

ADSORÇÃO DE FOSFATO E SULFATO EM SOLOS COM CARGAS ELÉTRICAS VARIÁVEIS⁽¹⁾

J. C. CASAGRANDE⁽²⁾, L. R. F. ALLEONI⁽³⁾,
O. A. CAMARGO⁽⁴⁾ & M. BORGES⁽⁵⁾

RESUMO

As interações dos ânions fosfato e sulfato com os colóides do solo são expressivas, principalmente com óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, cujas cargas elétricas de superfície variam com o pH e com a força iônica do meio. O objetivo deste trabalho foi estudar a adsorção de fosfato e de sulfato em amostras superficiais e subsuperficiais de um Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf), um Latossolo Amarelo ácrico (LAW) e um Nitossolo Vermelho eutroférrico (NVef) da região norte do estado de São Paulo, Brasil. A isoterma de Langmuir foi utilizada para obter a adsorção máxima de fosfato e sulfato pelos solos. Para simular a adsorção, utilizou-se o modelo tetraplanar. As adsorções dos ânions foram superiores nas amostras de subsuperfície, cujos teores de matéria orgânica eram menores. As adsorções máximas foram menores no LAW, que apresentou as menores concentrações de óxidos de Fe e Al. A adsorção de fosfato diminuiu com a elevação do pH até 5 ou 6; no entanto, em pH acima de 6 a adsorção aumentou. Para o sulfato, a adsorção diminuiu com a elevação do pH em toda a faixa estudada. Os potenciais elétricos superficiais obtidos pelo modelo tetraplanar não foram realísticos, embora ele tenha se mostrado abrangente quanto ao entendimento dos efeitos do pH e das concentrações de fosfato e sulfato em relação às variações dos potenciais, além de ser eficiente na simulação da adsorção dos ânions.

Termos de indexação: fosfato, sulfato, adsorção, pH, modelagem, Latossolos.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em outubro de 2001 e aprovado em outubro de 2002.

⁽²⁾ Professor Adjunto, Departamento de Recursos Naturais e Proteção Ambiental, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Caixa Postal 153 CEP 13600-970 Araras (SP). Bolsista do CNPq. E-mail: bighouse@power.ufscar.br

⁽³⁾ Livre Docente, Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura “Luiz Queiroz” – ESALQ/USP. Caixa Postal 9, CEP 13418-970 Piracicaba (SP). Bolsista do CNPq. E-mail: lrfalleo@esalq.usp.br

⁽⁴⁾ Pesquisador Científico, Centro de Solos e Recursos Ambientais, Instituto Agronômico – IAC. Caixa Postal 28, CEP 13001-970 Campinas (SP). Bolsista do CNPq. E-mail: o.camargo@sigmabbs.com.br

⁽⁵⁾ Mestranda do Programa de Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ/USP. Bolsista da FAPESP. E-mail: miborges@base.com.br

SUMMARY: *PHOSPHATE AND SULFATE ADSORPTION ON SOILS WITH VARIABLE ELECTRIC CHARGE*

Interactions between P and S anions and soil colloids are significant, mainly those rich in iron and aluminum oxides, whose electric surface charges vary according to the pH and ionic strength of the solution. The objective of this study was the evaluation of phosphate and sulfate adsorption on surface and subsoil samples of a clayey Anionic Acrudox, a medium-textured Anionic Acrudox and a clayey Rhodic Kandiudalf from the northern region of the State of São Paulo, Brazil. Maximum phosphate and sulfate adsorption was determined by the isotherm of Langmuir, and the four layer model used for adsorption simulation. Phosphate and sulfate adsorption were superior on the subsoil, where organic matter contents were lower. On LAw samples, which presented lowest iron and aluminum oxide concentrations, maximum adsorption was smaller. Phosphate adsorption decreased when pH values were elevated up to 5 or 6, but pH above 6 provided higher adsorption rates. Sulfate adsorption decreased with pH elevation. Values obtained for the electric surface potential by the four layer model were not realistic, although the model was efficient for the simulation of anion adsorption and provides a comprehensive understanding of pH, and phosphate and sulfate concentration effects on surface potential variations.

Index terms: phosphate, sulfate, adsorption, pH, model.

INTRODUÇÃO

Os principais constituintes da fração coloidal do solo nas regiões tropicais são a matéria orgânica, as argilas do tipo 1:1 e, em especial, os óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio, que apresentam cargas elétricas variáveis com o pH e com a força iônica do meio. Nos solos altamente intemperizados, os óxidos são os principais responsáveis pela alta retenção de fosfato e de sulfato (Parfitt, 1978). O efeito do pH na adsorção do fosfato e do sulfato varia com a constituição mineralógica do solo e com a faixa de pH estudada (Haynes, 1982). O pH influenciou na proporção dos ânions H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} na solução do solo, na quantidade de cargas elétricas negativas e positivas, ou seja, no potencial elétrico na superfície dos colóides com cargas elétricas variáveis, e na formação de polímeros de alumínio com elevada capacidade de retenção de fosfato (Haynes, 1982). Para o sulfato, normalmente, ocorre decréscimo na adsorção com a elevação do pH, dependendo do aumento do número de cargas negativas na superfície dos colóides do solo, como observado por Couto et al. (1979) em solos de cerrado brasileiro.

