmetros calculados a partir de relações empíricas que envolvem valores de E_p , g, N_v , M e E_g que, por sua vez, consiste no *gap* de energia.

No cálculo do IMPF efetuado com o software SESSA é possível considerar a fórmula química do mineral, o teor do elemento adsorvido à superfície e a geometria da medida. Apesar do software considerar o teor do elemento como sendo totalmente adsorvido, e assim desconsiderar que o mesmo possa se encontrar no interior das partículas, observa-se que uma eventual superestimativa do teor superficial do adsorbato tem pouca influência sobre o valor calculado do IMPF.

No modelo TPP2, considera-se que os elétrons em um sólido, na faixa de energia de interesse, podem ser descritos, aproximadamente, por um gás de elétrons livres, sendo o livre caminho médio dos elétrons determinado, principalmente, pela interação elétron-elétron nesse gás. Assim, alguns parâmetros que influenciam diretamente a densidade de elétrons livres no material são usados no referido modelo: a densidade, o número de elétrons de valência por molécula, a energia de *plasmon*, que por sua vez consiste em oscilações coletivas do gás de elétrons do material, e o valor do *gap* de energia (*band gap*) para o caso de isolantes ou semicondutores, parâmetro que consiste na energia necessária para um elétron ser promovido da banda de valência para a banda de condução do material.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Minerais

Embora o difratograma de raios X obtido para a amostra de caulinita (Figura 1a) indique apenas picos de difração desse mineral (Besoain, 1985), há que se considerar a presença de anatásio (TiO₂) como fase cristalina acessória ocorrente na referida amostra (Chipera & Bish, 2001). A aparente ausência dos principais picos de difração do anatásio (d = 0,351; 0,189 e 0,238 nm) no difratograma se deve à completa sobreposição dos mesmos pelos picos de difração da caulinita (Harris & White, 2008). De fato, a análise química realizada por Mermut & Cano (2001) para a amostra KGa2 indicou que a mesma apresenta cerca de 1,91% (m/m) de TiO₂. Esse baixo valor permite desconsiderar algum efeito do anatásio sobre a sorção de fósforo.

Além do titânio, a amostra KGa2 também apresenta 0,81 % m/m de ferro (Mermut & Cano, 2001) que, muito provavelmente, se encontra, em sua maior parte, substituindo parcialmente o alumínio na estrutura da caulinita (Mestdagh et al., 1980). No presente trabalho, o teor total de alumínio determinado na amostra KGa2 por XRF foi igual a 18,3 % (m/m), valor próximo ao obtido para essa amostra com o mesmo método analítico por Mermut & Cano (2001) (20,2 % m/m).

Os difratogramas das amostras de gibbsita (Figura 1b), de hematita (Figura 1c) e de goethita (Figura 1d) apresentaram apenas picos de difração cujas posições e intensidades relativas apresentaram os mesmos valores que se encontram reportados para esses minerais por Besoain (1985) e Cornell & Schwertmann (2003). O teor de alumínio determinado na amostra de gibbsita (32,9% m/m) e os teores de ferro determinados nas amostras de hematita (69,8%, m/m) e de goethita (61,8% m/m) foram similares àqueles esperados para amostras puras dos referidos minerais, que correspondem a, respectivamente, 34,6; 70,0 e 62,9 % (m/m). No caso dos óxidos de ferro os teores do elemento extraídos com a solução de oxalato de amônio, que presumivelmente dissolve apenas fases mal cristalizadas, corresponderam na hematita a 0,85% (m/m) e na goethita a 0,49% (m/m) dos respectivos teores do elemento determinados por XRF. Os resultados das análises químicas indicam, portanto, serem pouco prováveis as presenças de fases acessórias nas amostras sintéticas utilizadas no presente trabalho.



Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras de caulinita (a), gibbsita (b), hematita (c) e goethita (d).

Os valores obtidos para as áreas superficiais específicas foram iguais a 18,7 m² g⁻¹ para a caulinita, 23,3 m² g⁻¹ para a gibbsita, 20,1 m² g⁻¹ para a hematita e 30,1 m² g⁻¹ para a goethita. No caso da caulinita, cujos valores de superfície específica medidos via adsorção de nitrogênio gasoso (N₂-BET) ou via adsorção de etilenoglicol monoetil éter (EGME) tendem a ser parecidos (White & Dixon, 2002), o valor obtido encontra-se no intervalo compreendido entre 5 e 39 m² g⁻¹ reportado por Dixon (1989) e próximo ao calculado por Ker (1995) para essa mesma amostra a partir da dimensão média do cristalito calculada com dados obtidos por difratometria de raios X (22 m² g⁻¹); para a gibbsita o valor encontrado mostrou-se bastante próximo daquele obtido em amostra sintetizada de forma idêntica à do presente trabalho por Hiemstra et al. (1999) (25 m² g⁻¹; N₂-BET). Finalmente, ao contrário da hematita, cuja área superficial específica medida se encontra no intervalo reportado por Schwertmann & Cornell (2000) (20 – 25 m² g⁻¹), a goethita apresentou área superficial cerca de 50% maior à indicada pelos referidos autores para o método de síntese aqui empregado (20 m² g⁻¹). Apesar dessa diferença, o valor encontrado assemelhou-se

àquele medido por Essington & Stewart (2018) (34,25 m² g⁻¹) para uma amostra de goethita sintetizada de forma idêntica à do presente trabalho.

4.2 Isotermas de sorção de fósforo

As isotermas de sorção de fósforo (Figura 2) foram elaboradas de modo a possibilitar a definição das concentrações iniciais do elemento que seriam utilizadas nos estudos de sorção em diferentes tempos de contato. As escolhas das referidas concentrações foram efetuadas de modo a se evitar que sorção máxima fosse atingida muito rapidamente, fenômeno esperado quando, por exemplo, utilizam-se em estudos cinéticos soluções cujas concentrações iniciais de P são próximas ou pertencentes à região de "platô" da curva descrita pela equação de Langmuir.

A região de "platô" da curva descrita pela equação Langmuir pôde ser observada para a gibbsita, a hematita e a goethita, fato que se reflete nos menores valores dos erros padrão das estimativas (EP) obtidas por essa equação para aqueles minerais. Em nenhum caso os intervalos de confiança das estimativas dos coeficientes das equações de Langmuir e de Freundlich apresentaram o valor zero (Tabela 1), fato que indicaria como inadequados os ajustes dessas equações aos resultados experimentais.



Figura 2. Isotermas de sorção de fósforo obtidas para os minerais caulinita (a), gibbsita (b), hematita (c) e goethita (d).

No caso da caulinita, a ausência da região de platô que caracteriza a sorção máxima calculada pela equação de Langmuir é também refletida por um valor de EP ligeiramente maior que aquele calculado para a equação de Freundlich. Desse modo, a sequência crescente observada para a sorção máxima de fósforo, medida para o tempo de contato de 24 h, em valor de pH 4,5 e em força iônica de 0,01 mol L⁻¹ corresponde às capacidades de sorção da hematita, da goethita e da gibbsita. Apesar da equação de Langmuir não ter apresentado um ajuste superior ao da equação de Freundlich para a caulinita, a observação da curva de sorção desse mineral indica claramente que o mesmo apresenta a menor capacidade de sorção de P dentre os minerais estudados.

