

Estudo Experimental de Fixação de Fósforo em Minerais de Solo

JOSÉ VICENTE VALARELLI¹, JOÃO LEANDRO GANDAR FIGUEIRA²,
RAPHAEL HYPOLITO², PATRICK BAILLIF³, JEAN CLAUDE TOURAY³
and RAINER ALOYS SCHULTZ-GÜTTLER⁴

¹DPM-IGCE-UNESP e CEPAS-DGE-IG-USP

²CEPAS e DGE-IG-USP

³Centre des Materiaux et Géol. Environnementale, Univ. d'Orléans, France

⁴DMP-IG-USP

*Manuscrito recebido em 17 de setembro de 1998; aceito para publicação em 24 de junho de 1999;
contribuição de JOSÉ VICENTE VALARELLI**

ABSTRACT

Leaching experiments by percolation of distilled water have been conducted to study, in a qualitative way, the behavior of phosphorus under solubility, absorption, fixation and migration processes in soils of varied composition and as function of the specific type of fertilizer used and soil mineralogy.

These experiments used percolation columns composed of five PVC tubes, of 10 cm length and 5 cm open diameter, stacked one above the other. Each segment was closed at the end by a microfilter to retain the solids and allow the liquid to flow. These tubes were filled with about 50g of materials and, in the top one, the starting material was mixed with fertilizer. Distilled water entered dropwise the columns from above and was collected finally at the base.

As starting materials were used:

— Natural Dark Red Latosol from "cerrado" (savanna type) top soil (0 to 30 cm), Sorocaba-Itapetininga region, southeast of São Paulo State, constituted mainly by kaolinite and little amounts of gibbsite, goethite and traces of vermiculite;

— Kaolinite concentrate from weathered pegmatite with minor amounts of illite;

— Natural bauxite sample from Poços de Caldas constituted mainly by gibbsite and impurities of goethite and kaolinite;

— Natural goethite concretions with smaller amounts of gibbsite and quartz.

The total natural soil was used after grinding, in the experiments. The other samples were crushed to size below 200 mesh.

Three different phosphatic fertilizer was used for natural soil samples: The Super Simple Phosphate (SSP), the Triple Super Phosphate (TSP) and the glassy potassium bearing thermophosphate or Fused Potassic Thermophosphate (TKF). The other experiments used only TSP and TKF as added fertilizers.

At the end of the runs after about six months, the solids in the three segments of the column have been chemically analyzed with emphasis to total, water soluble and citric acid soluble phosphorus and potassium.

*Membro da Academia Brasileira de Ciências

Correspondência para: José Vicente Valarelli

E-mail: jvvala@usp.br

The samples of leached "Kaolinite", "Gibbsite" and "Goethite" after treated with citric acid were analyzed by XPS or ESCA (x-ray excited photoelectron spectrometry).

The chemical analyses helped to distinguish nutrients which are water soluble and, as such, available for plants, from those more or less fixed or bounded chemically at mineral borders and, therefore, only of limited use as fertilizer.

The XPS method, in particular, allowed to analyze, on the one hand, all the phosphate ions only absorbed by some energetic process at surfaces of the particles (absorption, unstable or metastable nucleation of new compounds) and, on the other hand, those ions fixed permanently by the formation of new and stable, weak acid insoluble compounds. These compounds may be complex phosphates of Ca^{2+} and $\text{Fe}^{2+/3+}$ or of Ca^{2+} and Al^{3+} .

A strong fixation of phosphorous has been noted in experiments which used SSP, but only little fixation by use of TKF. The fixation was stronger at the surfaces of the ironhydroxide bearing material than the ones of the bauxitic or kaolinitic materials. This indicate stronger surface reactions between mineral solid particles and fertilizer solutions in the increasing sequence: Kaolinite-Gibbsite-Goethite.

Key words: P fixation, P on soil minerals, geochemistry of P on soils.

INTRODUÇÃO

Para o seu bom desenvolvimento, as plantas necessitam de uma série de elementos químicos. Dezessete desses elementos, conhecidos por nutrientes, são necessários, em maior ou menor grau, ao desenvolvimento vegetal: oxigênio, hidrogênio, carbono, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco. O oxigênio, hidrogênio e o carbono são extraídos pelas plantas diretamente do solo, ar e água, onde existem em abundância e em formas facilmente assimiláveis. O nitrogênio, o fósforo, o potássio, o cálcio, o magnésio e o enxofre são referidos como macronutrientes, uma vez que os vegetais necessitam de grandes quantidades dos mesmos. Dentre esses, os seis primeiros, por serem indispensáveis em maior quantidade, são definidos como macronutrientes primários (NPK), e os três últimos, como macronutrientes secundários (Ca, Mg, S). Os oito elementos restantes são ditos micronutrientes.

A maioria dos solos contém teores desses elementos superiores às necessidades das culturas, não obstante, eles não se encontrarem em uma forma imediatamente disponível ou assimilável pelos vegetais (UNIDO, 1980). Por isso, esses elementos, principalmente os macronutrientes, precisam ser fornecidos artificialmente às culturas. Isto é feito através da adição de fertilizantes, onde os elementos estão presentes em formas assimiláveis pelos vegetais. Dessa forma, a produtividade agrí-

cola está intimamente associada à aplicação de fertilizantes. Como exemplo, entre 1950 e 1982, a produção mundial de grãos evoluiu de 248 para 332 kg/pessoa, enquanto a área plantada diminuiu de 0,24 para 0,16 ha/pessoa, e o consumo de fertilizantes cresceu de 5,0 para 26,0 kg/pessoa (Bruno *et al.*, 1985).

A maioria dos fertilizantes produzidos e comercializados no Brasil caracteriza-se por apresentar alta solubilidade em água e rápida liberação de nutrientes. Isto se deve ao fato de que o nosso parque industrial foi, neste setor, montado nos moldes das indústrias existentes em regiões temperadas do globo, cujos processos são função de suas matérias primas e solos.

Os fertilizantes fosfatados produzidos no País baseiam-se sobretudo no tratamento sulfúrico de concentratos de apatita (rocha fosfática), requerendo para tanto teores em torno de 35-37% de P_2O_5 e baixos teores de SiO_2 e Fe_2O_3 . Isso exige processos rigorosos de tratamento de minérios que elevam o teor do "cut-off" das jazidas, além de diminuir a recuperação do fósforo em etapas do processamento.