As isotermas de Freundlich e de Langmuir são equações matemáticas utilizadas para descrever e auxiliar a interpretação da adsorção de íons pelos solos desde Olsen & Watanabe (1957). Os modelos de complexação de superfície, por sua vez, são de uso mais recente (Barrow, 1987; Casagrande & Camargo, 1997). Tais modelos interpretam quimicamente a adsorção, considerando a concentração de soluto, do pH e da força iônica do meio. O modelo tetraplanar simula a adsorção em função do pH, considerando a variação do potencial elétrico dos colóides do solo e da quantidade de íons em solução (Barrow, 1987;

Casagrande & Camargo, 1997). A aplicação do modelo a resultados experimentais é restrita, já que os potenciais eletrostáticos no plano de adsorção dos íons fosfato e sulfato, ψ_a , não podem ser medidos, uma vez que o modelo não considera as constantes de equilíbrio entre as espécies adsorvidas e os colóides do solo, que são necessárias para o cálculo do potencial. Portanto, é necessário atribuir valor ao potencial elétrico inicial, o que o torna um parâmetro ajustável. Casagrande & Camargo (1997) estudaram a adsorção de fosfato em solos ácidos e verificaram que, apesar de os valores determinados para potencial eletrostático na simulação da adsorção não serem realísticos, o modelo foi além de um simples ajuste de curva, na medida em que permitiu interpretar as variações de pH e de concentração de fosfato na solução de equilíbrio.

O objetivo deste trabalho foi avaliar não só o efeito do pH na adsorção de fosfato e sulfato em solos com cargas elétricas variáveis, mas também a adequação da descrição da adsorção desses ânions pelo modelo tetraplanar.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram estudadas três amostras superficiais (0,0 a 0,2 m) e três subsuperficiais (na maior expressão do horizonte B), de um Latossolo Vermelho acriférrico típico (LVwf) textura argilosa/muito argilosa; um Latossolo Amarelo ácido típico (LAw) textura argilosa e um Nitossolo Vermelho eutroférrico típico (NVEf) textura muito argilosa, coletados em Ribeirão Preto e Guairá na região norte do estado de São Paulo, Brasil. As amostras foram

incubadas por três meses, até pH constante, após a adição de carbonato de cálcio ou ácido clorídrico, para obter valores de pH de 4 a 8.

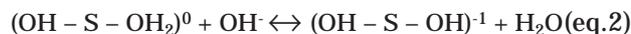
As análises químicas (Quadro 1) foram realizadas conforme Camargo et al. (1986): o fósforo em solução foi determinado por meio da medida colorimétrica do fosfomolibdato, formado pela reação entre fósforo e molibdato em ácido sulfúrico e reduzido com ácido ascórbico; a matéria orgânica foi oxidada com dicromato de potássio para determinação do carbono orgânico; o pH foi obtido em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ na relação solo: solução 1:2,5; os teores de óxidos foram obtidos após ataque sulfúrico; o ferro foi reduzido pelo ditionito e complexado pelo citrato de sódio; o ferro e o alumínio mal cristalizados foram solubilizados em ácido oxálico e seu sal de amônio, e o teor de argila foi obtido pelo método da pipeta. O ponto de efeito salino nulo (PESN) foi determinado por titulação com H⁺ e OH⁻ em três concentrações de KCl (Alleoni & Camargo, 1994a). A carga elétrica líquida foi estimada a partir do gráfico do PESN (Alleoni & Camargo, 1994b). A superfície específica foi determinada pelo método de Cihacek & Bremner (1979), pela retenção do éter monoetilico do etilenoglicol (EMEG), proposto por Heilman et al. (1965).

A adsorção de fósforo foi avaliada após adição de KH₂PO₄ em doses equivalentes a 40, 80, 120, 160, 200, 240 e 280 mg dm⁻³ de P, sendo utilizado CaCl₂ 0,0025 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. Amostras com 2,00 g de terra fina seca ao ar, em duplicata, foram agitadas por 24 h em agitador horizontal com 20 mL de cada solução. O mesmo foi feito para o sulfato, porém as concentrações foram de 2, 4, 8, 16, 24, 32, 48 e 64 mg dm⁻³ de S, adicionados na forma de K₂SO₄. Após a agitação, foi medido o pH, e as suspensões foram filtradas. As quantidades de fósforo e sulfato adsorvidas foram estimadas após subtração do fósforo e do sulfato determinados no sobrenadante em relação à quantidade inicialmente adicionada. Como o pH aumenta com a adição de doses de fósforo, cada isoterma de adsorção foi corrigida para um valor de pH igual para todas as doses aplicadas. A extrapolação foi feita para valores inteiros de pH a partir de gráficos construídos, relacionando adsorção e pH para cada dose estudada. Para o sulfato, o ajuste não foi necessário, pois o pH permaneceu constante após sua adição aos solos.

Os valores de adsorção máxima de fósforo e sulfato utilizados no modelo tetraplanar foram estimados a partir da equação de Langmuir ($x/m = KCb / (1 + KC)$), em que x/m é a massa de soluto por unidade de massa do adsorvente, K é a constante relacionada com a energia de ligação soluto-adsorvente, C é a concentração de equilíbrio do soluto e b é a quantidade máxima de soluto adsorvida. Para a obtenção de b , foram consideradas as isotermas ao pH 4, nas quais a adsorção dos ânions foi maior.