Tabela 1. Resultados dos ajustes das equações de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais de sorção de fósforo obtidos para os minerais estudados e valores do erro padrão da estimativa.

| Mineral | Langmuir | | |
|-----------|---|----------------------------------|---|
| | <i>k</i> ∠ (mL μmol⁻¹) | <i>b</i> (µmol m ⁻²) | EP (µmol m ⁻²) ⁽¹⁾ |
| Caulinita | 24,3 (3,5 – 45,1) ⁽²⁾ | 0,59 (0,45 – 0,72) | 0,06 |
| Gibbsita | 442,2 (242,1 – 0642,4) | 2,78 (2,54 – 3,03) | 0,22 |
| Hematita | 405,8 (153,7 – 0658,0) | 2,00 (1,81 – 2,19) | 0,18 |
| Goethita | 964,3 (433,4 – 1495,3) | 2,70 (2,47 – 2,93) | 0,23 |
| | Freundlich | | |
| | <i>k</i> ⊧ (µmol ^(1- n) m⁻² mL⁻ ⁿ) | n | EP (µmol m⁻²) |
| Caulinita | 0,80 (0,59 – 1,01) | 0,31 (0,17 – 0,44) | 0,05 |
| Gibbsita | 4,58 (3,30 - 5,85) | 0,22 (0,14 - 0,30) | 0,35 |
| Hematita | 2,92 (2,34 – 3,51) | 0,19 (0,12 – 0,26) | 0,20 |
| Goethita | 3,12 (2,64 – 3,60) | 0,13 (0,06 – 0,18) | 0,34 |

⁽¹⁾ EP = erro padrão da estimativa, µmol m⁻², dado por $EP = \left[\sum (q - q_e)^2 / (n_p - 2)\right]^{0.5}$ em que q = quantidade sorvida de P determinada experimentalmente, µmol m⁻²; q_e = respectiva quantidade sorvida de P calculada com a equação de sorção, µmol m⁻²; n_p = número de pontos experimentais utilizados no ajuste da equação de sorção.

⁽²⁾ Intervalo de confiança calculado ao nível de 95% de probabilidade.

Os valores de sorção máxima de fósforo estimados com a equação de Langmuir mostraram, tanto para a caulinita quanto para a gibbsita e para o tempo de contato sólidosolução de 24 h, certa similaridade com aqueles encontrados por van Emmerik et al. (2007) para amostras idênticas às utilizadas no presente trabalho (caulinita, $b = 0,70 \mu mol m^{-2}$, pH = 4,5; gibbsita, $b = 2,70 \mu mol m^{-2}$, pH = 5,5).

No caso da hematita, o valor obtido no presente trabalho para a constante k_F da equação de Freundlich, que corresponde ao teor de fósforo sorvido que se encontra em

equilíbrio com 1 µmol mL⁻¹ do elemento em solução, mostrou-se maior que o maior valor encontrado por Colombo et al. (1994) para o tempo contato sólido-solução de 24 h, pH 6 e força iônica 0,1 mol L⁻¹ (2,07 µmol m⁻²) em um conjunto de 30 hematitas sintéticas no qual o menor valor para a referida constante foi de 0,31 µmol m⁻². Embora os resultados apresentados por aqueles autores indiquem que diferenças cristalográficas promovem acentuadas diferenças de sorção mesmo para valores fixos de pH e de força iônica, é possível que o maior valor de k_F encontrado para a hematita aqui utilizada se deva ao menor valor de pH empregado nos ensaios de sorção.

O valor encontrado para a constante b da equação de Langmuir para a goethita está compreendido no intervalo entre 2,16 a 2,86 µmol m⁻² determinado em pH 6 e força iônica de 0,1 mol L-1 para 31 goethitas sintéticas com diferentes características cristalográficas (Torrent et al., 1990). Apesar da sorção de fósforo pela goethita ter ocorrido no presente trabalho sob pH 4,5 e força iônica 0,01 mol L⁻¹, os resultados apresentados por Torrent et al. (1990) indicam, assim como observado para a hematita, que diferenças relacionadas às propriedades cristalográficas de um mesmo mineral implicam em diferenças de sorção para valores fixos de pH e de força iônica. Desse modo, pode-se considerar a hipótese de que diferenças cristalográficas sejam mais determinantes que diferenças de pH e de força iônica nas diferenças de sorção de fósforo observadas para um mesmo mineral, fato que não comprometeria a validade de comparações entre valores de sorção determinados em valores próximos de pH. Por outro lado, o valor da sorção máxima de fósforo obtido para a goethita (2,70 µmol m⁻²) foi maior que o valor teórico calculado para esse mineral (2,50 µmol m⁻²) (Barrón et al., 1988) valor que inclusive coincide com a média dos valores de sorção máxima determinados experimentalmente para 31 goethitas sintéticas (Torrent et al., 1990) (2,51 µmol m⁻²), ainda que 50% das amostras tenham apresentado valores superiores ao valor médio supracitado. Pode-se então considerar que amostras que não apresentem marcantes diferenças cristalográficas tendam a sorver maiores quantidades de P em menores valores de pH.

A constante k_L da equação de Langmuir, que consiste no inverso da concentração do elemento na fase líquida que se encontra em equilíbrio com metade da quantidade máxima sorvida (*b*/2), apresentou valores decrescentes na seguinte ordem: caulinita, hematita, gibbsita e goethita. Considerando-se que quanto maior for o valor de k_L , menor é o valor da referida concentração, e, portanto, maior é a afinidade do mineral pelo sorbato, tem-se, nas condições de pH e de força iônica adotadas no presente trabalho, a seguinte ordem decrescente de afinidade da superfície pelo ânion ortofosfato: goethita ($c_{b/2} = 1$ nmol mL⁻¹), gibbsita ($c_{b/2} = 2,3$ nmol mL⁻¹), hematita ($c_{b/2} = 2,5$ nmol mL⁻¹) e caulinita ($c_{b/2} = 41,3$ nmol mL⁻¹). Tal sequência é exatamente inversa à do teor de fósforo sorvido que se encontra em equilíbrio com 0,2 mg L⁻¹ (0,0065 µmol mL⁻¹) do elemento na solução,

concentração que foi proposta por Beckwith (1965) como sendo a mínima a ser encontrada na solução do solo para o pleno atendimento do requerimento nutricional desse elemento pelas plantas cultivadas. Os valores de $P_{0,2}$, calculados para a caulinita com equação de Freundlich e para a hematita, gibbsita e goethita com a equação de Langmuir, foram respectivamente iguais a 0,16, 1,46, 2,07 e 2,33 µmol m⁻².

Os valores acima indicam que solos cujas frações argila sejam mais ricas em goethita e/ou gibbsita requerem doses muito maiores de fósforo que as demandadas por solos cauliníticos para o adequado suprimento do elemento para as culturas agrícolas. No que se refere aos óxidos de ferro, os valores de $P_{0,2}$ da hematita e da goethita corroboram a maior disponibilidade às plantas de girassol (*Hellianthus annuus* L.) do P sorvido ao primeiro óxido (Guzman et al., 1994). Do mesmo modo, o maior valor do coeficiente k_L da goethita se reflete tanto na elevada correlação negativa obtida por Fink et al. (2016) entre o teor desse óxido e taxa de extração de fósforo pela resina trocadora de íons quanto no menor coeficiente dessa correlação com o teor de hematita.

4.3 Efeito do tempo de contato sólido-solução sobre a sorção de fósforo

A sorção de fósforo pelos minerais estudados apresentou um estágio inicial de rápido crescimento seguido de um estágio lento e progressivo (Figura 3). Tal comportamento coincidiu com o descrito pela equação de Kuo & Lotse (1973) que, por sua vez, se ajustou razoavelmente bem aos dados experimentais (Tabela 2).



Figura 3. Sorção de fósforo pela caulinita (a), gibbsita (b), hematita (c) e goethita (d) em diferentes tempos de contato sólido-solução.

Tabela 2. Resultados dos ajustes da equação de Kuo e Lotse ⁽¹⁾ aos dados experimentais de sorção de fósforo pelos minerais estudados em função do tempo de contato sólido-líquido.

| Mineral | c₀ (µmol mL ⁻¹) ⁽²⁾ | <i>k</i> (m ⁻² mL h ^{-1/m}) | т | | |
|-----------|--|--|-------------------------------|--|--|
| Caulinita | 0,1387 | 1,8994 (1,2653 – 2,5334) ⁽³⁾ | 6,0238 (3,8814 - 8,1661) | | |
| Gibbsita | 0,1387 | 10,9593 (10,1036 – 11,8150) | 27,0677 (15,6437 - 038,4917) | | |
| Hematita | 0,1387 | 11,9710 (11,2706 – 12,6714) | 33,0102 (20,1721 - 045,8484) | | |
| Goethita | 0,3387 | 7,1642 (7,0143 – 7,3142) | 121,6000 (57,4535 - 185,7000) | | |

⁽¹⁾ $q = kc_0 t^{1/m}$, em que q = quantidade sorvida de fósforo, µmol m⁻²; c_0 = concentração inicial de fósforo na fase líquida, µmol mL⁻¹; k = constante, m⁻² mL h^{-1/m}; m = constante, adimensional.