Termofertilizantes (termofosfato magnesiano fundido) são empregados com grande sucesso agrônomo no Brasil desde 1968; primeiramente, fabricados pela Mitsui e, mais tarde, pela Cooperativa Agrícola de Cotia e Cia. Níquel do Brasil (Guardani, 1980, 1982; Ando, 1959; Cekinski,

1989). As vantagens desse produto são, em princípio, as seguintes:

- utilização de minérios com teor de P_2O_5 com qualquer valor acima de 24%, ampliando assim a vida útil das jazidas, com a diminuição do "cut-off" e a melhoria na recuperação do P_2O_5 nos processos de tratamento;
- possibilidade de exploração das jazidas com pequenas reservas, que não se prestam à instalação de plantas de tratamento por flotação;
- possibilidade de regionalização da produção;
- emprego de energia elétrica disponível no país, evitando a importação de enxofre para fabricação de ácido sulfúrico;
- emprego de rochas magnesianas como fundentes no processo, (serpentinitos ou mesmo escórias de tratamento de Ni e Cr) melhorando a viabilidade econômica de jazidas de outros metais (Cr, Ni);
- presença de micronutrientes nas rochas (rocha fosfática e serpentinito);
- possuir capacidade de correção de pH de solo graças ao teor de Mg e Ca;
- solubilização lenta, diminuindo a fixação do P quando em comparação com os fertilizantes solúveis em água.

Até o presente momento, o Brasil importa, na forma de KCl, quase todo o potássio necessário para a indústria de fertilizantes, despendendo com essa operação centenas de milhares de dólares por ano. A existência no país de rochas com teores de K_2O acima de 10% levou alguns autores (Guardani & Valarelli, 1984; Pereira, 1987; Rahal, 1990; Rahal & Valarelli, 1990; Valarelli & Guardani, 1981; Valarelli *et al.*, 1993) à busca de processos visando à obtenção de termofosfato potássico fundido (TKF), com a vantagem adicional da incorporação, no termofertilizante magnesiano fundido, de mais um macronutriente primário, possibilitando a recuperação do K_2O de silicatos, diminuindo a importação de KCl. Além disso, o potássio do TKF possui solubilidade lenta, minimizando a lixiviação desse elemento dos solos.

OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo: Obter dados comparativos para a mobilidade do P e do K

em solos naturais e em concentrado de minerais, procurando encontrar diferença de fixação de nutrientes (P e K) em minerais de solos, em contato com fertilizantes solúveis em água (convencionais) ou de solubilidade apenas cítrica (termofosfatos), através de experimentos em colunas de percolação-lixiviação. Quando possível, tentou-se correlacionar o comportamento desses elementos com os demais elementos dos fertilizantes.

MATERIAIS E MÉTODOS

EXPERIMENTO E EQUIPAMENTO

Foram confeccionados colunas de lixiviação constituídas por 5 gomos superpostos de PVC, com 10 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro, contendo na base uma placa porosa (Fig. 1).

Cada gomo foi preenchido com 50g de material, mas somente no superior colocou-se a mistura solo+fertilizantes. Essa quantidade não preenchia todo o gomo e durante os experimentos houve nova diminuição de volume.

Uma fonte de água fazia o gotejamento na parte superior, sendo a água de percolação coletada abaixo do 5º gomo. O fluxo de água foi mantido constante após o estabelecimento do equilíbrio entre sua entrada e sua saída.

Os materiais empregados no preenchimento dos gomos foram:

SOLOS NATURAIS

Solo natural de cerrado da região de Sorocaba-Itapetininga, "LE" da Carta de Solos do Estado de São Paulo (Ministério da Agricultura, 1960), o mesmo usado nos experimentos de casa de vegetação por Figueira (1994), após ter sido submetido a destorramento, peneiramento, homogeneização e secagem.

Trata-se de um Latossolo Vermelho Escuro (2,5 YR3/6) com profundidade de 2,10m, moderadamente friável, não plástico, ligeiramente pegajoso, bastante poroso, com textura argilosa em toda a extensão do perfil, transição difusa entre os horizontes, estrutura composta de torrões muito pequenos de 1 a 3 mm de diâmetro, compactos e