A superfície neutra do modelo tetraplanar é representada por OH-S-OH₂, na qual ocorre

diminuição do potencial elétrico superficial negativo com o aumento da acidez do solo (eq.1), bem como aumento com a elevação do pH (eq.2) (Bowden et al., 1977):



O modelo leva em conta as variações de pH, força iônica, concentração do elemento adsorvido e sua afinidade com os colóides do solo, o que assegura ampla aplicabilidade para solos e minerais (Barrow, 1987).

A reação entre um íon e a superfície carregada do solo envolve um componente que reflete a afinidade química entre ambos. A atividade do íon i próximo da superfície (a_{is}) pode ser relacionada com sua atividade em solução (a_i) da seguinte forma (Bowden et al., 1977): $a_{is} = K a_i e^{-\psi_a Z_i F / RT}$, em que K é a constante de ligação, a qual é característica do íon e da superfície considerada, Z_i é a valência do íon, ψ_a é o potencial eletrostático no plano de adsorção a , F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta. O termo a_i pode ser substituído por $\alpha \gamma c$, sendo α a proporção do íon presente, γ o coeficiente de atividade e c é a concentração do íon em solução. A atividade a_{is} do íon pode ser considerada igual à taxa de sítios ocupados em relação aos sítios disponíveis, ou seja $\theta / (1 - \theta)$, em que θ é a proporção de sítios ocupados (Bowden et al., 1977). Assim, tem-se a equação 3:

$$\theta = \frac{K \alpha \gamma c e^{-\psi_a Z_i F / RT}}{1 + K \alpha \gamma c e^{-\psi_a Z_i F / RT}} \quad (eq.3)$$

O modelo tetraplanar calcula os parâmetros ajustáveis, constante de ligação do íon com a superfície dos colóides, K , e o potencial elétrico superficial do solo, ψ_a , os quais serão utilizados para simular a adsorção pelas amostras de solos para os valores de pH e concentrações de fósforo e sulfato adicionadas ao solo. Os valores dos potenciais elétricos de superfície também foram calculados pela equação de Nernst: $\psi_N = 59,1$ (PESN-pH), para compará-los com os obtidos pelo modelo tetraplanar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos três solos, os teores de carbono da camada superficial foram superiores aos das amostras subsuperficiais (Quadro 1). Os solos ácidos revelaram carga líquida negativa em superfície e positiva em subsuperfície, enquanto o Nitossolo apresentou balanço negativo de cargas em ambas as profundidades. Nos solos ácidos, os valores de PESN foram bem mais elevados em profundidade, graças aos menores teores de matéria orgânica e à

Quadro 1. Atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos

Solo	Camada	C	pH H ₂ O	ΔpH	PESN	Carga líquida	SE	K _i	Fe ₂ O ₃ a.s.	Fe livre	Fe m. crist.	Al ₂ O ₃ a.s.	Al	Caulinita	Gibbsita	Argila
	m	g kg ⁻¹				mmol. kg ⁻¹	m ² g ⁻¹		g kg ⁻¹							
NVEf	0-0,20	26	5,7	-0,9	3,7	-25	134	1,89	270	150	12	170	8	300	120	820
	0,50-0,75	7	6,0	-0,7	3,6	-35	151	1,74	280	150	14	200	7	290	150	700
LVwf	0-0,20	20	6,4	-0,9	3,6	-14	65	0,93	320	160	13	200	10	270	460	600
	1,00-1,20	5	5,3	0,3	5,7	2	76	0,87	340	170	9	200	7	230	490	640
LAW	0-0,20	16	4,6	-0,6	3,4	-12	65	0,98	70	40	2	90	6	240	250	350
	1,00-1,30	6	5,1	0,6	6,1	6	53	0,97	70	40	2	130	8	210	240	450

Latossolo Vermelho acrífero típico (LVwf), Latossolo Amarelo ácrico típico (LAW) e Nitossolo Vermelho eutroférrico típico (NVEf); C = Carbono; ΔpH = pH_{KCl}-pH_{H₂O}; PESN = Ponto de Efeito Salino Nulo; SE = Superfície específica; K_i = Índice de intemperização (%SiO₂/60)(%Al₂O₃/102); Fe₂O₃ a.s. e Al₂O₃ a.s. = Óxidos de ferro e alumínio extraídos pelo ácido sulfúrico; m.crist. = mal cristalizado.

predominância de óxidos de ferro e alumínio, mostrando altos valores de PESN (Bell & Gillman, 1978). O NVEf continha teores de caulinita superiores e de gibbsita inferiores aos dos ácricos, o que acarretou valores de PESN inferiores ao pH do solo, com potencial elétrico negativo em todo o perfil. Os valores de K_i para o LVwf e LAW foram inferiores a 1,0, o que caracteriza um sistema de carga elétrica variável.

Quanto à granulometria, o NVEf apresentou textura muito argilosa, o LVwf argilosa, e o LAW argilo-arenosa. Os valores de superfície específica (SE) evidenciaram a predominância de minerais de argila 1:1 e óxidos. Os teores de óxidos de ferro e de alumínio a.s. (extraído pelo ácido sulfúrico) foram inferiores no LAW, tanto em superfície como em profundidade.