⁽²⁾ Constante não ajustada.

⁽³⁾ Intervalo de confiança calculado ao nível de 95% de probabilidade.

Além da ausência do valor zero nos intervalos de confiança das estimativas dos coeficientes $k \in m$, os resultados do ajuste da equação polinomial de primeiro grau y = a + bx que relaciona os valores estimados de sorção estimados pela equação de Kuo e Lotse (y) aos seus respectivos valores experimentais (x) indicaram a presença do valor zero nos intervalos de confiança do coeficiente linear a e a presença do valor um nos intervalos de confiança do coeficiente angular b, além de significância da variável F aplicada à análise

de variância da regressão (Tabela 3). Tais resultados indicaram adequação do ajuste da equação cinética supracitada aos dados experimentais obtidos para todos os minerais estudados.

| Tabela | 3. Resulta | ados dos | ajustes da | a equação | ⁽¹⁾ que | relaciona | os valore | es de | sorção | de |
|---------|------------|------------|------------|--------------|--------------------|------------|-----------|---------|---------|----|
| fósforo | estimados | pela equ | iação de k | Kuo e Lotse | aos re | espectivos | valores e | experin | nentais | de |
| sorção | do element | to obtidos | para os m | inerais estu | idados. | | | | | |

| Mineral | а | b | R ² | F | p > <i>F</i> |
|-----------|--|--------------------------|----------------|------|--------------|
| Caulinita | 0,0758 (-0,0879 – 0,2396) ⁽²⁾ | 0,8674 (0,5947 – 1,1400) | 0,8544 | 53,8 | 0,0001 |
| Gibbsita | 0,3774 (-0,2063 – 0,9611) | 0,7891 (0,4639 – 1,1143) | 0,7740 | 31,3 | 0,0005 |
| Hematita | 0,3462 (-0,2509 - 0,9434) | 0,8175 (0,5034 – 1,1316) | 0,7956 | 36,0 | 0,0003 |
| Goethita | 0,4848 (-0,4058 – 1,3753) | 0,8073 (0,4533 – 1,1613) | 0,7783 | 29,0 | 0,0010 |

⁽¹⁾ y = a + bx, *em que y* = valor estimado de sorção de fósforo pela equação de Kuo e Lotse; µmol m⁻²; a =coeficiente linear; b =coeficiente angular, x =valor experimental de sorção de fósforo, µmol m⁻². ⁽²⁾ Intervalo de confiança calculado ao nível de 95% de probabilidade.

A análise dos gráficos obtidos a partir primeira derivada da equação de Kuo e Lotse indica, para todos os minerais, um decréscimo temporal da velocidade de sorção de fósforo (Figura 4), fato que decorre da diminuição progressiva do número de sítios de sorção ainda não ocupados pelo elemento que, segundo Barrow (2021b) pode ser acompanhada pela difusão do elemento para o interior da partícula mineral.



Figura 4. Variação da velocidade de sorção de fósforo pela caulinita (a), gibbsita (b), hematita (c) e goethita (d) em função do tempo de contato sólido-solução.

Nas primeiras 24 horas de contato sólido-solução, fase considerada como sendo de rápida sorção (Colombo et al., 1994; Torrent et al., 1994), a goethita reteve, a partir de estimativas obtidas com a equação de Kuo e Lotse, 97,1% do total de fósforo por ela sorvido durante o período experimental de 912 h. Essa relação atingiu os valores de 53,2% para caulinita, 87,4% para a gibbsita e 89,6% para a hematita. Apesar do pequeno número de pontos experimentais (n = 4), pode-se observar um aumento logarítmico da fração de fósforo retida nas primeiras 24 horas em reposta ao aumento da afinidade da superfície pelo sorbato estimada pela constante k_L da equação de Langmuir (Figura 5).



Figura 5. Relação entre o percentual de fósforo sorvido nas primeiras 24 h de contato sólido-solução e a constante k_L da equação de Langmuir.

No que se refere à avaliação da sorção de fósforo pelo método das isotermas, os resultados do presente trabalho indicam que a agitação por 24 h em suspensões ácidas pode subestimar a sorção de fósforo em Latossolos cujas frações argila sejam ricas em caulinita ou em hematita. No caso da caulinita, embora Bar-Yosef et al. (1988) tenham observado a estabilização da concentração remanescente de fósforo após 48 h de agitação de uma suspensão contendo 10 mg mL⁻¹ de caulinita em pH 7,2, cerca de 60% do fósforo total retido pela caulinita aqui utilizada o foram nas primeiras 48 h. No caso da hematita, partindo-se de uma concentração inicial de 4,3 μ g mL⁻¹, utilizado no ponto central da isoterma de sorção, atingiu-se, após 912 h de agitação, um valor de sorção (2,0 μ mol m⁻²) igual ao da capacidade máxima calculada com a equação de Langmuir (*b* = 2,0 μ mol m⁻²) para um período de 24 horas de agitação de suspensões cujas concentrações iniciais de fósforo variaram entre 0 e 10,5 μ g mL⁻¹.

Os Latossolos menos intemperizados, com valores de índice ki maiores que 1,00, apresentam mais de 50% de suas frações argila constituídas por caulinita, percentual este que aumenta com o aumento do valor do referido índice ($r = 0.98^{**}$) (Alves & Omotoso, 2009). Desse modo, Latossolos menos intemperizados podem apresentar teores expressivos de fósforo vinculado à caulinita, haja vista sua baixa capacidade de reter o elemento poder ser compensada pelo seu elevado teor na fração argila daqueles solos. Tal fato, associado à menor velocidade de sorção de fósforo apresentada pela caulinita, faz com que a fitodisponibilidade desse elemento tenda a ser maior em Latossolos menos

intemperizados do que naqueles mais intemperizados e que, portanto, apresentam maiores teores conjuntos de gibbsita, hematita e goethita. Tal hipótese poderia ser avaliada por meio de estudos semelhantes ao efetuado por Wei et al. (2014) envolvendo a sorção e a dessorção de fósforo em misturas binárias caulinita-hematita e caulinita-goethita dando-se ênfase à especiação do fósforo na fase sólida que, por sua vez, poderia efetuada por espectroscopia de absorção de raios X.

Na fase lenta de sorção de fósforo, considerada como ocorrente entre 24 e 912 h, a taxa média de sorção do elemento pela goethita foi igual a 9 x 10^{-2} nmol m⁻² h⁻¹. Para os minerais caulinita, gibbsita e hematita as taxas médias foram, respectivamente, iguais a 45 x 10^{-2} , 28 x 10^{-2} e 24 x 10^{-2} nmol m⁻² h⁻¹. No tocante aos óxidos de ferro, observa-se, portanto, que a taxa média de sorção de fósforo pela goethita na fase lenta foi bem menor que a calculada para a hematita, fato também observado para as contrapartidas naturais desses minerais (Torrent et al., 1994).

Embora a sorção de fósforo tenha ocorrido de forma contínua ao logo de todo o período experimental, a taxa de aumento da quantidade sorvida decresceu também continuamente com o aumento do tempo de contato sólido-solução. Além da diminuição progressiva do número de sítios de sorção não ocupados pelo fósforo, pode-se considerar a hipótese de que a ocorrência de difusão do elemento para o interior das partículas dos minerais, processo que seria induzido pela prévia adsorção, poderia ser a responsável pela fase lenta da sorção e também responsável ou corresponsável pela imobilização do fósforo (Barrow, 1983; 2021a).