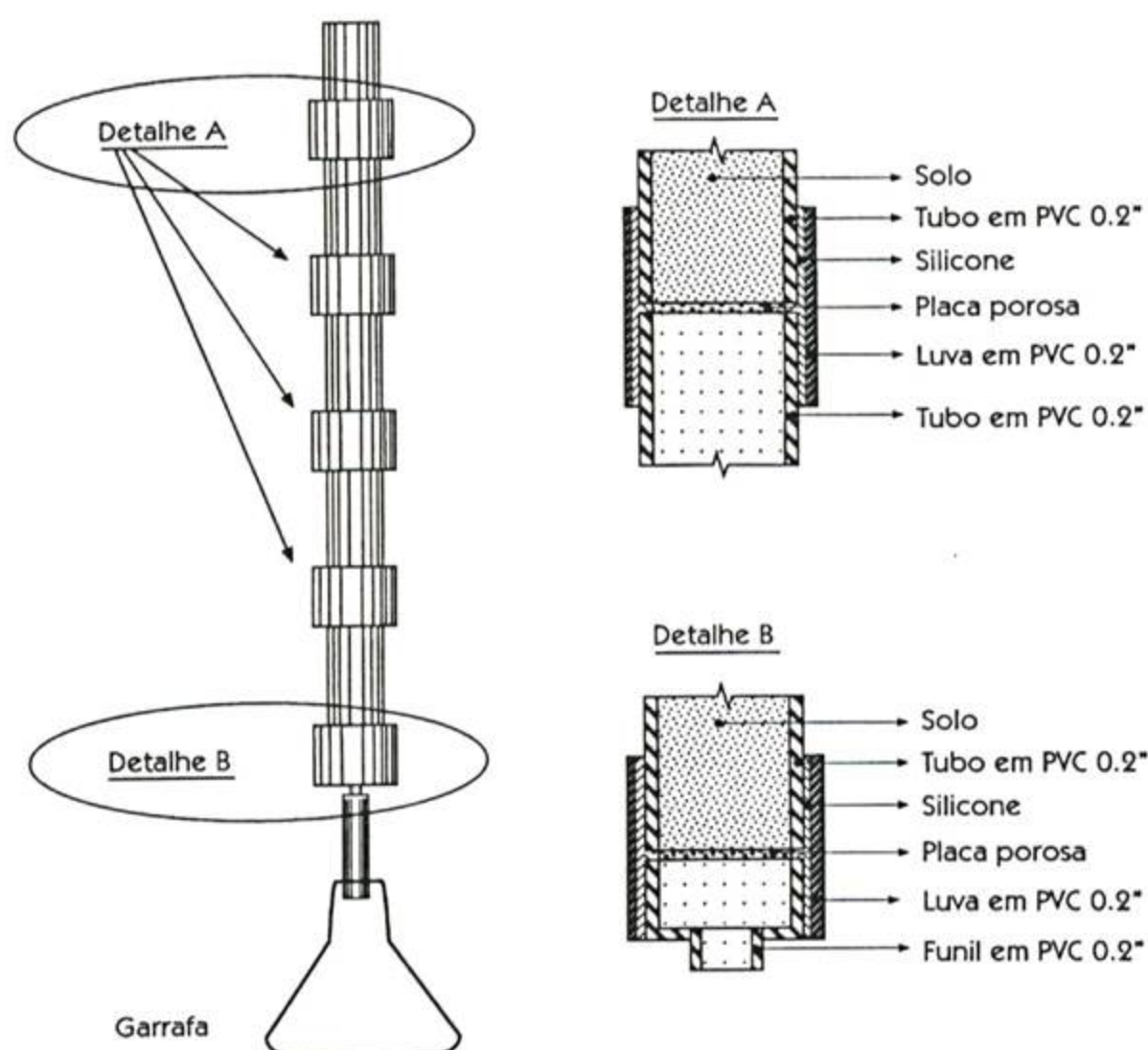


Fig. 1 — Coluna de lixiviação. As amostras de cada gomo preenchem somente a parte basal de cada um (vide também texto *Experimento e Equipamento*).

bastante estáveis. A camada superficial é escura o que demonstrou um acúmulo de matéria orgânica ocasionado pela decomposição de restos vegetais. Não apresenta o horizonte B de acúmulo de argila.

A caracterização química e textural e mineralógica (DRX) desse solo foi feita por Figueira (1994): solo argiloso (59% de argila) constituído predominantemente por caulinita, com pequenas proporções de gibbsita e goethita e menor porcentagem de vermiculita; apresenta certa disponibilidade de Ca, Mg, P, K e Al.

CONCENTRADOS MINERAIS OU “SOLOS ARTIFICIAIS”

Constituídos por: concentrado de caulinita, com granulometria 100% passante em 100#, moída a -200#, com traços de illita; bauxita natural de Poços de Caldas, moída a -200#, constituída essencialmente por gibbsita e pequena quantidade de goethita e caulinita; e, concreções naturais ferruginosas goethíticas de várias procedências, moídas a -200#, constituídas predominantemente por goethita, com contaminação de pequenas quantidades de gibbsita e quartzo.

FERTILIZANTES E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como fertilizantes, fontes de P nas amostras das colunas de solo natural, foram utilizados: Termofosfato potássico fundido (TKF), Fosfato super simples (SSP) e Fosfato super triplo (TSP), para uma série de experimentos, sem adição de outros elementos perfazendo 4 colunas incluindo a testemunha. Os fertilizantes foram colocados no gomo superior da coluna numa concentração de 100 mg/P por 50g de solo ou 0,3% de P.

Numa outra série com 3 colunas, o P foi empregado, em teor de 0,6% adicionando-se potássio e nitrogênio sob forma de KCl e NH_4NO_3 para uma relação N:P:K ($\text{N}_2:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$) de 4:14:8. A Tabela I fornece análises desses fertilizantes e de outros compostos empregados nos experimentos.

Nos experimentos usando concentrado de minerais ou “solos artificiais”, foram comparados somente as fontes fosfatadas do TKF e do SSP, e a adição de fertilizantes no gomo superior foi de 1% de P ou 0,5g de P/50g de material, num total de 9 colunas. Para cada um dos 3 materiais foi montada

TABELA I

Composição química parcial dos insumos e fertilizantes empregados. Dados em porcentagem em peso.

Fertilizantes → óxidos ↓	TKF	TSP	SSP	TMgF	KCl	NH ₄ NO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄
P ₂ O ₅ total	14,8	43,6	19,8	18,0	—	—	—
P ₂ O ₅ ac. citr.	14,1	43,5	19,8	16,5	—	—	—
P ₂ O ₅ H ₂ O	0,2	43,0	19,1	0,3	—	—	—
SiO ₂	27,5	—	—	35,0	—	—	—
Al ₂ O ₃	7,0	—	—	4,0	—	—	—
Fe ₂ O ₃	3,9	—	—	3,0	—	—	—
CaO	26,0	12,0	20,0	29,0	—	—	—
MgO	8,0	—	—	9,0	—	—	—
K ₂ O	2,8	—	—	—	63,0	—	—
S	—	2,0	13,6	—	—	—	24,2
N	—	—	—	—	—	35,0	21,2

P₂O₅ H₂O = Fósforo solúvel em água, e P₂O₅ ac. citr. = Fósforo solúvel em ácido cítrico.

coluna sem fertilizante e colunas com fertilizantes fosfatados, SSP e TKF.

Os experimentos duraram aproximadamente 6 meses, após o que os materiais dos três gomos superiores foram analisados quimicamente para P e K totais, solúveis em ácido cítrico e solúveis em água; N, Ca e Mg totais. Os demais gomos foram desprezados em vista da necessidade de se reduzir o número de análises.

Os resíduos do ataque cítrico dos concentrados de minerais ("solos artificiais") foram analisados por XPS-ESCA na Universidade de Orléans, França, para fins de determinação da composição da superfície das partículas.

ANÁLISES QUÍMICAS

O Fósforo e o Nitrogênio foram analisados por Cromatografia Líquida ou Cromatografia de Íons (Johnson & Stevenson, 1978; Horvath *et al.*, 1977) por meio de equipamento Dionex do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas do IG-USP; o Cálcio e o Magnésio por Espectrofotometria de Absorção Atômica; e, o Potássio por Fotometria de Chama.

O P e o K solúveis em ácido cítrico foram determinados na solução cítrica após o tratamento de 1g de sólido em 100 mL de solução a 2%, após agitação por 30 minutos, a frio.

O P e o K solúveis em água foram dosados seguindo procedimentos do Ministério da Agricultura, 1988.

ANÁLISES POR XPS OU ESCA

Análises através ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ou XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry) constituem importante fonte de informações sobre a composição de superfície de sólidos (Thomassin, 1977 e Petrovic *et al.*, 1976).

A técnica consiste em se medir a energia cinética de elétrons produzidos e ejetados da superfície dos sólidos bombardeada com uma fonte de raios-X mole (de grande comprimento de onda).

A energia cinética E_k dos fotoelétrons pode ser relacionada com a energia de ligação E_B que esses elementos têm no sólido.

