C E N A

BC-026

RETENÇÃO DO FÓSFORO (^{32}P) POR ÓXIDOS DE FERRO SINTÉTICOS

V.C.Bittencourt
M.N.S.Montanheiro

21 de fevereiro de 1975

CENA
BIBLIOTECA
N.o 3460

BOLETIM CIENTÍFICO

CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA
USP-CNEN
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA "LUIZ DE QUEIROZ"
PIRACICABA-SP
- BRASIL -

ÍNDICE

página

RESUMO 01

SUMMARY 02

1. INTRODUÇÃO 03

2. MATERIAL E MÉTODO 04

2.1. Óxidos de ferro sintéticos 04

2.2. Isotermas de retenção do fósforo 04

2.3. Retenção física e química do P 05

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO 06

4. BIBLIOGRAFIA 16

RETENÇÃO DO FÓSFORO (^{32}P) POR ÓXIDOS DE FERRO SINTÉTICOS*

V.C.Bittencourt - Depto. de Química - ESALQ
M.N.S.Montanheiro - Bolsista - CNEN

R E S U M O

Os dados obtidos neste trabalho mostraram que a retenção do P por óxidos de ferro pode ser atribuída a dois processos de adsorção, um químico e um físico. O primeiro que se dá com grande intensidade com as quantidades iniciais adicionadas de P é de natureza química sendo seguido pela interação física, após a superfície das partículas atingirem uma certa saturação.

É sugerido que o fosfato adsorvido quimicamente induz uma carga negativa nas partículas, as quais, passam a repulsar novas quantidades do elemento que seriam fisicamente adsorvidas. Entretanto, devido a um processo de difusão dos íons fosfatos para as camadas mais internas dos óxidos, a superfície destes se recupera e novas porções do ânion podem ser retidas.

---

* - Trabalho apresentado à XXVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência. Recife, Pe., 1 974.

Recebido para publicação em 20 de novembro de 1 974.

PHOSPHORUS RETENTION (^{32}P) BY SYNTHETIC IRON OXIDES

S U M M A R Y

The P retention by iron oxides was characterized as a chemical adsorption process followed by a physical adsorption. The former process was very intense with initial amounts of added P but after a certain surface saturation is reached physical interaction occurs.

It was supposed that the chemically adsorbed phosphate confers a negative charge on the iron oxide particles, which repels any further physical adsorption of the anion. However due to diffusion of phosphate ions into the internal layers of the iron oxides, their surface can retain further amounts of P.

1. INTRODUÇÃO

O P adicionado a solos Latosol Roxo, Terra Roxa Estruturada e Latosol Vermelho Escuro - fase arenosa se combina inicialmente de uma maneira intensa com os constituintes ferrosos, porém esses valores tendem a atingir um máximo e depois decrescer, com o aumento da concentração do íon na solução de equilíbrio. Esse comportamento não é entretanto observado para as frações de fosfato que se ligam ao Al e ao Ca *(BITTENCOURT e ZAMBELLO JR., 1973)*.

De um modo geral, os solos do Estado de São Paulo contém teores consideráveis de constituintes ferrosos, principalmente magnetita, concreções ferruginosas e óxidos de ferro livre *(SERVIÇO NACIONAL DE PESQUISAS AGRONÔMICAS, 1960)*. Muita atenção tem sido dada para a influência desses compostos nas propriedades dos solos, principalmente com respeito a retenção de fosfatos *(KITTRICK e JACKSON, 1956; SUMNER, 1963; MOURA FILHO e BUOL, 1972)*. Assim tem sido verificado que a adsorção máxima de P calculada pela isoterma de Langmuir está altamente correlacionada com o teor de óxidos de ferro livre dos solos *(BITTENCOURT e ZAMBELLO JR., 1973)*.

Apesar do Fe ocorrer em diversas formas, a fração mais reativa nos processos iônicos é aquela denominada de "óxido de ferro livre", a qual se encontra na fração argila dos solos e é constituída principalmente de óxidos de ferro amorfos e cristalinos *(OADES, 1963)*. Entretanto, devido a falta de métodos analíticos apropriados, esses óxidos tem sido classificados apenas quanto a sua reatividade *(SCHWERTMANN, 1964; McKEAGUE et alii,1971; BITTENCOURT e MONTANHEIRO, 1974)*. Portanto, o estudo das reações que particularmente ocorrem entre o P e os constituintes ferrosos é até certo ponto difícil de ser interpretado quando se empregam amostras de solos. Desse modo o objetivo deste trabalho é o estudo dessas reações, empregando-se soluções marcadas com ^{32}P e óxidos de ferro sintéticos.