4.4 Efeito do tempo de contato sólido-solução sobre a extração de fósforo

O aumento do tempo de contato sólido-solução de 3 para 912 h resultou em incrementos na sorção de fósforo da ordem de 97% para a caulinita, de 28% para a gibbsita, de 10% para a hematita e de 5% para a goethita. Esses aumentos podem ter ocorrido concomitantemente à formação de complexos de superfície bidentados mono- ou binucleares, à precipitação em superfície e à difusão intrapartícula, processos de sorção que se ocorrentes tendem a aumentar o grau de irreversibilidade da retenção. Desse modo, espera-se, à priori e à semelhança do observado em experimentos de longa duração que envolvem a incubação de amostras de solo que receberam fósforo (Gonçalves et al., 1985), uma diminuição, com o aumento do tempo de residência, da fração extraível desse elemento com extratores utilizados na avaliação da sua fitodisponibilidade.

No presente trabalho, procedeu-se à extração do fósforo que se encontrava retido aos minerais após os tempos de residência de 3 e de 912 h e, para tanto, utilizou-se a solução extratora Mehlich I (H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹ + HCl 0,05 mol L⁻¹). De modo distinto ao do procedimento utilizado para amostras de solo, no qual são empregados a relação sólido:solução de 100:1 (mg:mL) e o tempo de agitação de 5 minutos (Embrapa, 1997), utilizou-se a relação sólido:solução 3:1 (mg:mL), empregada em todos os ensaios de sorção aqui realizados, e o tempo de agitação de 2 h. Desse modo, ampliou-se a capacidade de extração da solução tanto pela diminuição da densidade de partículas da suspensão quanto pelo aumento do tempo de contato da solução com essas partículas. No que se refere à densidade de partículas, a relação sólido:solução utilizada implicaria na adsorção pela goethita de até 138,4 µmol m⁻² de SO₄²⁻ proveniente do ácido sulfúrico valor cerca de 50 vezes maior que a sorção máxima de P calculada para esse mineral no presente trabalho. Desse modo, a hipótese de exaustão da capacidade extratora de P da solução Mehlich I decorrente da adsorção de sulfato pode ser descartada. Na Tabela 4 são apresentados os teores de fósforo sorvido, extraído e não extraído em cada mineral após 3 e 912 horas de contato.

| | Ρ sorvido (μmol m ⁻²) | | P ex | P extraído (µmol m ⁻²) | | P não extraído ⁽¹⁾ (µmol m ⁻²) | | P não extraído (µg g⁻¹) | |
|-----------|--------------------------------------|-------|------|---------------------------------------|------|--|------|----------------------------|--|
| | | | (µmo | | | | | | |
| - | 3 h | 912 h | 3 h | 912 h | 3 h | 912 h | 3 h | 912 h | |
| Caulinita | 0,38 | 0,75 | 0,36 | 0,70 | 0,02 | 0,05 | 12 | 26 | |
| Gibbsita | 1,51 | 1,93 | 1,17 | 1,35 | 0,34 | 0,58 | 249 | 419 | |
| Hematita | 1,72 | 1,89 | 1,07 | 0,96 | 0,65 | 0,93 | 408 | 670 | |
| Goethita | 2,48 | 2,60 | 1,13 | 1,10 | 1,35 | 1,50 | 1255 | 1400 | |

Tabela 4. Teores de fósforo sorvidos após 3 e 912 h de contato sólido-solução e seus respectivos teores extraídos e não extraídos com solução Mehlich I.

⁽¹⁾P não extraído = P sorvido – P extraído.

A partir de valores apresentados na Tabela 4, calcularam-se os valores da fração de fósforo não extraído utilizando-se a equação (5). As comparações efetuadas, para cada mineral, para as médias das frações não extraídas são apresentadas na Figura 6.



Figura 6. Frações não extraíveis por Mehlich I do fósforo sorvido aos minerais caulinita, gibbsita, hematita e goethita após 3 e 912 horas de contato sólido-solução. Médias seguidas pela mesma letra, para um mesmo mineral, não diferem entre si ao nível de 0,5% de probabilidade pelo teste de Tukey. As barras verticais correspondem ao desvio padrão da medida.

As variabilidades relativas ao teor de argila e à composição mineralógica qualiquantitativa dessa fração em diferentes solos não possibilitam uma comparação direta do procedimento de extração aqui utilizado, no que se refere à relação sólido-solução, com o empregado nos laboratórios que utilizam a solução Mehlich I para avaliação da fitodisponibilidade de fósforo. Desse modo, ao se considerar o teor de cada mineral em uma amostra de solo tem-se uma infinidade de relações massa de mineral : volume de extrator envolvidas nas extrações efetuadas com a solução Mehlich I. Todavia, acredita-se que a abordagem adotada no presente trabalho possibilita conhecer a tendência de cada mineral no que se refere à imobilização de fósforo no solo. A análise da Figura 6 indica que não houve efeito do tempo de residência sobre a extração do fósforo retido à caulinita e à goethita, minerais que, dentre os estudados, apresentaram, respectivamente, a menor e a maior afinidade pelo elemento. Por outro lado, tanto para a gibbsita quanto para a hematita a eficiência da solução Mehlich I em extrair fósforo sorvido diminuiu com a aumento do tempo de contato sólido-solução.

4.4.1 Caulinita

No caso da caulinita, praticamente todo o fósforo sorvido após 912 horas de contato foi removido. Considerando-se que o teor de alumínio extraído com Mehlich I após esse período foi igual 0,02% (m/m), valor muito pequeno quando comparado ao teor total desse elemento na amostra [18,3% (m/m)], pode-se afirmar que a extração não promoveu dissolução parcial do mineral e que, portanto, todo o fósforo removido se encontrava nas superfícies de suas partículas.

Penn & Warren (2009) utilizando isotermas de sorção, calorimetria de titulação isotérmica e modelagem geoquímica concluíram que em pH 4,3 a sorção de fósforo pela caulinita KGa2 ocorre predominantemente por meio de troca de ligantes com grupos hidroxila situados na bordas do mineral, mecanismo que fora proposto por Muljadi et al (1966). Kafkafi et al. (1967) verificaram por meio de isotermas de sorção e de extrações sucessivas com solução de KCI 0,01 mol L⁻¹ que a maior parte do fósforo sorvido na amostra de caulinita por eles estudada foi extraída e que uma pequena fração do fósforo sorvido não estabelecia equilíbrio com a fase líquida sendo por eles denominada de fósforo fixado. Possivelmente, tal fração consista em compostos como fosfatos amorfos ou variscita (AIPO₄.2H₂O) que precipitam na superfície da caulinita em valores de pH em torno de pH 4,3 como observado experimentalmente por Penn & Warren (2009).

Estimativas realizadas com o software Visual MINTEQ 4.0 indicam que ao contrário da caulinita que se mostra insolúvel, a variscita tende a ser facilmente solubilizada pela solução Mehlich I (pH 1,3). Assim, possíveis fases similares à variscita que tenham se formado, ainda que em pequenas quantidades, na superfície da caulinita durante o tempo de residência de 912 h foram, muito provavelmente, solubilizadas pela solução Mehlich I. Mesmo nesse cenário, cerca de 5% do fósforo sorvido em ambos os tempos de residência permaneceram vinculados à caulinita após a extração com Mehlich I.