O equipamento empregado neste estudo foi o Espectrômetro de Fotoelétrons HELES 200 com fonte de Raios-x (anti-cátodo) de $MgK\alpha = 1253,6$ eV, excitado com 240W.

Esses fotoelétrons são facilmente absorvidos pelos sólidos de tal forma que são possíveis de serem captados pelo detetor somente aqueles que provêm, no máximo de 100Å. Em casos especiais, variando-se o ângulo de incidência dos raios-x, é possível efetuar perfilagens da composição a inter-

valos regulares. Exemplo: de 0-10Å, de 0-20, etc., até 100Å.

A interpretação quantitativa dos dados de XPS é baseada na seguinte fórmula:

$$I = \int_0^{\infty} dl,$$

em que:

I é a intensidade = área do pico do fotoelétron correspondente a uma dada energia; e

dl representa a contribuição de uma espessura **dx** na profundidade **x**.

Essa fórmula aplicada à análise de uma unidade superficial é;

$$dl = \sigma.F.S.C.e^{-x/\lambda}.dx,$$

onde:

σ = seção de uma subcamada irradiada pelo feixe de Raios-x;

F = fluxo de Raios-x;

C = concentração de um elemento no sólido;

x = profundidade no sólido;

λ = caminho livre médio dos elétrons; e

S = função do equipamento.

Num mesmo equipamento ($S = \text{cte}$) é possível determinar C para uma profundidade x para σ dado, controlando-se aproximadamente iguais os valores de F , conhecendo-se λ .

No caso do presente trabalho, importou-se com a determinação da relação de concentração, à ângulo de incidência, profundidade de penetração, S e F e σ , o quanto possível, constantes, pelo menos para cada tipo de amostra, sendo portanto empregada a equação:

$$I(P_{2p}) / I(Al_{2s}) = a + be^{-I'/\lambda} / a + ce^{-I'/\lambda},$$

em que I' é a espessura da camada cuja composição se está analisando; b é o produto de uma constante ($\sigma.F.S$) pela concentração de fósforo (C_p); e $c = (\sigma.F.S).C_{Si}$ (Regourd *et al.*, 1980), o Si tido como padrão.

Essa técnica é especialmente indicada em investigações sobre a composição de superfície de partículas até 100Å, aproximadamente 3λ da radiação X do ânodo. As medidas da intensidade dos picos dos fotoelétrons produzidos pelos átomos

constituintes da superfície da amostra são facilmente reproduzíveis e exigem cuidados semelhantes àqueles de espectrometria de Raios-x fluorescentes (contagem, padrão interno, curva de calibração, etc.).

No presente estudo as amostras de "solos artificiais" submetidas à análise por XPS tiveram preparação química para eliminar as soluções de percolação e os grãos residuais de TKF, através de ataque com ácido cítrico à 2%.

As partículas sólidas, após esse tratamento, lavadas e secas, foram fixadas em placa metálica através de adesivo condutor. Empregou-se como fonte de Raios-X, radiação $MgK\alpha$, irradiando perpendicularmente área de 25 mm^2 .

Os picos dos elétrons de valência registrados para estudo foram: 2p do P, Si, K e Ca; 2s do Al, Mg e oxigênio; e 2p_{3/2} do Fe.

Através de sistema de computação, esses picos foram relacionados com o padrão Si_{2p} da própria amostra. Assim, os dados da Tabela IV, por exemplo, P/Si representa na realidade: área do pico P_{2p}/área do pico Si_{2p} (Regourd *et al.*, 1980).

RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS

SOLO NATURAL = LATOSSOLO VERMELHO ESCURO

A Tabela II fornece as análises dos três gomos superiores de experimentos de lixiviação de solo natural sob cerrado fertilizados no gomo superior com fertilizantes fosfatados TKF, SSP e TSP (série pura) e também com esses mesmos fosfatos adicionados de KCl e NH_4NO_3 (série NPK).

Nessa e em outras tabelas, o teor de P total das amostras dos gomos das colunas fertilizadas, após 6 meses de experimento, representa a soma: do fósforo total do solo, equivalente ao valor da testemunha; do fósforo residual do fertilizante TKF (não solúvel em água); do fósforo adicionado através dos fertilizantes e "fixado" fortemente nos minerais do solo (insolúvel em ácido cítrico e não disponível como nutriente); do fósforo dos fertilizantes, solúvel em ácido cítrico, fracamente "fixado" (disponível para as plantas nas condições de solos ácidos), englobando o fósforo solúvel em água das soluções percolantes.

TABELA II
Análises químicas dos 3 gomos superiores das colunas de lixiviação com Latossolo Vermelho Escuro,
após 6 meses de experimento.

FERTILI- ZANTES	Gomo Nº	P total PPM	P cítrico PPM	P água PPM	PC.-PA. PPM	K total PPM	K cítrico PPM	K água PPM	KC.-KA. PPM
TES	1	400	135	80	85	700	100	63	37
	2	400	127	80	47	600	100	50	50
	3	400	147	100	47	600	100	63	37
TKF	1	2200	1143	100	1043	800	400	112	288
	2	600	108	100	8	400	175	87	88
	3	800	70	50	10	600	250	50	200
SSP	1	2800	1460	300	1160	—	—	—	—
	2	1200	119	50	69	—	—	—	—
	3	800	88	50	38	—	—	—	—
TSP	1	3400	1892	500	1392	—	—	—	—
	2	1000	271	100	171	—	—	—	—
	3	1000	151	40	111	—	—	—	—
TKF+NK	1	5500	994	30	964	1300	975	288	687
	2	800	133	100	33	1000	500	225	275
	3	900	172	80	92	1000	525	200	325
SSP+NK	1	5300	1954	400	1554	900	300	225	75
	2	800	118	50	68	800	300	225	75
	3	400	95	50	45	1000	300	213	87
TSP+NK	1	2600	1657	400	1275	900	300	200	100
	2	1300	370	100	270	1000	525	175	350
	3	800	146	100	46	900	525	150	375

Gomos: 1 = Superior; 2 = Intermediário; 3 = Inferior. TES = Testemunha. P_{total} das amostras dos gomos das colunas com fertilizantes já subtraído o valor de P_{total} dos gomos da testemunha = constante = 0,04%. TKF, SSP e TSP = série fosfática (adição de 0,3% P); TKF, SSP, TSP+NK = série NPK (adição de 0,6% P, além de N+K na relação 4:14:8 de $N_2+P_2O_5+K_2O$).

O P solúvel em ácido cítrico representa a soma do fósforo residual do fertilizante TKF + o fósforo “fixado” com pouca energia + o fósforo da solução lixiviante.