2. MATERIAL E MÉTODO

2.1. Óxidos de ferro sintéticos

A preparação dos óxidos sintéticos já foi descrita por *BITTENCOURT e MONTANHEIRO (1974)*, porém em resumo, consta da precipitação do Fe de uma solução de $Fe_2(SO_4)_3$ 0,01 M com NH_4OH 0,1 M a pH 4,2 e da queima do precipitado a várias temperaturas. Para simplificação, os óxidos serão denominados de Ox_{100}, Ox_{500} e Ox_{900}, de acordo com a temperatura a que foram submetidos.

A identificação através dos difratogramas de raio X e dos termogramas *(BITTENCOURT e MONTANHEIRO, 1974)* evidenciaram que o Ox_{100} apresenta-se predominantemente constituído de substância amorfa ao passo que o Ox_{900} mostra picos de hematita bem cristalizada e o Ox_{500} características intermediárias, isto é, de material pobremente cristalizado. Além disso, ainda de acordo com esses autores, a extração diferencial do Fe com oxalato ácido de amônio e ditionito-citrato de sódio indicou que a reatividade dos materiais decresce do Ox_{100} para o Ox_{500} e deste para o Ox_{900}.

2.2. Isotermas de retenção do fósforo

As isotermas de retenção do P pelos óxidos sintéticos foram obtidas pela agitação de 50 mg do material com 25 ml de solução de $CaCl_2$ 0,01 M contendo doses crescentes de P (9,3 a 120,88 µg P/ml) as quais, foram marcadas recebendo cada uma 25 mCi de ^{32}P na forma de fosfato de sódio livre de carregador. Séries de suspensões foram agitadas por 2, 7, 22, 47, 90, 240 e 360 horas, após o que foram centrifugadas e alíquotas da solução sobrenadante transferidos para pranchetes. Após secagem com lâmpada infra vermelha foram radioensaiadas usando-se um detector Geiger-Muller de janela(1,4mg/cm^2). A diferença entre o teor de P adicionado e o que restou na solução após o equilíbrio foi considerado como "P retido" pelo óxido.

2.3. Retenção física e química do P

Os materiais usados para o tempo de equilíbrio de 360 horas, após a centrifugação foram lavados várias vezes com solução de Na Cl 1 M, com álcool etílico e deixados secar ao ar. Alíquotas foram então tratadas com soluções de oxalato ácido de amônio e ditionito-citrato de sódio sucessivamente *(BITTENCOURT e MONTANHEIRO, 1974)*. O teor de P nos extratos resultantes foi determinado pelo método colorimétrico baseado no emprego do reativo sulfo-bismuto-molibdico com redução pelo ácido ascórbico *(JEAN, 1956; CATANI e BATAGLIA, 1968)*.

A quantidade de P adsorvido fisicamente foi considerada neste trabalho como sendo a diferença entre o teor total do elemento retido após o tempo de equilíbrio de 360 horas, e o teor determinado nos óxidos por extração com soluções de oxalato ácido de amônio e ditionito de sódio-citrato de sódio *(BITTENCOURT e MONTANHEIRO, 1974)*. Por outro lado, as concentrações de P determinados através dos processos de extração foram considerados como sendo a fração adsorvida quimicamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de adsorção do P pelo óxidos de ferro sintéticos, a vários intervalos de tempo de equilíbrio (Fig. 1) indicam que a quantidade do ânion retido decresce do Ox_{100} para o Ox_{500} e é praticamente desprezível no Ox_{900}. Os dados concordam com os valores dos índices obtidos pela extração diferencial (FeO/Fed), os quais, caracterizam uma maior reatividade do Ox_{100} em relação ao Ox_{500} e ao Ox_{900} *(BITTENCOURT e MONTANHEIRO, 1974)*.

As isotermas de adsorção obtidas com o Ox_{100}, indicam uma retenção inicial aniônica de alta energia, que tende a atingir um valor máximo e depois decrescer com o aumento da concentração de P adicionado. Esse comportamento, entretanto, não é apresentado pelo Ox_{500} e portanto pode ser atribuído a uma característica de retenção dos óxidos de ferro mais reativos. Um mesmo tipo de reação já foi encontrado por *BITTENCOURT e ZAMBELLO JR. (1973)* em solos do Estado de São Paulo que apresentam altos teores de óxidos de ferro livre (LR e LEa).

De acordo ainda com a Fig. 1, o valor máximo de retenção de P, começa ocorrer somente após um tempo de equilíbrio de 22 horas. Parece que nessas condições, o fosfato inicialmente adsorvido induz uma certa carga negativa à partícula do óxido, a qual seria então responsável pela repulsão de novas quantidades do ânion. *DESPHANDE et alii (1968)* admitem que as partículas de óxidos de ferro podem se tornar negativas pela adsorção de ânions como o fosfato e portanto passam a apresentar uma pequena atividade como agente cimentante do solo. Do mesmo modo tem sido verificado que a CTC de solos tropicais é aumentada pela adição de fosfatos *(SCHALSCHA et alii, 1973)*.