Caso o fósforo remanescente não se encontrasse na superfície das partículas, poder-se-ia considerar como plausível a hipótese de ocorrência de difusão do mesmo para o interior da partícula. A presença de fósforo remanescente na superfície da amostra poderia ser avaliada por XPS e embora espectros XPS tenham sido medidos nessas amostras após a extração, os baixos teores do elemento, 12 μ g g⁻¹ após 3 h de contato sólido-solução e 26 μ g g⁻¹ após 912 h, inviabilizaram a observação do pico relativo à energia de ligação dos elétrons 2p_{1/2} ou 2p_{3/2} do fósforo que estivesse contido a uma profundidade de até 2,7 nm da superfície das partículas, valor do IMPF calculado para a caulinita pelo modelo TPP2. Para a maioria das amostras estudadas por XPS tem-se um limite médio de sensibilidade da ordem de 1000 μ g g⁻¹. Embora, o limite de detecção deva ser determinado caso a caso, haja vista depender dos elementos químicos presentes, do tipo de matriz, da instrumentação utilizada

e do modo de realização das medidas, certamente, no caso das amostras de caulinita aqui avaliadas não é possível a obtenção de resultados conclusivas acerca da presença ou da ausência de fósforo nas superfícies das partículas. Todavia, os resultados do teste de Tukey aplicado ao nível de 0,5% de probabilidade às comparações dos minerais para cada tempo de contato permitem afirmar que a caulinita foi o mineral que, no período de 912 h de contato sólido-solução, praticamente não contribuiu para a formação do chamado fósforo não-lábil passível de não-extração pela solução Mehlich I. Tal resultado apresenta consonância com a correlação positiva observada por Ker (1995) entre o índice de intemperismo kr e a recuperação de fósforo pela resina de troca aniônica em 26 Latossolos de textura argilosa e muito argilosa desenvolvidos a partir de diferentes materiais de origem. Tal correlação indica que quanto mais caulinítico é um Latossolo, maior será, em termos relativos, a extração de fósforo fitodisponível pela resina trocadora de íons.

4.4.2 Gibbsita

A maior capacidade de sorção de fósforo apresentada pela gibbsita não se refletiu em maior capacidade de fixação de fósforo frente à extração por Mehlich I. Embora o aumento do tempo de residência tenha diminuído a capacidade de extração de fósforo pela referida solução, tal redução se mostrou menos efetiva que as observadas para os óxidos de ferro tanto para 3 quanto para 912 horas de sorção (p = 0,005).

Uma prática usual na avaliação de efeitos de componentes mineralógicos sobre fenômenos com a sorção iônica consiste na quantificação dos minerais e de índices relativos ao fenômeno de interesse e na posterior análise de correlação e/ou de regressão visando-se estabelecer relações entre as variáveis de interesse. Todavia, a existência de correlações reais entre teores de minerais pode resultar na determinação de coeficientes de correlação de caráter espúrio entre o teor de um desses minerais e o índice representativo do fenômeno. O mesmo se aplica a conclusões obtidas a partir de análises de regressão simples ou múltiplas. Tal fato indica como necessário o uso de minerais isolados em estudos básicos de sorção iônica. Considerando-se ser praticamente impossível o isolamento de fases minerais a partir de amostras de solo e que a depender de suas origens, minerais provenientes de jazidas podem apresentar elevados teores do elemento de interesse ou de elementos que podem interferir no seu estudo, tem-se que o uso de minerais sintéticos se mostra com única opção para o necessário controle de variáveis inerente à realização de determinados estudos. Nesse contexto, os resultados relativos à extração de fósforo na gibbsita não suportam a proposição de Ker (1995), baseada em análises de correlação linear envolvendo atributos quantificados em amostras de solo, de que a gibbsita consista no principal mineral a impor resistência à dessorção de fósforo em Latossolos.

De modo semelhante ao mencionado para a caulinita, observações experimentais realizadas com o uso de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (van Emmerik et al., 2007) e calorimetria de titulação isotérmica (Hong et al., 2020) indicam ser a sorção de fósforo pela gibbsita em meio ácido decorrente da formação de precipitados de superfície e da troca com hidroxilas situadas nas bordas do mineral (Muljadi et al., 1966; Parfitt, 1979). Também de modo semelhante ao relatado para a caulinita, o teor médio de alumínio nos extratos Mehlich I foi igual ade 0,31% (m/m), valor muito pequeno quando comparado ao teor total do elemento da amostra [32,9 % (m/m)]. Cálculos efetuados com o software Visual MINTEQ 4.0 também indicaram ausência de tendência de solubilização da gibbsita quando em contato com a solução Mehlich I.

Os resultados apresentados na Figura 6 indicam que embora haja semelhanças entre os mecanismos de sorção de fósforo pela caulinita e pela gibbsita, há diferenças relacionadas à maior resistência à extração de fósforo pela solução Mehlich I apresentada pela gibbsita, resistência essa que é aumentada pelo aumento do tempo de contato. Kyle et al. (1975) postularam que o fósforo pode formar nas bordas da gibbsita complexos mono e bidentados mononucleares bem como bidentados binucleares que, por sua vez, seriam os mais estáveis. Nesse sentido, é possível que dada a elevada acidez da solução Mehlich I (pH 1,3) haja dissolução de precipitados de superfície formados entre o fósforo e o alumínio da gibbsita. Além disso, ao contrário dos complexos bidentados binucleares, os demais complexos de superfície seriam mais passíveis de extração pela solução Mehlich I que, por sua vez, perderia sua eficiência com o aumento do tempo de sorção em virtude de um aumento na proporção de complexos bidentados binucleares causado pelo aumento temporal do teor de P na superfície do mineral ou, ainda, devido à penetração do ortofosfato nas partículas do mesmo. Essa última possibilidade foi investigada por meio de XPS uma vez que a ausência de fósforo na superfície do mineral após a extração incompleta com Mehlich I poderia indicar a ocorrência de difusão intrapartícula desde que não houvesse limitação de sensibilidade imposta pelo teor superficial de fósforo.

No caso da gibbsita, cujas amostras relativas a 3 e a 912 h de sorção apresentavam teores vinculados de P respectivamente iguais a 249 e 419 μ g g⁻¹, foi possível se observar nos espectros XPS picos de baixa intensidade relativos à energia de ligação de fotoelétrons 2p_{3/2} (138,7 eV) (Figura 7).



Figura 7. Espectros de emissão de fotoelétrons excitados por raios X obtidos após extração de fósforo com solução Mehlich I efetuada em amostras de gibbsita após tempos de sorção de 3 e de 912 horas.

Segundo os cálculos realizados com o model TPP2 para as amostras de gibbsita, os espectros indicam a presença de átomos de fósforo situados em até 2,54 nm de profundidade a partir da superfície das partículas da mineral. Apesar de não ser possível se afirmar que todo os fósforo vinculado ao mineral se encontre nessa região, pode-se concluir que a difusão intrapartícula, se ocorrente, não foi único mecanismo responsável pela extração incompleta do fósforo sorvido pela gibbsita. A análise dos espectros também permite verificar que houve aumento na intensidade do pico com o aumento do tempo de residência. Considerando-se que os eventuais precipitados formados na superfície sejam similares à variscita (van Emmerik et al., 2007) e portanto passíveis de dissolução pela solução Mehlich I confome mostraram os cálculos realizados com o sofware Visual MINTEQ 4.0, admite-se a hipótese de que o aumento temporal da proporção de complexos de superfície bidentados binucleares nas bordas da gibbsita devido a um efeito de *loading* seja um dos mecanismos ou o mecanismo responsável pela formação na superfície da gibbsita de fósforo não-lábil que, por sua vez, não é extraído com a solução Mehlich I.

4.4.3 Hematita

Mesmo com apenas 3 horas de contato, cerca de 38% do fósforo sorvido à hematita não foram extraídos com a solução Mehlich I, sendo essa proporção igual a 53% para tempo de residência de 912 h. A análise dos espectros XPS indica que essas proporções não podem ser atribuídas exclusivamente à ocorrência difusão intrapartícula, haja vista os teores remanescentes de fósforo ($\leq 408 \ \mu g \ g^{-1}$ para 3 h e $\leq 670 \ \mu g \ g^{-1}$ para 912 h) presentes, segundo o modelo TPP2, em até 2,44 nm a partir da superfície das partículas terem sido suficientes para a detecção do pico relativo à energia de ligação dos elétrons $2p_{3/2}$ do elemento nessa matriz (134 eV). (Figura 8)

Os resultados indicam que mesmo em sua fase rápida, a sorção ocorre por meio de mecanismos que promovem acentuada imobilização do fósforo e que na sua fase mais lenta, muitas vezes atribuída à ocorrência de difusão intrapartícula, há ainda uma apreciável quantidade de fósforo presente praticamente na superfície das partículas como se pode depreender tanto a partir da acentuada intensidade do pico observado no espectro XPS para o tempo de residência de 912 h quanto pelo fato de que o teor de ferro dissolvido pela solução Mehlich I foi igual a 0,25% (m/m), valor também muito pequeno quando comparado ao teor total de ferro da amostra (69,8% m/m).