Para todos os pHs, o fosfato e o sulfato foram mais adsorvidos nos horizontes subsuperficiais. Possivelmente, para os solos ácricos, cujos teores de óxidos eram homogêneos ao longo do perfil, o menor teor de matéria orgânica da camada subsuperficial, com conseqüente PESN mais elevado, proporcionou maior capacidade de adsorção dos ânions. Nestas amostras, o balanço de carga foi positivo até pHs próximos a 5,5. Os valores de ΔpH e da carga líquida corroboram essa afirmação. Com isso, a adsorção dos ânions foi maior, em virtude da menor repulsão pelas superfícies dos óxidos de Fe e de Al, predominantes nessa situação. A ação da matéria orgânica também está associada ao recobrimento dos óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio, bloqueando os sítios de adsorção de sua superfície e reduzindo sua capacidade de adsorver ânions como o sulfato (Couto et al., 1979). A maior retenção de sulfato em camadas subsuperficiais de solos altamente intemperizados tem importância para o manejo da fertilidade desses solos, uma vez que ela pode reduzir as perdas do ânion por lixiviação.

Independentemente da profundidade e do pH, o LAW apresentou valores menores de fosfato adsorvido do que o NVEf e o LVwf. As concentrações de Fe₂O₃ e Al₂O₃ e Fe livre e mal cristalizado nos solos NVEf e LVwf foram maiores do que no LAW (Quadro 1), o que explica os menores valores de adsorção máxima para este último (Quadro 2). Os grupos FeOH e, ou, FeOH₂⁺ da superfície dos óxidos reagem com o fosfato da solução e formam complexos do tipo FeOP(O₂)OFe (Parfitt et al., 1977; Parfitt, 1978). Reações semelhantes ocorrem com caulinita e gibbsita, presentes em grandes quantidades no NVEf e no LVwf. Nestes minerais, o fosfato se liga a grupos Al(OH)²⁺H₂O da superfície da gibbsita e das arestas quebradas de caulinita (Parfitt et al., 1977) e forma um complexo do tipo AlOP(O₂)OAl, com estrutura semelhante àquela formada na reação com óxidos de ferro.

A adsorção de fosfato diminuiu quando o pH variou de 4 a 5 e aumentou quando passou de 6 para 7, para as doses 160 e 280 mg dm⁻³ de P (Figura 1), corroborando a constatação de Haynes (1982). Para a menor dose (40 mg dm⁻³), todo o fosfato adicionado foi adsorvido pelos solos. Naidu et al. (1990) e Curtin et al. (1992) também verificaram, em solo argiloso, que o aumento do pH inicialmente diminuiu a adsorção de fosfato, aumentando apenas a partir de pH 5,2. As curvas de adsorção de fósforo ocorrem dessa forma quando o eletrólito suporte é um sal de cálcio (Camargo et al., 1975; Curtin et al., 1992). Quando o sal contém sódio, a adsorção diminui com a elevação do pH em toda a faixa estudada. Com a elevação do pH, há diminuição da concentração de alumínio em solução e do alumínio trocável e, conseqüentemente, formação de polímeros de Al-hidroxila com elevada capacidade de retenção de fosfato (Hayes, 1982). A maior adsorção de fosfato com a elevação do pH pode ser explicada pela

Quadro 2. Potenciais elétricos calculados pelo modelo tetraplanar (ψ_a) e pela equação de Nernst (ψ_N), constantes de dissociação (α), constante de afinidade (K) e adsorção máxima (Mads) para fosfato e sulfato, para diferentes valores de pH para o LVwf, LAw e NVef, coletados em superfície e profundidade

Solo	Fosfato						Sulfato					
	pH ⁽¹⁾	ψ_a	ψ_N	α	K	Mads	pH ⁽²⁾	ψ_a	ψ_N	α	K	Mads
		— mV —			L mol ⁻¹	mg kg ⁻¹		— mV —			L mol ⁻¹	mg kg ⁻¹
LVwf Superfície	5	-68	-83	0,0088	10	1.152	4,8	-52	-71	0,99	0,01	280
	6	-102	-142	0,081	10	714	6,2	-60	-154	0,99	0,01	269
	7	-124	-201	0,470	10	952	8,0	-62	-260	0,99	0,01	204
Profundidade	8	-125	-260	0,898	10	1.760	-	-	-	-	-	-
	4	-36	100	0,00087	10	2.739	4,8	-5	53	0,99	0,001	665
	5	-67	41	0,0088	10	1.867	5,4	-6	18	0,99	0,001	359
	6	-98	-18	0,081	10	1.432	7,2	-11	-89	0,99	0,001	235
LAw Superfície	7	-120	-77	0,470	10	1.556	8,1	-15	-142	0,99	0,001	129
	4	-14	-35	0,00087	10	796	3,5	-19	-6	0,99	0,01	294
	5	-58	-95	0,0088	10	564	5,0	-25	-95	0,99	0,01	219
	6	-90	-154	0,0081	10	498	6,5	-30	-183	0,99	0,01	182
Profundidade	7	-102	-213	0,470	10	723	8,0	-36	-272	0,99	0,01	180
	4	-35	121	0,00087	10	1.369	3,5	-13	150	0,99	0,001	1.092
	5	-73	62	0,0088	10	1.398	3,9	-14	127	0,99	0,001	936
	6	-103	3	0,0081	10	620	6,4	-15	-21	0,99	0,001	655
NVef Superfície	7	-116	-56	0,470	10	910	8,2	-20	-127	0,99	0,001	374
	4	-31	-21	0,00087	10	1.444	4,5	-26	-50	0,99	0,01	384
	5	-71	-80	0,0088	10	646	5,6	-30	-115	0,99	0,01	229
	6	-90	-139	0,0081	10	1.105	7,9	-39	-251	0,99	0,01	206
Profundidade	7	-111	-198	0,470	10	1.395	-	-	-	-	-	-
	4	-43	-24	0,00087	10	2.654	3,4	-4	12	0,99	0,001	699
	5	-74	-83	0,0088	10	1.975	6,2	-10	-154	0,99	0,001	252
	6	-104	-142	0,0081	10	1.508	8,0	-23	-260	0,99	0,001	160
	7	-127	-201	0,470	10	1.481	-	-	-	-	-	-