Conseqüentemente, a diferença [$P_{\text{total}} - P_{\text{testemunha}}$] - ($P_{\text{cítrico}}$) reflete o fósforo verdadeiramente “fixado” e indisponível para as plantas nas condições normais de pH de solos. ($P_{\text{cítrico}} - P_{\text{água}}$) equivale ao fósforo ligeiramente “fixado” mas ainda disponível para as plantas.

EXPERIMENTOS COM FERTILIZAÇÃO FOSFÁTICA

O P total (Tab. II) possui valores relativamente elevados no primeiro gomo (crescente do TKF

para o TSP), decrescendo então rapidamente nos outros gomos, com pequenas diferenças entre os fertilizantes.

Os teores do P solúvel em ácido cítrico, para os 3 fertilizantes têm comportamento semelhante: caem do 1º para os 2º e 3º gomos. Essa semelhança se dá porque o P do TKF é solúvel em ácido cítrico.

Os teores de P solúvel em água nos dois gomos superiores da coluna com TKF são aproximadamente constantes; já no caso do SSP, diminuem de 300 para 50 e no TSP, passam de 500 para 100 e 40 no 3º gomo. Como todo o fósforo do SSP e TSP é solúvel em água, os valores mais altos e decrescentes do P solúvel em água constituem uma evi-

dência da solubilização rápida e disponibilidade maior no solo, em contraste com o P solúvel em água do TKF.

As diferenças $P_{\text{citríco-Págua}}$ apresentam significados diferentes conforme o fertilizante. No caso do TKF, ela deve ser devida em grande parte à não solubilização do fertilizante colocado no primeiro gomo e sua pequena disponibilidade nos gomos inferiores. No caso do SSP e TSP, essas diferenças parecem decorrer essencialmente da chamada “fixação” do P, numa forma tão insolúvel em água quanto a do P do TKF original.

Os demais elementos dos experimentos não são úteis à comparação porquanto: não foi adicionado nitrogênio; o enxofre só existe no SSP na forma de sulfato de cálcio; o potássio e o magnésio só estão presentes no TKF; e os teores de cálcio são variáveis. Nota-se, contudo, que o potássio do TKF sofreu solubilização e talvez até fixação no 3º gomo.

EXPERIMENTOS COM ADIÇÃO DE N E K

Na Tabela II nota-se uma perda de P total no TSP superior à dos demais fertilizantes e uma disponibilidade de P solúvel em água maior no SSP e TSP.

Observa-se também que as diferenças $P_{\text{citríco-Págua}}$ são mais ou menos paralelas aos resultados obtidos nos experimentos sem NK: grande fixação de P no primeiro gomo e diminuição nos demais. A diferença no primeiro gomo do TKF poderia ser julgada como “fixação”, porém, seu maior significado está na presença de TKF residual.

O potássio, igualado em teor nesses experimentos face à adição total de KCl no SSP e TSP e complementação do TKF, parece ter migrado bastante e se fixado ($K_{\text{citríco-Kágua}}$) no primeiro, segundo e terceiro gomos do TKF e segundo e terceiro do TSP. Sua fixação foi maior no SSP, talvez devido à ação do sulfato de cálcio. A maior diferença no primeiro gomo do TKF decorre sobretudo da existência de seu resíduo.

Os teores de nitrogênio são aproximadamente constantes para o SSP+NK e aumentam do 1º para o 3º gomos do TKF+NK e TSP+NK, levando a crer ter sido ele carregado pelas soluções de lixiviação nos dois últimos casos.

Os teores de Ca apresentam diminuição do 1º para o 3º gomos do TKF+NK e TSP+NK, enquanto que para o SSP+NK percebe-se um acúmulo no 3º gomo. Essa migração é semelhante ao comportamento do fosfogêso em experimentos de campo.

CONCENTRADOS MINERAIS OU “SOLOS ARTIFICIAIS”

Na Tabela III, podem ser vistos os dados químicos das análises dos três gomos das colunas preenchidas com concentrados de caulinita, bauxita natural e concreções goethíticas, fertilizados no gomo superior com TKF e SSP, em comparação com análises das testemunhas in natura.

Nesses experimentos foram empregados somente os fertilizantes TKF e TSP, respectivamente, a forma menos e a mais solúvel de fosfatos, comparados com testemunhas. A adição de fertilizante no gomo superior foi de 1% de P.

Caulinita

Observa-se nessa Tabela que o TKF promoveu mineralização ($P_{\text{água}}$) moderada de P nos primeiros gomos e até uma pequena fixação ($P_{\text{citríco-Págua}}$) no terceiro (108 ppm). O P do TSP apresenta fixação ($P_{\text{citríco-Págua}}$) 5 vezes maior no primeiro gomo quando comparado com o segundo, e 35 vezes com o terceiro. A grande diferença de $P_{\text{citríco-Págua}}$ no primeiro gomo de TKF é provavelmente devido a seu resíduo.

O TKF apresenta certa disponibilidade de K_2O solúvel em água no primeiro gomo e efeito residual, disponibilidade potencial, ou reserva futura desse nutriente.

O cálcio total é muito elevado no primeiro gomo de ambos fertilizantes (resíduo de TKF e presença de fosfogêso do SSP) e parece ter acompanhado a fixação do fósforo graças aos seus teores relativamente elevados no segundo e terceiro gomo do TKF e no segundo do TSP.

O magnésio do TKF sofreu solubilização semelhante e comparável às do Ca e do P, confirmando dados de cinética de dissolução de termofosfatos de pequena mobilização para o segundo gomo (Baillif *et al.*, 1989).

TABELA III

Análises químicas parciais das amostras de “solos artificiais” dos 3 gomos superiores de colunas de lixiviação, após 6 meses de experimento, fertilizados (gomo superior) com 0,5% de P, sob forma de TKF e TSP. Testemunha = sem fertilização.