Figura 8. Espectros de emissão de fotoelétrons excitados por raios X obtidos após extração de fósforo com solução Mehlich I efetuada em amostras de hematita após tempos de sorção de 3 e de 912 horas.

Elzinga & Sparks (2007), utilizando espectroscopia na região do infravermelho, concluíram que em meio ácido a sorção de fósforo pela hematita ocorre, para uma concentração inicial do elemento dissolvido de até 15,5 µg mL⁻¹, por meio da formação de complexos, muito provavelmente monoprotonados (HPO₄²⁻), que podem ser monodentados mononucleares e monodentados binucleares. Os resultados aqui encontrados sugerem que os complexos supracitados se formam de forma contínua e simultânea em diferentes sítios de sorção e, que possivelmente, os complexos monodentados mononucleares sejam mais susceptíveis à extração com solução Mehlich I do que suas contrapartidas binucleares.

4.4.4 Goethita

A elevada afinidade da goethita pelo fósforo é também ilustrada pelo fato de 95% da retenção total do elemento terem ocorrido nas primeiras 3 horas de contato sólido-solução. Conclui-se, portanto, que em 99,7% do tempo de residência empregado houve sorção muito lenta do elemento, cinética esta que poderia ser atribuída à ocorrência de difusão intrapartícula seguida de adsorção em sítios localizados no interior do mineral, mecanismo proposto por Strauss et al. (1997) com base em resultados de cálculos que envolveram a

combinação de um modelo de complexação em superfície com um modelo de difusão cilíndrica aplicada à sorção de P pela goethita em um tempo de residência de 42 dias.

No presente trabalho, esperar-se-ia que houvesse maior extração relativa de fósforo logo após as primeiras 3 horas de sorção uma vez que, à priori, nesse menor tempo de contato o elemento poderia estar menos fortemente associado à superfície do mineral e/ou nele penetrado em pequena proporção. Os resultados, entretanto, mostraram que embora a sorção de fósforo seja dividida em uma fase rápida e em uma fase lenta (Colombo et al., 1994; Strauss et al., 1997), não houve diferença entre as quantidades de fósforo extraídas após 3 e 912 h de sorção e que, como calculado com o software Visual MINTEQ 4.0, não houve tendência de dissolução parcial da goethita durante a extração de fósforo, tendência essa corroborada pelo inexpressivo teor médio de ferro (0,10% m/m) extraído com a solução Mehlich I. Tais fatos refletiram-se em elevada similaridade dos espectros XPS medidos nas amostras pós-extração com solução Mehlich I (Figura 9).



Figura 9. Espectros de emissão de fotoelétrons excitados por raios X obtidos após extração de fósforo com solução Mehlich I efetuada em amostras de goethita após tempos de sorção de 3 e de 912 horas.

O valor do IMPF calculado para as amostras de goethita foi de 2,53 nm; assim, dada a similaridade das intensidades do pico relativo à energia de ligação do elétron 2p_{3/2}, pode-se inferir que um teor praticamente constante de fósforo permaneceu a uma profundidade de até 2,53 nm na goethita durante todo o período experimental. Desse modo, a extração incompleta efetuada com a solução Mehlich I não se deveu exclusivamente à ocorrência de difusão intrapartícula do elemento. O aumento da cobertura da superfície por fósforo com o aumento do tempo de residência também não resultou em uma maior facilidade de extração em resposta ao aumento relativo de complexos de superfície monodentados observado por Abdala et al (2015b) como resultado do aumento da cobertura ou "loading" de fósforo na superfície da goethita.

Como mencionado para os demais minerais aqui estudados, é bastante plausível que possíveis fosfatos de ferro que se formem na superfície da goethita durante a sorção, e que assim imobilizem o elemento, possam ser solubilizados pela solução Mehlich I. Cálculos de equilíbrio químico realizados com software Visual MINTEQ 4.0 por exemplo mostram que em uma suspensão de estrengita (FePO₄.2H₂O) em solução Mehlich I preparada na proporção sólido:solução de 3 mg:1 mL há condição para a solubilização de cerca de 26% do fósforo total; já para a proporção sólido:solução de 0,3 mg:1 mL há condição para a solubilização de cerca de 26% do fósforo total; já para a proporção sólido:solução de 0,3 mg:1 mL há condição para a solubilização de 100% do fósforo total. Logo, considerando-se que em uma eventual precipitação em superfície haveria uma quantidade muito menor de precipitado que as dos cenários supracitados, a precipitação em superfície parece não ser o mecanismo responsável pela resistência apresentada por parte do fósforo sorvido à goethita à extração com a solução Mehlich I.

De modo distinto ao observado para a gibbsita e para a hematita, minerais em que houve efeito do tempo de residência sobre o teor de fósforo não-extraível por Mehlich I, na goethita esse teor permaneceu, como acima mencionado, praticamente constante ao longo de todo o período de sorção. O fato de a fração extraível permanecer constante ao logo de todo o tempo de residência indica não haver mudança dos complexos de superfície formados entre o fósforo e a goethita, ou seja, que os mesmos passem, por exemplo, de monodentados para bidentados com o aumento do tempo de contato sólido-solução. Tal fato encontra similaridade com as observações de Persson et al. (1996) acerca da formação de apenas complexos monodentados na superfície da goethita e de Abdala et al. (2015a) relativa à ausência de efeito do tempo de residência sobre a mudança de configuração de complexos de superfície formados entre o fósforo e a goethita que se apresentaram como monodentados ao longo de todo o período de 18 dias de sorção em pH 4,5. Considerando-se então a presença de complexos monodentados a possível ocorrência de mono e binucleação talvez possa estar associada à recalcitrância do fósforo à extração com a solução Mehlich I sendo que, nesse caso, tal fração poderia ser representada por complexos monodentados binucleares. Todavia, tal distinção parece estar ainda em aberto requerendo, portanto, maior elucidação.

5. CONCLUSÕES

1. Nas condições de estudo, os minerais apresentam-se na seguinte ordem crescente quanto à capacidade de sorção de P: caulinita, hematita, goethita e gibbsita.

2. A solução Mehlich I não promoveu dissolução dos minerais estudados.

3. Em meio ácido, a caulinita apresenta lenta sorção de P que, uma vez retido a esse mineral, é passível de completa remoção mediante extração com a solução Mehlich I considerando-se uma densidade de partículas de 3 g L⁻¹ e tempo de agitação de 2 horas.

4. Os minerais estudados, com exceção da caulinita, apresentam-se na seguinte ordem crescente quanto à capacidade de tornar o P sorvido parcialmente não extraível com a solução Mehlich I: gibbsita, hematita e goethita.

5. Em meio ácido, a fração de P sorvido à goethita não extraível com a solução Mehlich I é formada, em sua quase totalidade, em até 3 horas.

6. A fração do P sorvido aos minerais gibbsita e hematita não passível de extração com a solução Mehlich I aumenta com o tempo de residência.

7. A difusão intrapartícula não foi o único mecanismo responsável pela existência de uma fração do P sorvido aos minerais gibbsita, hematita e goethita que não é passível de extração com a solução Mehlich I.