⁽¹⁾ Valores de pH calculados pela variação do pH, considerando a adição de doses de fosfato ao solo. ⁽²⁾ Valores de pH medidos após a adsorção, pois não houve variação do pH da solução com a adição de doses de sulfato.

formação de complexos Ca-fosfato (Camargo et al., 1975). No entanto, o potencial elétrico dos colóides do solo-Ca torna-se mais negativo com a elevação do pH e, ao mesmo tempo, ocorre aumento na proporção de íons fosfatos divalentes em solução. Por isso, o aumento do número de cargas negativas nos colóides do solo com a elevação do pH, que provoca a repulsão dos íons fosfatos, é superado pelo aumento da concentração de HPO₄²⁻ em solução (Curtin et al., 1992). Como resultado, há incremento da adsorção com a elevação do pH, a partir de 5 (NV_{ef}) e 6 (LV_{wf}) em superfície e LA_w em superfície e profundidade (Figura 2).

A adsorção de sulfato foi maior nos menores valores de pH (Figura 3). Como o número de cargas negativas aumentou com o aumento do pH em solos ácidos, houve repulsão do sulfato (Marsh et al., 1987; Guadalix & Pardo, 1990). Isto indica que os sítios e, ou, mecanismos de adsorção de sulfato pelos solos não devem ser os mesmos que do fosfato, uma vez que, para este, a adsorção nem sempre diminuiu com

a elevação do pH. A adsorção de fosfato pelos colóides do solo é específica, sendo os oxidróxidos de Fe e Al os principais componentes da fração coloidal responsáveis pela sua adsorção (Parfitt, 1978; Sposito, 1984, 1989; He et al., 1997). Para o sulfato, no entanto, o mecanismo de ligação aos colóides do solo é ainda controverso. Agbenin (1997) verificou que a retenção de sulfato por um Alfissolo caulinitico não foi significativamente afetada pela força iônica e pela natureza do eletrólito suporte (CaCl₂, KCl e NaCl), revelando ser a adsorção específica.

Entretanto, outros autores não têm encontrado tal evidência. Para Marsh et al. (1987), é provável que o sulfato seja adsorvido eletrostaticamente, embora a quantidade adsorvida tenha excedido as cargas positivas. O sulfato é adsorvido aos colóides por mecanismo de complexação de esfera externa, graças ao caráter prontamente trocável do sulfato adsorvido (Sposito, 1989). Embora tenham observado esse comportamento, Curtin & Syers (1990)

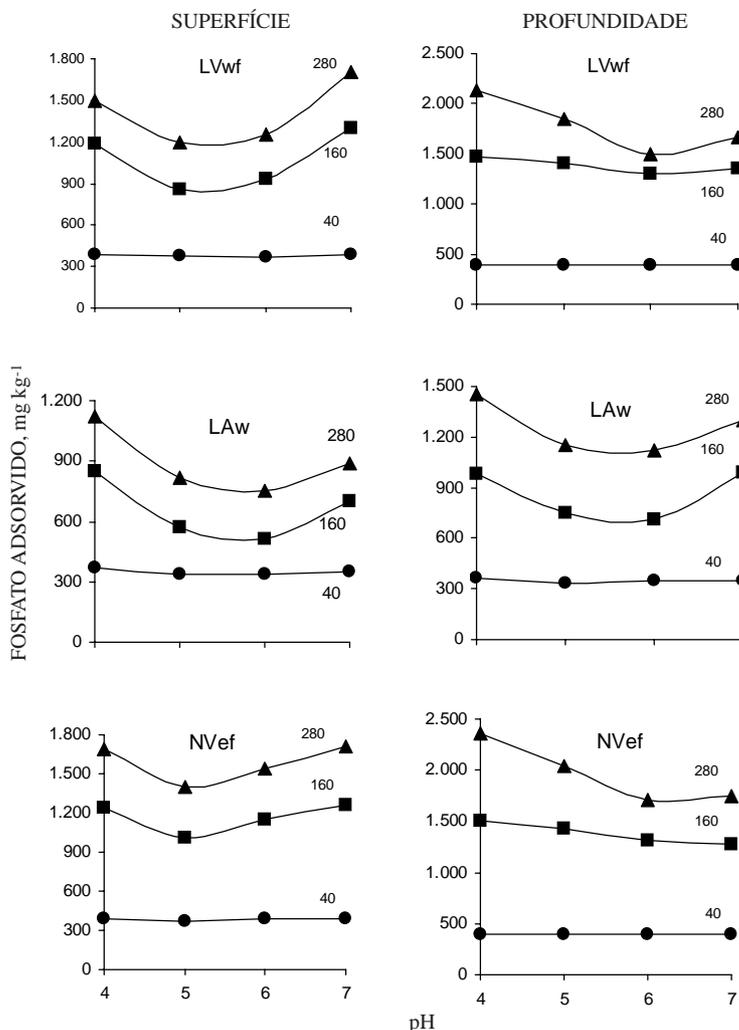


Figura 1. Fosfato adsorvido em função do pH para Latossolo Vermelho acríferico (LVwf), Latossolo Amarelo ácrico (LAw) e Nitossolo Vermelho eutroférico (NVef) em superfície e profundidade, para as doses de 40, 160 e 280 mg kg⁻¹ de P.