Solos artificiais	Fertilizantes	Gomo N°	P total PPM	P cítrico PPM	P água PPM	PC.-PA. PPM	K total PPM	K cítrico PPM	K água PPM	KC.-KA. PPM	CA total PPM
Concentrado de Caulinita	TKF	1	9340	8496	200	8396	3100	1425	200	1225	15400*
		2	700	204	200	4	1000	125	125	0	551
		3	200	198	90	108	800	125	88	37	400
	TSP	1	6100	5889	200	5689	—	—	—	—	2220
		2	1800	1353	200	1153	—	—	—	—	524
		3	1500	960	200	760	—	—	—	—	244
	TES		100	131	40	91	1000	175	125	50	112
	TKF	1	8300	8080	200	7880	2500	175	175	0	9400*
		2	800	615	60	555	1400	175	87	86	278
		3	500	358	40	318	1400	125	87	38	330
	TSP	1	4100	1396	700	696	—	—	—	—	4100*
		2	2600	746	600	142	—	—	—	—	2300*
		3	2500	1267	500	767	—	—	—	—	444
	TES		500	17	40	-23	800	100	50	50	115
Concreções de Goethita	TKF	1	9300	8980	200	8780	2900	2275	175	2100	16000*
		2	400	172	80	92	1000	100	63	37	161
		3	500	262	40	222	600	175	50	125	139
	TSP	1	6000	2448	1000	1448	—	—	—	—	5460*
		2	4000	2720	1200	1520	—	—	—	—	535
		3	1100	188	100	88	—	—	—	—	234
	TES		300	42	7	35	500	70	60	10	100

Gomos: 1 = Superior; 2 = Intermediário; 3 = Inferior. *teor obtido em % em peso e transformado em ppm.

Bauxita

Os teores de fósforo total dos primeiros gomos dos experimentos com bauxita são menores que os correspondentes da caulinita, em particular, 0,83% contra 0,91% no TKF e 0,41% contra 0,61% no TSP (Tab. III). Neste último, nota-se que o segundo e o terceiro gomos contêm muito fósforo.

Abstraindo o elevado valor da diferença $P_{\text{cítrico}} - P_{\text{água}}$ do primeiro gomo do TKF, observa-se “fixação” importante no segundo gomo e no terceiro. No caso do TSP, há grande “fixação” no primeiro e terceiro gomos e moderada no segundo.

O potássio migrou no TKF e parece ter-se “fixado” ligeiramente no segundo gomo, caindo então pela metade no terceiro.

O cálcio apresenta migração importante nos experimentos com TSP, com “fixação” sobretudo no segundo gomo. No TKF, a migração deu-se em menor escala, com ligeiro acúmulo no terceiro gomo.

O magnésio do TKF sofreu solubilização semelhante e comparável a do Ca e do P, confirmando dados experimentais de cinética de dissolução de termofosfatos (Valarelli *et al.*, 1988 e Baillif *et al.*, 1989).

Concentrado goethítico (Limonita)

A exclusão do primeiro gomo, o fósforo do TKF na limonita mostra ligeira fixação no terceiro. Esse elemento apresenta, no entanto, “fixação” es-

petacular nos experimentos com TSP no primeiro e segundo gomos, e irrisória no terceiro (Tab. III).

O potássio apresenta ligeira fixação no terceiro gomo do TKF; o magnésio e o cálcio do TKF foram pouco lixiviados do primeiro gomo, apresentando, no segundo e terceiro gomos, porcentagens pequenas e decrescentes.

No caso do TSP, o cálcio apresenta teores importantes e decrescentes no 2º e 3º gomos, além do teor apreciável no primeiro (fixação?).

DADOS DE XPS OU ESCA DOS CONCENTRADOS DE MINERAIS

A Tabela IV apresenta os dados de XPS das amostras de concentrados de minerais, após os experimentos e submetidas a extração com ácido cítrico.

Como foi visto na metodologia, os valores relativos assim obtidos permitem estimar a maior ou menor porcentagem de um elemento na superfície (até 100 Ångstrons) das partículas.

As principais relações a serem consideradas neste caso são as que envolvem P/Al, Ca/Al, Fe/Al e P/Fe (esta última calculada), pelo fato do Ca e do P serem os componentes dos fertilizantes, o Al componente da caulinita, da illita e da gibbsita e o Fe da goethita.

Na amostra de concentrado de caulinita observaram-se valores detectáveis (baixos) da relação $2pCa/2sAl$ e de $2pP/2sAl$ no 2º e 3º gomos do TSP e somente da primeira relação no 1º e 2º gomos do experimento empregando o TKF, indicando muito discreta fixação de P e Ca na superfície das partículas de caulinita (aluminossilicato), quando empregado TSP como fertilizantes e tênue fixação de Ca quando foi empregado o TKF.

Para amostra de bauxita, as relações Ca/Al e P/Al são mais importantes e nota-se fixação de Ca e P nos 3 gomos, como tendência à maior fixação no 1º, quando foi empregado o TSP. No caso do TKF só no gomo superior houve ligeira fixação de Ca, não sendo detectada fixação de P. A relação P/Fe calculada evidencia fixação do fósforo, quando foi empregado o TSP, importante nos dois gomos superiores.

Os dados do XPS na Tabela IV para a amostra goethítica (com impurezas de gibbsita) demonstra

fixação importante do fósforo pela relação P/Fe (calculada), paralelamente às relações de Ca/Al e P/Al. Essa fixação é decrescente do gomo superior para os inferiores. No entanto, com fertilização com TKF, houve apenas fixação muito fraca de P e de Ca no 1º gomo (superior), evidenciada pelas relações Ca/Al, P/Al e P/Fe, esta última, quatro vezes menor que a do 3º gomo com TSP.

DISCUSSÕES

Embora a precisão das análises de P total determinado, em porcentagem, por via úmida não seja equivalente à daquela expressa em ppm e determinado por absorção atômica, elaborou-se a Tabela V, onde os dados da Tabela IV passam a contar com a “diferença” ($P_{total} - P_{solúvel \text{ em cítrico}}$) que poderia representar, para cada gomo, o fósforo “fixado” de modo mais definitivo nas partículas minerais constituintes das amostras, dando origem a novos compostos insolúveis em ácido cítrico. Esses dados são comparados com as relações obtidas através de XPS: $2pCa/2sAl$ e $2pP/2sAl$ (medidas) e $2pP/2p3/2Fe$ (calculada), lembrando que estas análises foram efetuadas nos resíduos da dissolução cítrica.

A análise desses dados permite distinguir os fenômenos de solubilização dos fosfatos e a fixação do fósforo que podem ser interpretados como:

— P solúvel em água: uma parte solubilizou-se e “mineralizou” o gomo superior e os inferiores além de migrar para os demais e até ser arrastado pelas soluções aos gomos restantes; outra parte solubilizou-se e apresenta-se livre ou adsorvido fracamente nas partículas dos solos artificiais, solúvel em água.

— $P_{cítrico} - P_{água}$: O fósforo encontra-se mais fortemente fixado correspondendo talvez a germes de nucleação não solúveis em água mas sim em ácido cítrico.