Conforme já tem sido verificado o P pode se combinar com os constituintes dos solos através de vários processos *(BITTENCOURT e ZAMBELLO JR., 1974)*, os quais podem ser divididos em físicos e quími

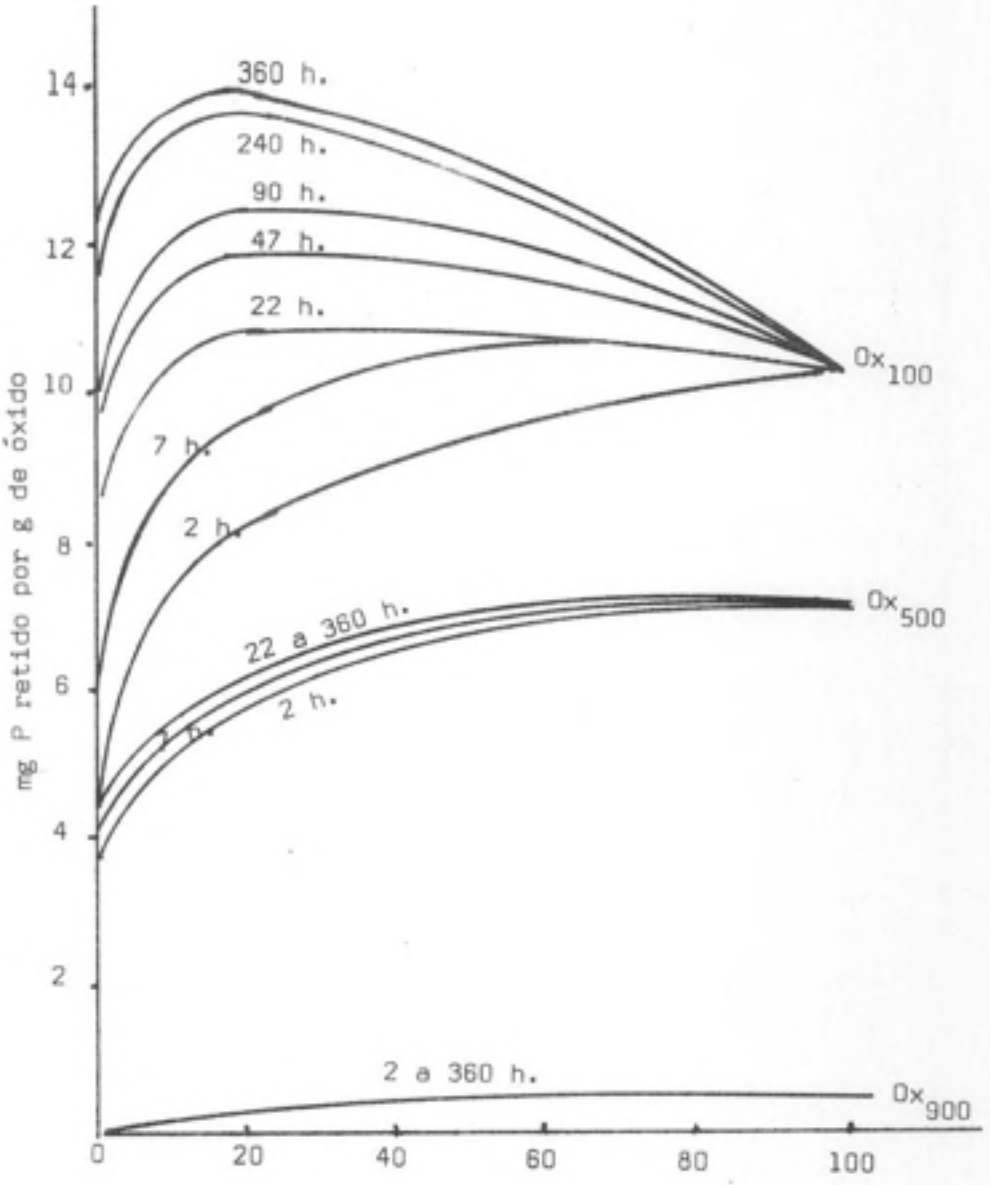

Fig. 1 - Isotermas de adsorção do P por óxidos de ferro após vários tempos de equilíbrio.

cos. O primeiro corresponde a uma interação do íon com a superfície das partículas dos solos, enquanto que o último tende a dar origem a formação de compostos de baixa solubilidade ou acarretar a oclusão do P.

No Ox_{100} (Fig. 2), as quantidades de P combinadas quimicamente tendem a crescer rapidamente e adquirir um valor constante com o aumento da concentração do ânion na solução de equilíbrio, indicando que um estado de saturação é atingido. Entretanto esse processo de combinação química, é menos intenso no Ox_{500}, e, apesar de uma certa saturação inicial ser conseguida, pode ser observado um ligeiro aumento na retenção do P com a concentração da solução de equilíbrio.