verificaram que a adsorção de sulfato promoveu a formação de cargas positivas pela liberação do OH⁻. Segundo os autores, o sulfato penetra na camada de Stern, sem, no entanto, coordenar-se quimicamente com os átomos da superfície. De acordo com He et al. (1996), a adsorção de sulfato por caulinita e alumina se dá pela formação de complexo de esfera externa, ocorrendo primeiramente a protonação da superfície e, a seguir, a adsorção de sulfato. He et al. (1997) verificaram a ocorrência desse tipo de complexo e obtiveram boa adequação da adsorção de sulfato com o modelo triplanar.

Os potenciais eletrostáticos ψ_a para cada valor de pH foram estimados para obter o melhor ajuste aos dados experimentais (Quadro 2). Os potenciais elétricos das amostras superficiais foram mais negativos do que das amostras subsuperficiais, considerando o maior teor de matéria orgânica, uma vez que a constituição mineralógica, para cada solo, foi semelhante nas duas profundidades. Com a

elevação do pH, os potenciais elétricos tornaram-se mais negativos, conforme preconizado pelo modelo.

No entanto, para simular a adsorção de sulfato pelo modelo tetraplanar, as diferenças entre os potenciais obtidos pela variação do pH foram bem menores do que para a de fosfato. Exemplificando, para simular a adsorção de sulfato na amostra superficial do LVwf, o potencial eletrostático variou de -52 para -62 mV, quando o pH variou de 4,8 para 8,0, respectivamente; para simular a adsorção de fosfato, a variação do potencial elétrico foi de -68 para -125 mV, quando o pH variou de 5 para 8, respectivamente, porque o fosfato tem maior energia de ligação com o solo que o sulfato. Assim, os valores de ψ_a obtidos pelo modelo tetraplanar para simular a adsorção de fosfato foram de quatro a onze vezes maiores do que para sulfato.

A constante de afinidade (K) para fosfato foi muito superior à do sulfato; ocorrendo o inverso com a constante de dissociação (α), a qual foi bem maior

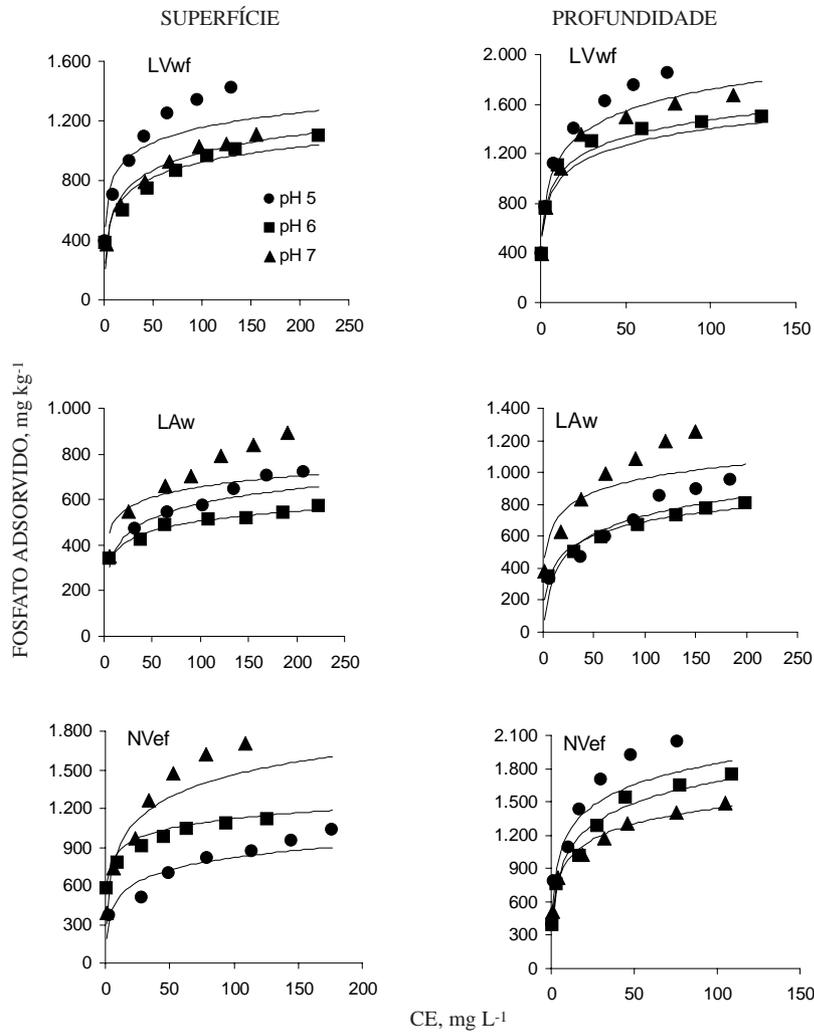


Figura 2. Adsorção de fosfato determinada (marcadores) e simulada pelo modelo tetraplanar (linhas) em função da concentração de equilíbrio (CE), para diferentes valores de pH para o Latossolo Vermelho ácricífero (LVwf), Latossolo Amarelo ácrico (LAw) e Nitossolo Vermelho eutrófico (NVef).