— $P_{total} - P_{cítrico}$: O fósforo forma compostos novos estáveis, produtos da reação entre radicais fosfatos e Ca^{2+} provenientes da solubilização dos fertilizantes e o Fe e o Al da superfície das partículas minerais dos concentrados. Os produtos não são solúveis em ácido cítrico e são proporcionais as relações P/Al, P/Ca, P/Fe (Tab. V).

TABELA IV

Composição da superfície das partículas obtida por XPS (ESCA) dos concentrados minerais ("solos artificiais") dos 3 níveis das colunas de lixiviação, após tratamento cítrico das amostras. Relações atômicas normalizadas para o alumínio. Análises das testemunhas in natura. Tempo dos experimentos: 6 meses de lixiviação contínua.

Solos artificiais	Fertilizantes	Gomos	Si/Al	Ca/Al	P/Al	O/Al	Fe/Al	P/Fe*
Concentrado de Caulinita	TES		1,05	—	—	4,32	—	—
	TSP	1	0,97	—	—	3,63	—	—
		2	0,98	0,03	0,05	3,69	—	—
		3	1,09	0,03	0,05	4,51	—	—
	TKF	1	1,11	0,04	—	3,97	—	—
		2	1,01	0,03	—	3,83	—	—
		3	0,98	—	—	3,79	—	—
Bauxita Natural	TES		0,16	—	—	2,72	0,11	—
	TSP	1	0,20	0,07	0,18	3,04	0,11	1,63
		2	0,22	0,10	0,17	3,48	0,09	1,88
		3	0,18	0,05	0,09	2,92	0,10	0,90
	TKF	1	0,18	0,05	—	2,92	0,09	—
		2	0,15	—	—	2,72	0,06	—
		3	0,14	—	—	2,38	0,06	—
Concreções de Goethita	TES**		1,03	—	—	4,35	0,35	—
	TSP	1	1,00	0,08	0,22	4,52	0,25	0,88
		2	1,02	0,04	0,09	4,02	0,27	0,33
		3	1,04	0,02	0,08	4,29	0,33	0,24
	TKF	1	1,11	0,04	0,02	4,29	0,29	0,06
		2	1,01	—	—	4,36	0,32	—
		3	1,02	—	—	4,80	0,35	—

*(P/Fe) calculado a partir de (P/Al)/(Fe/Al). **Dados obtidos no CCDM de São Carlos.

Percebe-se que quanto maior a solubilidade do fertilizante, maior foi a fixação do fósforo.

Fenômenos semelhantes foram observados por Wada (1959) em solos naturais e por Muljadi *et al.* (1966) em minerais individuais e por Kittrick & Jackson (1955) em experimentos de precipitação de fosfatos alcalinos sobre placas de óxido de Fe e hidróxido de Al.

Mutatus mutandis, esses mesmos fenômenos devem ter ocorrido nos experimentos em que se empregaram amostras do Latossolo Vermelho Escuro (Cerrado da região de Sorocaba-Itapetininga, SP). Esses fenômenos são a base da explicação da

eficiência agronômica do TKF relatada por Valarelli *et al.* (1993).

Os experimentos de fertilização em colunas de percolação-lixiviação aqui realizados, confirmam interpretação de Braun (1980), que distingue os fertilizantes de alta solubilidade em água do tipo TSP, SSP e os insolúveis em água, porém solúveis em citrato de amônio ou em ácido cítrico. Neste último caso, enquandram-se os termofosfatos em geral e o termofosfato (magnésiano) potássico fundido TKF.

Os fertilizantes solúveis em água apresentam, sob condições hídricas adequadas, solubilização rápida que promove adsorção também rápida de

TABELA V
Comparação entre dados de análises químicas das amostras de concentrados de minerais (“solos artificiais”) e os dados de composição da superfície dos minerais determinada.

Solos artificiais	Fertilizantes	Gomos	P total* % →ppm	P cítrico ppm	Ptot.-Pcít. ppm	P água ppm	Pcít.-Págua ppm	P/Al XPS	Ca/Al XPS	P/Fe XPS calculado
Concentrado de Caulinita	TES		100	131	-31	40	91	—	—	—
	TSP	1	6100	5889	211	200	5689	—	—	—
		2	1800	1353	447	200	1153	0,05	0,03	—
		3	1500	960	540	200	760	0,05	0,03	—
	TKF	1	9300	8496	804	200	8396	—	0,04	—
		2	400	204	196	200	4	—	0,03	—
		3	200	198	2	90	108	—	—	—
Bauxita Natural	TES		500	17	483	40	-23	—	—	—
	TSP	1	4100	1396	2794	700	696	0,18	0,07	1,63
		2	2600	742	1858	600	142	0,17	0,10	1,88
		3	2500	1267	1233	500	767	0,09	0,05	0,90
	TKF	1	8300	8080	200	200	7880	—	0,05	—
		2	800	615	185	60	555	—	—	—
		3	500	358	142	40	318	—	—	—
Concreções de Goethita	TES		300	42	258	7	35	—	—	—
	TSP	1	6000	2448	3552	1000	1448	0,22	0,08	0,88
		2	4000	2720	1280	1200	1520	0,09	0,04	0,33
		3	1100	188	912	100	88	0,08	0,02	0,24
	TKF	1	9300	8980	320	200	8780	0,02	0,04	0,06
		2	400	172	228	80	92	—	—	—
		3	500	262	238	40	222	—	—	—

P total* dosado em % em peso e transformado em ppm. P/Al XPS = Relação entre os picos do fósforo e o do alumínio, analisados por XPS. P/Al XPS calculado = relação entre os dados de XPS (P/Al)/(Fe/Al).

íons fosfatos nos minerais de solo (abstraindo-se as substâncias orgânicas), porém continuam sendo solúveis em água. Essa adsorção pode evoluir para nucleação de novos compostos. Quando esses núcleos têm dimensões pequenas (<50µ), são solúveis em ácido cítrico diluído. Numa etapa posterior, com aporte de íons fosfatos, íons alcalinos e/ou alcalinos terrosos dos fertilizantes, começa a cristalização de fases estáveis, insolúveis em ácido cítrico, semelhante a Taranakita (Wada, 1959), fosfato de Al e Ca ou de Ca e Fe.

Nos fertilizantes solúveis em citrato de amônio ou em ácido cítrico, a solubilização é lenta, a

nucleação é retardada e, conseqüentemente, também a cristalização de novas fases.

Nessa comparação, o fosfato disponível na solução do solo, no caso dos fosfatos solúveis em água, é grande no primeiro período de dias ou até 2 meses, caindo a baixos valores para períodos mais prolongados. No caso dos fosfatos solúveis em ácido cítrico, o fosfato disponível aumenta lentamente até atingir escala de meses tendo efeito residual importante para culturas de ciclos longos.