O Ox_{900} mostra uma retenção de P desprezível indicando que as substâncias bem cristalizadas apresentam realmente uma pequena reatividade e portanto participam apenas discretamente os processos iônicos dos solos. Nestas condições, possivelmente se dá uma reação inicial entre os radicais superficiais do óxido e o fosfato, formando uma camada protetora de fosfato precipitado que isolaria o óxido cristalino *(TAYLOR et alii 1965)*. Este fosfato retido entretanto é na sua maior parte extraído com oxalato de amônio (Tabela 1) indicando que apesar do Ox_{900} se mostrar cristalino ao raio X, uma pequena fração mais reativa ainda persiste, a qual, poderia ser responsável pela pequena reatividade dessa substância. Esses dados, até certo ponto coincidem com os obtidos por *McKEAGUE et alii(1971)* que verificaram que o oxalato extrai uma certa quantidade de Fe da goetita e da hematita.

A reação de retenção mais lenta porém crescente mostrada pelo Ox_{500} possivelmente é devida a difusão dos íons fosfatos inicialmente localizados na superfície para o interior das partículas. Esse comportamento já foi observado por *SYERS et alii(1970)*, os quais admitiram que em alguns solos contendo óxidos de ferro cristalinos não completamente formados, o P é incorporado às camadas inferiores

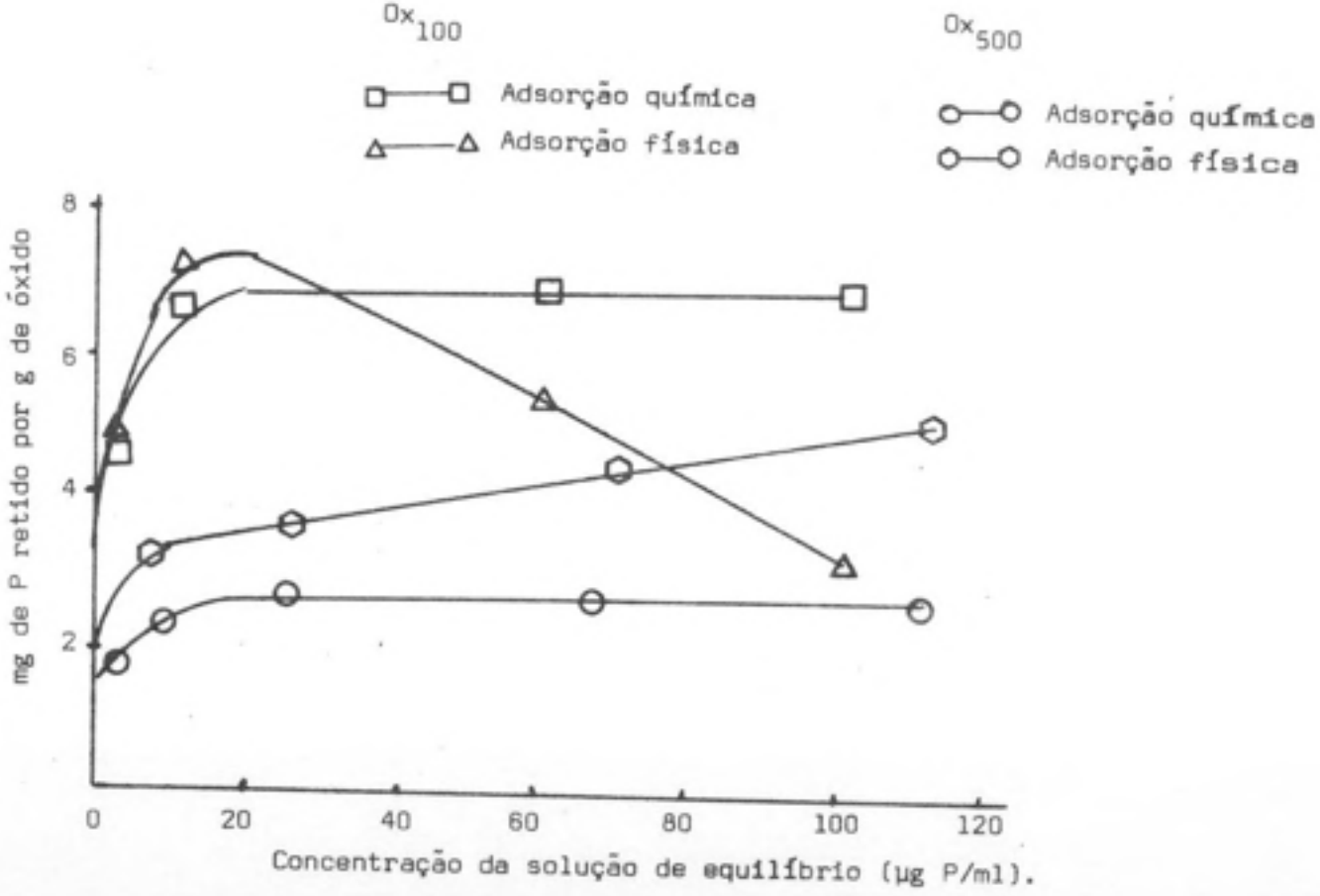

Fig. 2 - Isotermas do P adsorvido física e quimicamente pelo Ox_{100} e Ox_{500}

Tabela 1 - Fósforo adicionado, retido e extraído pelos diversos óxidos de ferro após um tempo de equilíbrio de 360 horas.