para o sulfato. A adsorção máxima do sulfato foi bastante inferior à do fosfato. Como os parâmetros são multiplicados (equação 3), uma pequena variação de ψ_a com o pH foi suficiente para explicar a adsorção de sulfato. Quanto à determinação de ψ_N em função do pH (Quadro 2), por meio da equação de Nernst, percebeu-se que os valores foram substancialmente diferentes e com maior amplitude, quando comparados aos potenciais determinados pelo modelo tetraplanar. Além disso, o valor da constante de ligação K , parâmetro ajustável, empregada para a adsorção de fosfato foi de 10 L mol^{-1} ; para sulfato a constante foi de $0,1 \text{ L mol}^{-1}$ para as amostras de superfície, e de $0,01$ para as de subsuperfície (Quadro 2). Ou seja, o valor de K foi de cem a mil vezes maior para simular a adsorção de fosfato do que para o sulfato, o que revela maior afinidade do fosfato com os colóides do solo, reforçando a hipótese de ser o sulfato adsorvido principalmente por mecanismos de esfera externa.

Embora estes dois parâmetros, ψ_a e K , mostrem a grande diferença quanto à adsorção desses dois ânions, não é possível inferir diretamente a respeito do tipo de ligação do sulfato com os colóides dos solos estudados.

O modelo tetraplanar pode ser criticado quanto ao realismo, uma vez que as reações dos íons com as superfícies dos colóides não são especificadas (Barrow, 1984, 1987). Dada a interdependência entre os parâmetros, ocorre ajuste de curva com a variação do potencial eletrostático, com vistas em adequar a simulação dos resultados de adsorção. No entanto, apesar dessa restrição quanto ao ajuste de curva, o modelo representa um avanço em relação às equações de Langmuir e Freundlich, uma vez que simula razoavelmente a variação da adsorção em função do pH. O modelo também é abrangente quanto ao entendimento dos efeitos do pH na adsorção de fosfato e sulfato, considerando as variações dos potenciais eletrostáticos obtidos, e eficiente na simulação da adsorção dos ânions estudados, com

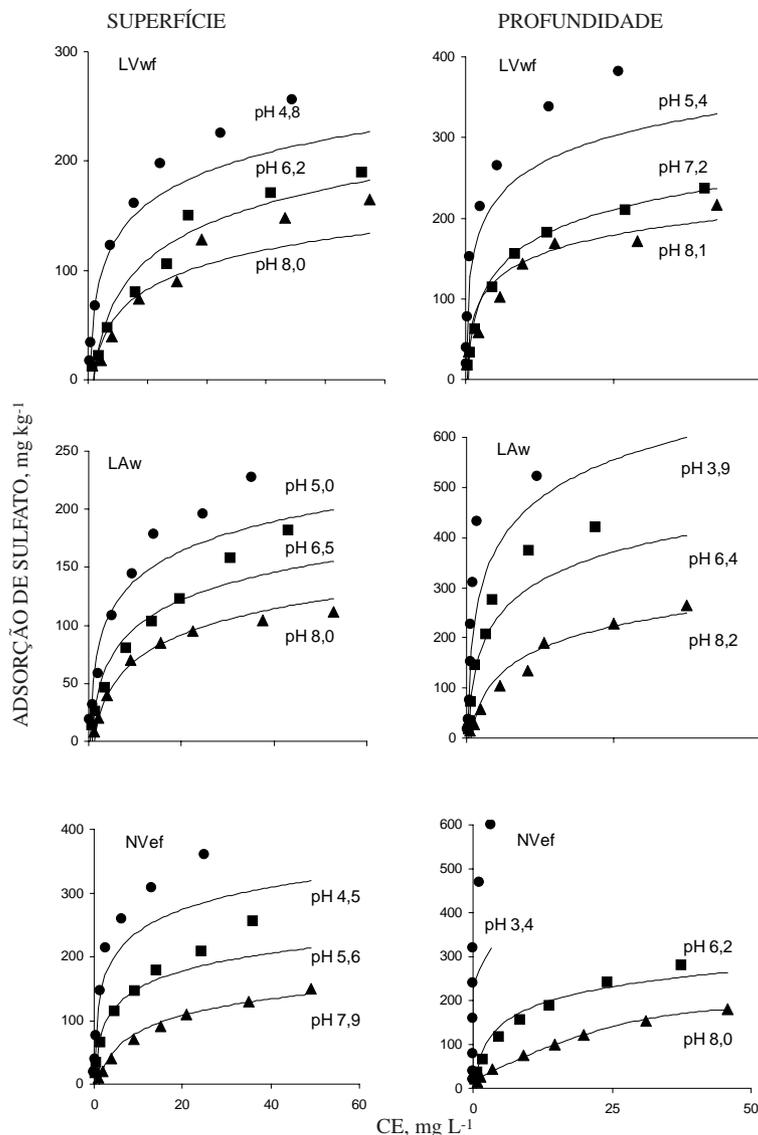


Figura 3. Adsorção de sulfato determinada (marcadores) e simulada pelo modelo tetraplanar (linhas) em função da concentração de equilíbrio (CE), para diferentes valores de pH para o Latossolo Vermelho ácriférico (LVwf), Latossolo Amarelo ácrico (LAw) e Nitossolo Vermelho eutroférico (NVef).

exceção apenas para as concentrações mais elevadas das isotermas obtidas para fosfato nos valores mais baixos de pH (Figura 2) e para as concentrações mais elevadas das isotermas de maior adsorção para o sulfato (Figura 3).