REFERÊNCIAS

- Abdala DB, Northrup PA, Arai Y, Sparks DL (2015a) Surface loading effects on orthophosphate surface complexation at the goethite/water interface as examined by extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 437, p. 297-303.
- Abdala DB, Northrup PA, Vicentin FC, Sparks DL (2015b) Residence time and pH effects on the bonding configuration of orthophosphate surface complexes at the goethite/water interface as examined by extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 442, p. 15 21.
- Alves ME, Omotoso O (2009) Improving Rietveld-based clay mineralogic quantification of Oxisols using Siroquant. Soil Science Society of America Journal, v. 73, p. 2191 -2197.
- Arai Y, Sparks DL (2007) Phosphate reaction dynamics in soils and soil components: A multiscale approach. Advances in Agronomy, v. 94, p. 135-179.
- Ashley K, Cordell D, Mavinic D (2011) A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. **Chemosphere**, v. 84, p. 737-746.
- Augusto L, Achat DL, Jonard M, Vidal D, Ringeval B (2017) Soil parent material a major driver of plant nutrient limitations in terrestrial ecosystems. Global Change Biology, v. 23, p. 3808 - 3824.
- Bai J, Ye X, Jia J, Zhang G, Zhao Q, Cui B, Liu X (2017) Phosphorus sorption-desorption and effects of temperature, pH and salinity on phosphorus sorption in marsh soils from coastal wetlands with different flooding conditions. **Chemosphere**, v. 188, p. 677 688.
- Barrón V, Herruzo M, Torrent J (1988) Phosphate adsorption by aluminous hematites of different shapes. **Soil Science Society of America Journal,** v. 52, p. 647 651.
- Barrow NJ (1983) A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. **Journal of Soil Science**, v. 34, p. 733 750.
- Barrow NJ (1984) Modeling the effects of pH on phosphate sorption by soils. Journal of Soil Science, v. 35, p. 283 297.
- Barrow NJ (2008) The description of sorption curves. **European Journal of Soil Science,** v. 59, p. 900 910.
- Barrow NJ (2021*a*) Comparing two theories about the nature of soil phosphate. **European Journal of Soil Science**, v. 72, p. 679-685.
- Barrow NJ (2021*b*) Describing and explaining the reaction of soils with phosphate using existing observations. **European Journal of Soil Science**, v. 72, p. 234 242.
- Bar-Yosef B, Kafkafi U, Rosenberg R, Sposito G (1988) Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: 1. Effect of time, ionic-strength, and pH. Soil Science Society of America Journal, v. 52, p. 1580 - 1585.
- Beckwith RS (1965) Sorbed phosphate at standard supernatant concentration as an estimate of the phosphate needs of soils. Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry, v. 5, p. 52 58.

Besoain E (1985) Mineralogia de arcillas de suelos. San José: IICA, 1216p.

- Bhadha JH, Daroub SH, Lang TA (2012) Effect of kinetic control, soil:solution ratio, electrolyte cation, and others, on equilibrium phosphorus concentration. **Geoderma**, v. 173 174, p. 209 214.
- Brady NC, Weill RR (2008) **The nature and properties of soils.** Upper Saddle River: Prentice Hall, 965p.
- Celi L, Prati M, Magnacca G, Santoro V, Martin M (2020) Role of crystalline iron oxides on stabilization of inositol phosphates in soil. **Geoderma,** v. 374, p. 114442.
- Chipera SJ, Bish DL (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: Powder x-ray diffraction analyses. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p. 398 - 409.
- Colombo C, Barrón V, Torrent J (1994) Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, p. 1261-1269.
- Cordell D, Drangert J-O, White S (2009) The story of phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19, p. 292-305.
- Cordell D, White S (2011) Peak phosphorus: Clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. **Sustainability**, v. 3, p. 2027-2049.
- Cordell D, White S (2014) Life's bottleneck: Sustaining the world's phosphorus for a food secure future. **Annual Review of Environment and Resources,** v. 39, p. 161-188.
- Cornell RM, Schwertmann U (2003) The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences, and uses. Weinheim: Wiley-VCH, 703p.
- Costa ACS, Bigham JM, Rhoton FE, Traina SJ (1999) Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p. 466 473.
- Dean LA (1949) Fixation of soil phosphorus. Advances in Agronomy, v. 1, p. 391 411.
- Dixon JB (1989) Kaolin and serpertine group minerals. In: Dixon JB, Weed SB (eds.) **Minerals in soil environments.** Madison: SSSA, p. 467-525.
- Elser J, Bennett E (2011) A broken biogeochemical cycle. Nature, v. 478, p. 29-31.
- Elzinga EJ, Sparks DL (2007) Phosphate adsorption onto hematite: An *in situ* ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation. Journal of Colloid and Interface Science, v. 308, p. 53 70.
- Embrapa (1997) **Manual de métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 212p.
- Essington ME (2015) **Soil and water chemistry: An integrative approach.** Boca Raton: CRC Press, 656p.
- Essington ME, Stewart MA (2018) Adsorption of antimonate, sulfate, and phosphate by goethite: Reversibility and competitive effects. **Soil Science Society of America Journal**, v. 82, p. 803 814.
- Faquin V (2004) **Nutrição mineral e diagnose do estado nutricional das hortaliças.** Lavras: Universidade Federal de Lavras, 88p.

- Fink JR, Inda AV, Bavaresco J, Barrón V, Torrent J, Bayer C (2016) Adsorption and desorption of phosphorus in subtropical soils as affected by management system and mineralogy. Soil & Tillage Research, v. 155, p. 62 - 68.
- Fraústo Da Silva JJR, Williams RJP (2001) The biological chemistry of the elements: The inorganic chemistry of life. New York: Oxford University Press, 575p.
- George TS, Hinsinger P, Turner BL (2016) Phosphorus in soils and plants facing phosphorus scarcity. **Plant and Soil,** v. 401, p. 1 6.
- Gimsing AL, Borggaard OK (2002) Competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on clay silicates and oxides. **Clay Minerals**, v. 37, p. 509-515.
- Gonçalves JLM, Novais RF, Barros NF, Neves JCL, Ribeiro AC (1989) Cinética de transformação de fósforo lábil em não-lábil em solos de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 13, p. 13-24.
- Grant CA, Flaten D, Tomasiewicz D, Sheppard S (2001) **A importância do fósforo no desenvolvimento inicial da planta.** Informações Agronômicas 95. Piracicaba: Potafós, p. 1-5.
- Guggenheim S, Bain DC, F. Bergaya U, Brigatti MF, Drits VA, Eberl DD, Formoso MLL, Galán E, Merriman RJ, Peacor DR, Stanjek H, Watanabe T (2002) Report of the association internationale pour l'etude des argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2001: Order, disorder and crystallinity in phyllosilicates and the use of the 'crystallinity index'. Clay Minerals, v. 37, p. 389 - 393.
- Guzman G, Alcantara E, Barrón V, Torrent J (1994) Phytoavailability of phosphate adsorbed on ferrihydrite, hematite, and goethite. **Plant and Soil,** v. 159, p. 219-225.
- Harris W, Norman White G (2008) X-ray diffraction techniques for soil mineral identification. In: Ulery AL, Dress LR (eds.) **Methods of soil analysis part 5. Mineralogical methods.** Madison: SSSA, p. 81-115.
- He LM, Zelazny LW, Martens DC, Baligar VC, Ritchey KD (1997) Ionic strength effects on sulfate and phosphate adsorption on γ-alumina and kaolinite: Triple-layer model. **Soil Science Society of America Journal,** v. 61, p. 784 793.
- Hedin LO, Vitousek PM, Matson PA (2003) Nutrient losses over four million years of tropical forest development. **Ecology**, v. 84, p. 2231 2255.
- Hiemstra T, Yong H, van Riemsdijk WH (1999) Interfacial charging phenomena of aluminum (hydr)oxides. **Langmuir,** v. 15, p. 5942 5955.
- Hochella MF (2018) Atomic structure, microtopography, composition, and reactivity of mineral surfaces. In: Hochella MF, White AF (eds.) Mineral-water interface geochemistry. Boston: De Gruyter, p. 87-132.
- Hong ZN, Yan J, Jiang J, Li JY, Xu RK (2020) Isothermal titration calorimetry as a useful tool to examine adsorption mechanisms of phosphate on gibbsite at various solution conditions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 84, p. 1110 1124.
- Hüfner S (2003) **Photoelectron spectroscopy: Principles and applications.** Berlin: Springer-Verlag, 662p.