Óxido	P					
	Adicionado	Total retido	Extraído			Total retido extraído
			Oxalato	Ditionito	Total	
	mg de P/g de óxido					
Ox_{100}	4,65	4,65	2,43	-	2,43	2,22
	9,30	9,30	4,70	-	4,70	4,60
	18,60	13,99	6,79	-	6,79	7,20
	41,84	12,36	6,85	-	6,85	5,51
	60,44	10,19	6,82	-	6,82	3,37
Ox_{500}	4,65	4,20	2,11	0,26	2,37	1,83
	9,30	5,69	3,09	0,36	3,45	2,24
	18,60	6,38	3,40	0,38	3,78	2,60
	41,84	7,19	3,97	0,48	4,45	2,74
	60,44	7,19	4,09	0,40	4,49	2,70
Ox_{900}	4,65	0,109	0,084	0,025	0,109	-
	9,30	0,367	0,320	0,047	0,367	-
	18,60	0,420	0,389	0,031	0,420	-
	41,84	0,250	0,236	0,014	0,250	-
	60,44	0,837	0,794	0,043	0,837	-

CENA
3460
Biblioteca

destes, aumentando os teores de P ocluido a custa das formas mais solúveis. Do mesmo modo, *DE (1961)* verificou que a não linearidade das isotermas de Freundlich obtidas para o processo de retenção do fosfato pelos óxidos de ferro pode ser explicada admitindo-se um processo de adsorção química com a formação de várias camadas. Além disso, *RAMULU et alii(1967)* obtiveram altas correlações entre a fixação do P e os teores de Fe extraídos com oxalato e ditionito, evidenciando a formação de ligações de maior energia entre os íons. Portanto o processo de retenção pode ser considerado como sendo constituído inicialmente de uma adsorção química, a qual, ocasionando uma certa saturação momentânea das cargas dos óxidos, é então seguida da adsorção física. O primeiro processo é considerado parcialmente reversível *(BACHE, 1964)*, porém com a penetração do ânion para as camadas mais internas *(BAUWIN e TYNER, 1957)* dá-se uma espécie de regeneração das superfície dos óxidos, as quais se tornam novamente a reter maiores quantidades de P *(JURINAK, 1966)*.

Percentualmente, comparando-se as adsorções físicas e química (Figs. 3 e 4) observa-se que, principalmente no Ox_{100} os processos dependem da concentração do P adicionado. Assim, a adsorção química tende a predominar na presença de baixas e altas concentrações do elemento na solução de equilíbrio, enquanto que a interação física adquire um valor máximo em concentrações intermediárias. Pode ser admitido que com teores mais elevados de P na solução de equilíbrio, novas cargas sejam desenvolvidas para a adsorção química, as quais sendo satisfeitas vão conferir um caracter negativo as partículas, provocando uma certa repulsão dos íons fosfatos.

O Ox_{500} entretanto devido a uma menor reatividade não apresenta esse tipo de interação. Porém de qualquer modo, a adsorção física tende a decrescer ligeiramente com o aumento da concentração do P adicionado, enquanto que a adsorção química mostra um certo aumento. Ainda deve ser notado que apesar de suas características de material mal cristalizado, o Ox_{500} retém quimicamente cerca de 60%