CONCLUSÕES

1. A adsorção de sulfato diminuiu com a elevação do pH para toda a faixa estudada, enquanto para o fosfato a adsorção aumentou acima de pH 6, aproximadamente.

2. Os sítios e, ou, mecanismos de adsorção de sulfato pelos solos não devem ser os mesmos que

para fosfato, pois, para este, a adsorção nem sempre diminuiu com a elevação do pH.

3. Os potenciais elétricos superficiais obtidos pelo modelo tetraplanar não foram realísticos, embora o modelo tenha sido eficiente na simulação e compreensivo quanto ao entendimento dos efeitos do pH na adsorção de fosfato e sulfato.

LITERATURA CITADA

- AGBENIN, J.O. Sulfate retention by kaolinitic Alfisols from Nigerian savanna. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61:53-57, 1997.
- ALLEONI, L.R.F. & CAMARGO, O.A. Pontos de efeito salino nulo de latossolos ácricos. *R. Bras. Ci. Solo*, 18:175-180, 1994a.

- ALLEONI, L.R.F. & CAMARGO, O.A. Potencial elétrico superficial e carga elétrica líquida de Latossolos ácidos. R. Bras. Ci. Solo, 18:181-185, 1994b.
- BARROW, N.J. Modelling the effects of pH on phosphate sorption by soils. J. Soil Sci., 35:283-297, 1984.
- BARROW, N.J. Reactions with variable charge soils. Netherlands, Martinus Nijhoff, 1987. 191p.
- BELL, L.C. & GILLMAN, G.P. Surface charges characteristics and soil solution composition in highly weathered soils. In: ANDREW, C.S. & KAMPATH, E.J., eds. Mineral nutrition of legumes in tropical and subtropical soils. Melbourne, CSIRO, 1978. p.37-57.
- BOWDEN, J.W.; POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical-charge development and titration curves. Aust. J. Soil Res., 15:121-36, 1977.
- CAMARGO, O.A.; RAIJ, B. van & GROHMANN, F. Influência de cátions trocáveis e pH na fixação de fósforo em solos. Ci. Cult., 28:678-681, 1975.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos. Campinas, Instituto Agrônomo, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)
- CASAGRANDE, J.C. & CAMARGO, O.A. Adsorção de fosfato em solo com caráter ácido avaliada por um modelo de complexação de superfície. R. Bras. Ci. Solo, 21:353-360, 1997.
- CIHACEK, J.L. & BREMMER, J.M. A simplified ethylene glycol monoethyl ether procedure for assessment of soil surface area. Soil Sci. Soc. Am. J., 43:821-2, 1979.
- COUTO, W.; LATHWELL, D.J. & BOULDIN, D.R. Sulfate sorption by two Oxisols and one Alfisol of the tropics. Soil Sci., 127:108-116, 1979.
- CURTIN, D. & SYERS, J.K. Mechanism of sulphate adsorption by two tropical soils. J. Soil Sci., 41:295-304, 1990.
- CURTIN, D.; SYERS, J.K. & BOLAN, N.C. Phosphate sorption by soil in relation to exchangeable cation composition and pH. Soil Chem. Miner., 31:137-149, 1992.
- GUADALIX, M.E. & PARDO, M.T. Sulphate sorption by variable charge soils. J. Soil Sci., 42:607-14, 1990.
- HAYNES, R.J. Effects of liming on phosphate availability in acid soils: a critical review. Plant Soil, 68:289-308, 1982.
- HE, L.M.; ZELAZNY, L.W.; BALIGAR, V.C.; RITCHEY, K.D. & MARTENS, D.C. Hydroxyl-sulfate exchange stoichiometry on γ -Al₂O₃ and kaolinite. Soil Sci. Soc. Am. J., 60:442-452, 1996.
- HE, L.M.; ZELAZNY, L.W.; BALIGAR, V.C.; RITCHEY, K.D. & MARTENS, D.C. Ionic strength effects on sulfate and phosphate adsorption on γ -alumina and kaolinite: triple-layer model. Soil Sci. Soc. Am. J., 61:784-793, 1997.
- HEILMAN, M.D.; CARTER, D.L. & GONZALES, C.L. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. Soil Sci., 100:409-13, 1965.
- MARSH, K.B.; TILLMAN, R.W. & SYERS, J.K. Charge relationships of sulfate sorption by soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 51:318-23, 1987.
- NAIDU, R.; SYERS, J.K.; TILLMAN, R.W. & KIRKMAN, J.H. Effect of liming and added phosphate on charge characteristics of acid soils. J. Soil Sci., 41:157-164, 1990.
- OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. Soil Sci. Soc. Am. J., 21:144-9, 1957.
- PARFITT, R.L.; FRASER, A.R.; RUSSEL, J.D. & FARMER, V.C. Adsorption on hydrous oxides: II. Oxalate, benzoate and phosphate on gibbsite. J. Soil Sci., 28:40-47, 1977.
- PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. Adv. Agron., 30:1-50, 1978.
- SPOSITO, G. The surface chemistry of soils. New York, Oxford University, 1984. 234p.
- SPOSITO, G. The Chemistry of Soils. New York, Oxford University, 1989. 277p.