- Johnston AE, Poulton PR, Fixen PE, Curtin D (2014) Phosphorus: Its efficient use in agriculture. Advances in Agronomy, v. 123, p. 177 228.
- Kafkafi U, Posner AM, Quirk JP (1967) Desorption of phosphate from kaolinite. **Soil Science Society of America Proceedings,** v. 31, p. 348 - 353.
- Ker JC (1995) Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de latossolos do brasil. Viçosa, 181p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
- Krishnamurti GSR, Moharir AV, Sarma VAK (1970) Spectrophotometric determination of iron with orthophenanthroline. **Microchemical Journal**, v. 15, p. 585 589.
- Kunhikrishnan A, Park J, Bolan SS, Naidu R, Bolan NS (2015) Phosphorus-induced (im)mobilization of heavy metal(loid)s in soils. In: Selim HM (ed.) Phosphate in soils. Interaction with micronutrients, radionuclides and heavy metals. Boca Raton: CRC Press, p. 1 - 38.
- Kuo S, Lotse EG (1973) Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. **Soil Science**, v. 116, p. 400 406.
- Kyle JH, Posner AM, Quirk JP (1975) Kinetics of isotopic-exchange of phosphate adsorbed on gibbsite. **Journal of Soil Science**, v. 26, p. 32 43.
- Marschner H (1995) Mineral nutrition of higher plants. London: Academic Press, 889p.
- Menezes-Blackburn D, Giles C, Darch T, George TS, Blackwell M, Stutter M, Shand C, Lumsdon D, Cooper P, Wendler R, Brown L, Almeida DS, Wearing C, Zhang H, Haygarth PM (2018) Opportunities for mobilizing recalcitrant phosphorus from agricultural soils: A review. **Plant and Soil**, v. 427, p. 5-16.
- Mengistu HA, Tessema A, Demlie M**B**, Abiye TA, Roeyset O (2015) Surface-complexation modelling for describing adsorption of phosphate on hydrous ferric oxide surface. **Water SA**, v. 41, p. 157 167.
- Mermut AR, Cano AF (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: Chemical analyses of major elements. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p. 381 - 386.
- Mestdagh MM, Vielvoye L, Herbillon AJ (1980) Iron in kaolinite. 2. Relationship between kaolinite crystallinity and iron content. **Clay Minerals**, v. 15, p. 1 13.
- Meyer G, Bell MJ, Lombi E, Doolette CL, Brunetti G, Novotny EH, Klysubun W, Zhang YQ, Kopittke PM (2021) Phosphorus speciation in the fertosphere of highly concentrated fertilizer bands. **Geoderma**, v. 403, 115208.
- Mikutta C, Lang F, Kaupenjohann M (2006) Citrate impairs the micropore diffusion of phosphate into pure and C-coated goethite. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** v. 70, p. 595-607.
- Mills MM, Ridame C, Davey M, La Roche J, Geider RJ (2004) Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical north atlantic. **Nature**, v. 429, p. 292-294.
- Muljadi D, Posner AM, Quirk JP (1966) Mechanism of phosphate adsorption by kaolinite gibbsite and pseudoboehmite. Part i. Isotherms and effect of pH on adsorption. **Journal of Soil Science**, v. 17, p. 212 229.

- Murphy J, Riley JP (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta,** v. 27, p. 31 36.
- Pantano G, Grosseli GM, Mozeto AA, Fadini PS (2016) Sustentabilidade no uso do fósforo: Uma questão de segurança hídrica e alimentar. **Química Nova,** v. 39, p. 732 - 740.
- Parfitt RL (1979) Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, v. 30, p. 1 50.
- Penn CJ, Warren JG (2009) Investigating phosphorus sorption onto kaolinite using isothermal titration calorimetry. **Soil Science Society of America Journal,** v. 73, p. 560 568.
- Persson P, Nilsson N, Sjoberg S (1996) Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide aqueous interface. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 177, p. 263 275.
- Pritchard DT (1967) Spectrophotometric determination of aluminium in soil extracts with xylenol orange. **Analyst**, v. 92, p. 103 106.
- Rengel Z, Zhang F (2011) Phosphorus sustains life. Plant and Soil, v. 349, p. 1-2.
- Santos DR, Somavilla A, Oliveira LB, Tiecher T (2020) Ciclo biogeoquímico do fósforo, diagnóstico de disponibilidade e adubação fosfatada. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 71 p.
- Santos HC, Oliveira FHT, Salcedo IH, Souza AP, Silva VDM (2011) Kinetics of phosphorus sorption in soils in the state of Paraíba. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** v. 35, p. 1301 1310.
- Sattari SZ, Bouwman AF, Giller KE, Van Ittersum MK (2012) Residual soil phosphorus as the missing piece in the global phosphorus crisis puzzle. **Proceedings of the National Academy of Sciences,** v.109, p. 6348-6353.
- Schwertmann U, Cornell RM (2000) Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization. Weinheim: Wiley-VCH, 204p.
- Shafqat MN, Pierzynski GM (2014) The Freundlich adsorption isotherm constants and prediction of phosphorus bioavailability as affected by different phosphorus sources in two Kansas soils. **Chemosphere**, v. 99, p. 72 80.
- Smil V (2000) Phosphorus in the environment: Natural flows and human interferences. Annual Review of Energy and the Environment, v. 25, p. 53 - 88.
- Sousa DMG, Lobato E (2003) Adubação fosfatada em solos da região do cerrado. Informações Agronômicas 102 (Encarte Técnico). Piracicaba: Potafós, 16p.
- Strauss R, Brummer GW, Barrow NJ (1997) Effects of crystallinity of goethite. 2. Rates of sorption and desorption of phosphate. European Journal of Soil Science, v. 48, p. 101 - 114.
- Suh S, Yee S (2011) Phosphorus use-efficiency of agriculture and food system in the US. **Chemosphere**, v. 84, p. 806-813.

- U.S. Geological Survey (2020) Mineral commodity summaries 2020. Reston: U.S. Geological Survey, 200p.
- Taiz L, Zeiger E, Møller IM, Murphy A (2017) **Fisiologia e desenvolvimento vegetal.** Porto Alegre: Artmed Editora Ltda, 888p.
- Tanuma S, Powell CJ, Penn DR (1994) Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range. **Surface and Interface Analysis**, v. 21, p. 165 176.
- Tilman D, Fargione J, Wolff B, D'antonio C, Dobson A, Howarth R, Schindler D, Schlesinger WH, Simberloff D, Swackhamer D (2001) Forecasting agriculturally driven global environmental change. Science, v. 292, p. 281 - 284.
- Torrent J, Barrón V, Schwertmann U (1990) Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. **Soil Science Society of America Journal**, v. 54, p. 1007 1012.
- Torrent J, Schwertmann U, Barrón V (1994) Phosphate sorption by natural hematites. **European Journal of Soil Science**, v. 45, p. 45 51.

Vaccari DA (2011) Chemosphere phosphorus cycle issue – introduction. **Chemosphere**, v. 84, p. 735 - 736.

- van Emmerik TJ, Sandstrom DE, Antzutkin ON, Angove MJ, Johnson BB (2007) P-31 solidstate nuclear magnetic resonance study of the sorption of phosphate onto gibbsite and kaolinite. **Langmuir**, v. 23, p. 3205 - 3213.
- van Kauwenbergh SJ (2010) **World phosphate rock reserves and resources.** Muscle Shoals: IFDC, 48p.
- van Lagen B (1996) Soil analysis. In: Buurman P, van Lagen B, Velthorst EJ (eds.) **Manual for soil and water analysis.** Leiden: Backhuys Publishers, p. 1 120.
- van Raij B, Peech M (1972) Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of tropics. **Soil Science Society of America Proceedings,** v. 36, p. 587 593
- Wei SY, Tan WF, Liu F, Zhao W, Weng LP (2014) Surface properties and phosphate adsorption of binary systems containing goethite and kaolinite. **Geoderma**, v. 213, p. 478 484.
- White GN, Dixon JB (2002) Kaolin-serpentine minerals. In: Dixon JB, Schulze DG (eds.) **Soil** mineralogy with environmental applications. Madison: SSSA, p. 389 414.
- Zhang H, Elskens M, Chen G, Chou L (2019) Phosphate adsorption on hydrous ferric oxide (HFO) at different salinities and pHs. **Chemosphere**, v. 225, p. 352 359.