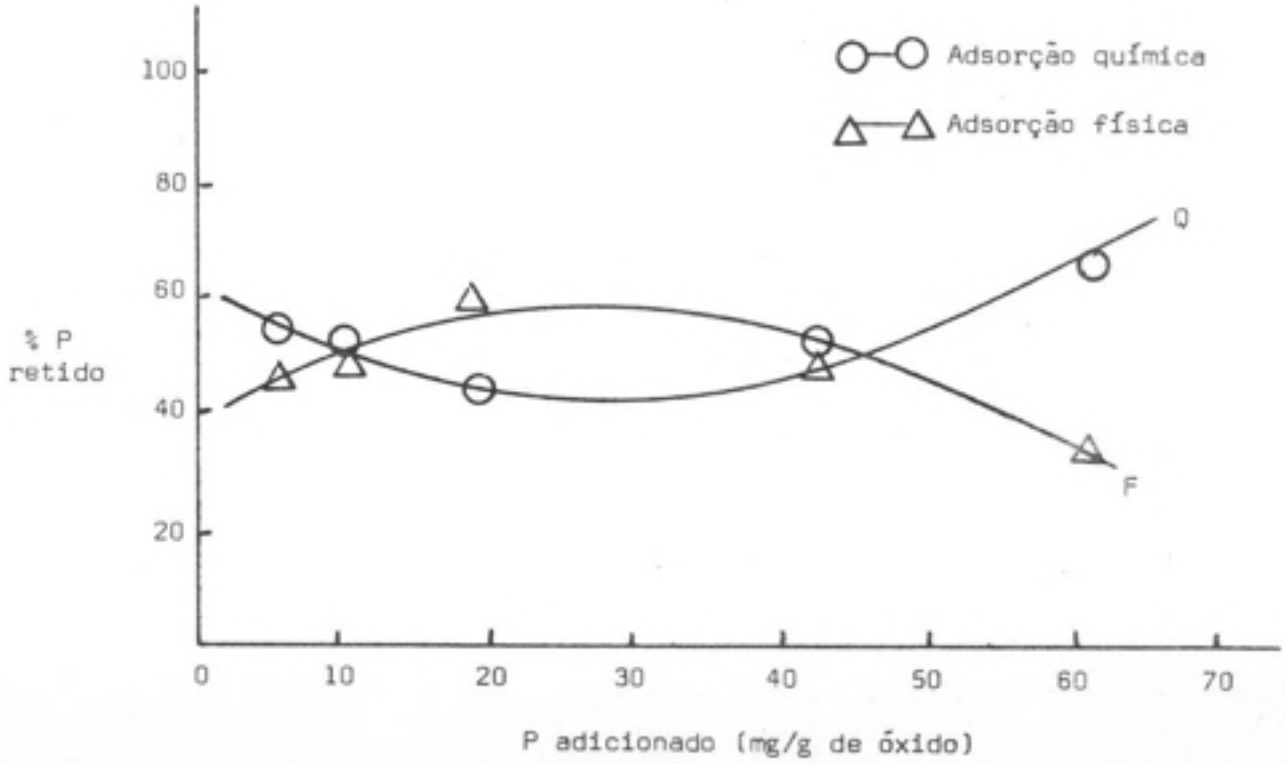

Fig. 3 - Adsorção física e química percentual pelo Ox_{100} em função do P adicionado.

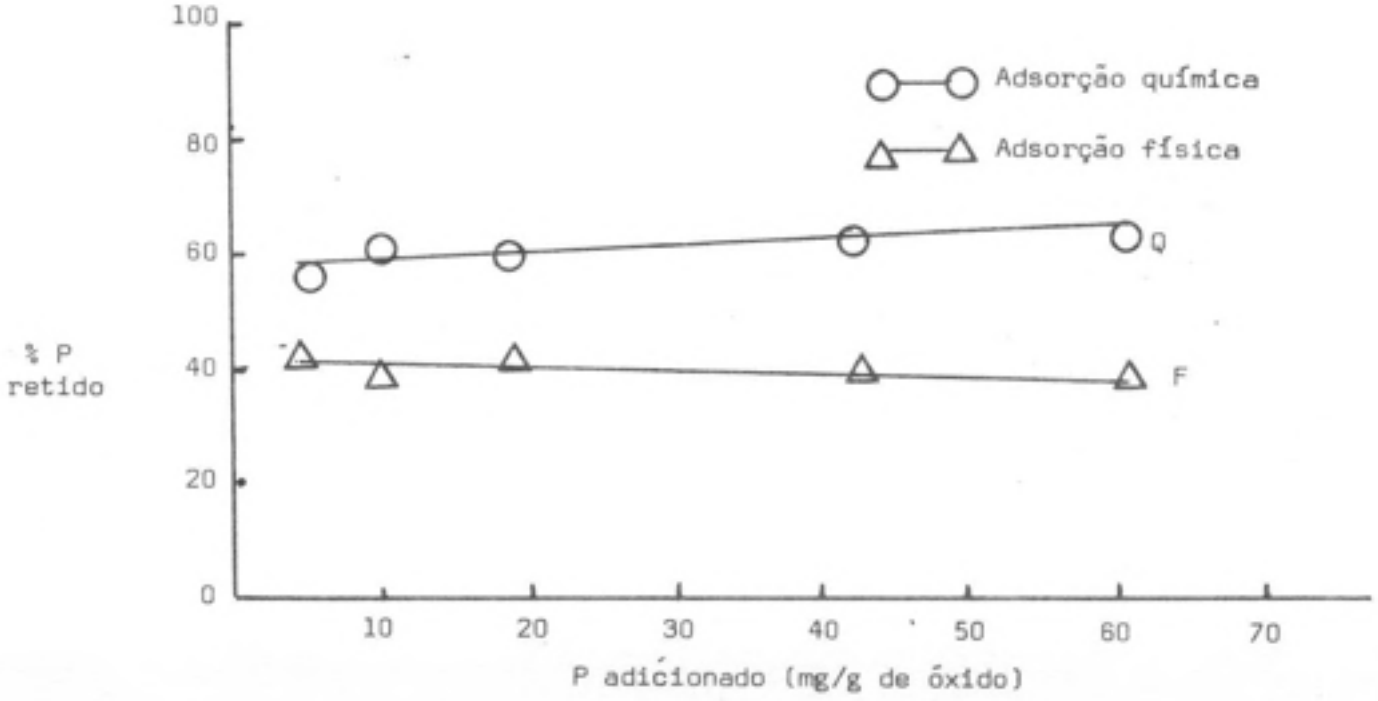

Fig. 4 - Adsorção física e química percentual pelo Ox_{500} em função do P adicionado.

do P total retirado da solução de equilíbrio o que vem evidenciar que esses materiais podem contribuir significativamente para as propriedades iônicas dos solos.

Os dados do estudo cinético da retenção total de P (adsorção física + adsorção química) pelo Ox_{100} e Ox_{500} são apresentados na Fig. 5. No primeiro caso para uma concentração inicial de 18,60 µg P por mg de óxido, duas constantes de velocidade são observadas, as quais caracterizam dois tipos de interação. Uma primeira mais intensa que pode ocorrer num prazo de até 2 horas (deve ser salientado que a primeira determinação analítica foi feita nesse intervalo de tempo) e a segunda mais lenta que se prolonga até 360 horas. Para concentrações de P inicial mais elevadas (120,90 µg P/mg de óxido) somente uma interação se manifesta e um estado de equilíbrio é atingido mostrando que nessas condições uma certa saturação da superfície é atingida. O mesmo ocorre com o Ox_{500} que apresentando uma menor capacidade de retenção e já mostra o estado de equilíbrio com uma concentração inicial de 18,60 µg P por mg de óxido.

Portanto de um modo geral pode ser sugerido que nos solos os dois processos de retenção do P devem se manifestar e a predominância de um sobre o outro dependerá da concentração do elemento na solução de equilíbrio, da reatividade dos constituintes presentes e do estado de saturação de suas superfícies.

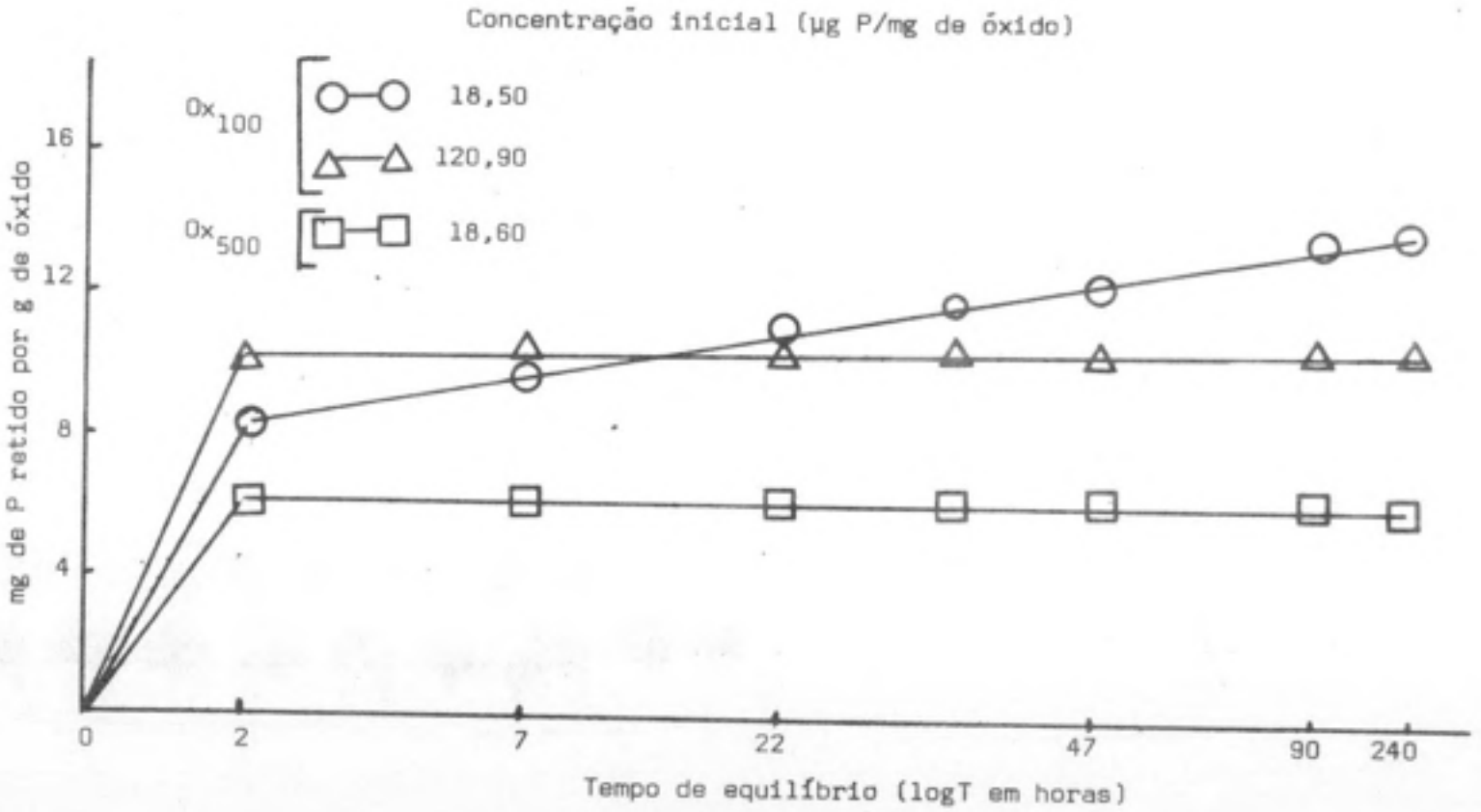

Fig. 5 - Adsorção de P pelo Ox_{100} e Ox_{500} em função do tempo de equilíbrio.

4. BIBLIOGRAFIA

BACHE, B.W. - 1964. Aluminium and iron phosphate studies relating to soils. II. Reactions between phosphate and hydrous oxides. J. Soil Sci. 15: 110-116.

BAUWIN, G.R. e E. TYNER - 1957. The nature of reductant-soluble phosphorus in soils and soil concretions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21: 250-257.

BITTENCOURT, V.C. & E. ZAMBELLO JR. - 1973. Comportamento do fósforo em solos tropicais. I. Isotermas de adsorção. Boletim BC-012. CENA. Piracicaba, SP. 23 pp.

_____ *- 1974.* Comportamento do fósforo em solos tropicais. III. Reações de retenção. Em publicação. Boletim CENA. Piracicaba, SP.

_____ *& M.N.S. MONTANHEIRO - 1974.* Caracterização das formas de óxidos de ferro dos solos tropicais através de extração química. Em publicação. Boletim CENA. Piracicaba, SP.

CATANI, R.A. & O. BATAGLIA - 1968. Formas de ocorrência do fósforo no solo latossólico. Anais da ESALQ. 25: 99-119.

DE, S.K. - 1961. Adsorption of phosphate ion by hydrous ferric, chromic and aluminium oxides. Part I. With not organic materials added. Kolloid Z. 170: 134-140.

DESPHANDE, T.L.; D.L. GREENLAND & J.P. QUIRK - 1968. Changes in soil properties associated with the removal of iron and aluminium oxides. J. Soil Sci. 19: 108-122.

JEAN, M. - 1956. Étude du dosage du phosphorus et de l'arsenic dans les aciers pour colorimétric. Anal Chim. Acta, 14: 172-182.

JURINAK, J.J. - 1966. Surface chemistry of hematite: anion penetration effect on water adsorption. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30: 559-562.

KITTRICK, J.A. & M.L. JACKSON - 1956. Electron-microscope observations of the reaction of phosphate with minerals, leading to a unified theory of phosphate fixation in soils. J. Soil Sci. 7: 82-89.

McKEAGUE, J.A., J.E. BRYDON & N.M. MILES - 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminium in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35: 33-38.

MOURA FILHO, W., S.W. BUOL & E.J. KAMPRATH - 1972. Studies of a latosol roxo (Eutrutox) in Brazil: phosphate reactions. Experientiae 13: 235-247.

OADES, J.M. - 1963. The nature and distribution of iron compounds in soils. Soils and Fertilizers. 26: 69-80.

RAMULU, U.S.S., P.F. PRATT & A.L. PAGE - 1967. Phosphorus fixation by soils in relation to extractable iron oxides and mineralogical composition. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31: 193-196.

SCHALSCHA, E.B., P.F. PRATT, T. KINJO & J. AMARA - 1972. Effect of phosphate salts as saturating solutions in cation-exchange capacity determinations. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 36: 912-914.

SERVIÇO NACIONAL DE PESQUISAS AGRONÔMICAS - 1960. Comissão de Solos. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo. Rio de Janeiro. Ministério da Agricultura, Boletim 12. 634 pp.

SUMNER, M.E. - 1963. Effect of iron oxides on positive and negative charges in clays and soils, Clay Miner. Bull. 5: 218-226.

SCHWERTMANN, U. - 1964. Differenzierung der eisenoxide des bondes durch extraktion mit ammonium oxalat-losung. Z. Pflanzenem Dung, Bodenkunde. 105: 194-202.

SYERS, J.K.; J.D.H. WILLIAMS; T.W. WALKER & S.L. CHAPMAN - 1970. Mineralogy and forms of inorganic phosphorus in a graywacke soil-rock weathering sequence. Soil Sci. 110: 100-106.

TAYLOR, A.M.; E.L. GURNEY & A.W. FRAZIER - 1965. Precipitation of phosphate from ammonium phosphate solutions by iron oxide and aluminium hydroxide. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29: 317-320.

CENA
Biblioteca