As análises de fósforo em solos deve levar em conta o teor total, o solúvel em ácido cítrico (ou

CONCLUSÕES

em citrato de amônio), o solúvel em água e o solúvel por extratores apropriados (Mehlich, etc.).

O fósforo solúvel em ácido cítrico engloba os íons fosfatos livres na solução do solo, os adsorvidos fracamente nos constituintes do solo (micelas ou germens de cristalização de novos compostos <50 μ), além de fósforo complexado com substâncias orgânicas.

A diferença $P_{\text{total}} - P_{\text{cítrico}}$ fornece idéia da quantidade de fósforo fixado na forma de novos compostos insolúveis em ácido cítrico e portanto não disponíveis às plantas, constituindo produtos de reação entre os íons fosfatos, os elementos alcalinos ou alcalinos terrosos dos fertilizantes, e o Al dos hidróxidos do tipo gibbsita, boehmita, géis amorfos (alofanas) ou das camadas octaédricas dos filossilicatos (caulinita, illitas, esmectitas, etc) ou do Fe dos óxido-hidróxidos do tipo goethita, ou mesmo amorfos. Provavelmente trata-se de compostos do tipo Taranakita.

A solubilização desses compostos fosfatados e a reversão para a disponibilidade de P para as plantas representa uma importante linha de pesquisa mineralógica-geoquímica de interesse agrônomo.

A técnica de XPS ou ESCA foi eficiente para interpretar a “fixação” do P, insolúvel em cítrico, como a formação de compostos de P, Ca, Fe e Al na superfície dos minerais. Essa “fixação” foi, dentro das condições experimentais, modesta na caulinita, palpável na gibbsita e importante na goethita.

AGRADECIMENTOS

Um dos autores (JVJ) agradece ao CNPq por bolsa de Produtividade Científica 1A e à FAPESP por auxílio de estágio de Pós-doutorado no “Centre des Matériaux et de Géologie Environnementale” da Universidade de Orléans.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDO, J., (1959), Studies on fused calcium magnesium phosphate fertilizer. Tokyo Chuo University. *Report of the Faculty of Engineering D-2*, (8): 30p.

- BAILLIF, P.; VALARELLI, J. V. & TOURAY, J. C., (1989), “Étude comparative de la solubilité de deux verres silico-phosphatés d'intérêt agronomique: données de l'analyse XPS”. *Compte Rendu Academie de Sciences*, Paris, **308** (II): 1135-1141.
- BRAUN, W. A. G., (1980), Relações fosfato-solo-planta e termofosfatos. *IPT-CEFER*, II **1**: 3-8.
- BRUNO, M. A. C.; PRESSINOTTI, A. F.; CAMARGO, C. A. & BARRAL, M. F., (1985), Conservação de energia na indústria de fertilizantes. Manual de recomendações. IPT – Publicação, 1632. 487p.
- CEKINSKI, E., (1989), Caracterização tecnológica de concentrado fosfático de Anitápolis frente aos processos de calcinação e fusão. Dissertação de Mestrado, E. Politécnica-USP, 91p.
- FIGUEIRA, J. L. G., (1994), Eficiência agrônômica do Termofosfato Potássico Fundido: Estudo experimental em “Casa de Vegetação, de Campo e em Colunas de Lixiviação”. Dissertação de Mestrado. DPMP-IG-USP. 70p.
- GUARDANI, R., (1980), Produção de termofosfatos. In: Tecnologia de fertilizantes fosfatados. *IPT Publicação 1*, **167**: 75-93.
- GUARDANI, R., (1982), Estudo do efeito da composição química, temperatura de processamento e velocidade de solidificação sobre a estrutura e solubilidade do termofosfato magnésiano fundido. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica-USP, 79p.
- GUARDANI, R. & VALARELLI, J. V., (1984), Fosfato de Patos de Minas: estudos experimentais para sua utilização na indústria de fertilizantes. *Fertilizantes*, **6**: 1-10.
- HORVATH, C.; MELANDER, W.; MOLNAR, I. & MOLNAR, P., (1977), Enhancement of Retention by Ion-Pair Formatin in Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry*, **49** (14): 2295-2300.
- JOHNSON, E. L. & STEVENSON, R., (1978), Varian Associates, Palo Alto, CA, 116p.
- KITTRICK, J. A. & JACKSON, M. L., (1955), Rate of Phosphate Reaction with Soil Minerals and Electron Microscope Observations on the Reaction Mechanism. *Soil Science Society Proceedings*, **19**: 292-267.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, (1960), Cartas dos solos do Estado de São Paulo. CNPA/SNPA, Escala 1:500.000.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, (1988), Análise de Corretivos, Fertilizantes e Inoculantes. Métodos Oficiais. LANARV – Laboratório Nacional de Referência Vegetal, pp. 17-29.

- MULJADI, M.; POSNER, A. M. & QUIRK, J. P., (1966), The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. *Journal Soil Science*, **17**: 213-237.
- PEREIRA, S. C. C., (1987), Caracterização tecnológica do Verdete do Cedro do Abaeté, MG, na produção de termofosfato potássico fundido. Dissertação de Mestrado, Politécnica-USP, 183p.
- PETROVIC, R.; BEMEROND, R. A. & GOLHABER, M. B., (1976), XPS applied to surface reactions. *Geochem. Cosmochem. Acta*, **40**: 537.
- RAHAL, F. G., (1990), Produção de termofosfato potássico fundido com fosfato de Irecê, BA. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências-USP, 84p.
- RAHAL, F. G. & VALARELLI, J. V., (1990), Termofosfato potássico fundido obtido com matéria prima do NE. 36º Cong. Bras. Geol., Natal, RN. *Bol. Resumos*, 143-144.
- REGOURD, M.; THOMASSIN, J. H.; BAILLIF, P. & TOURAY, J. C., (1980), Study of the early hydration of Ca_3SiO_5 by X-ray photoelectron spectrometry. *Cement and Concrete Research*, **10**: 223-230.
- THOMASSIN, J. H., (1977), Thèse 3ème cycle. Géochimie, Orléans. Sept.
- UNIDO, (1980), Fertilizer manual. *Development and Transfer of Technology Series*, **13**: 353.
- VALARELLI, J. V. & GUARDANI, R., (1981), Estudos experimentais para utilização das rochas potássicas de Poços de Caldas como fertilizante. *Fertilizantes*, **3**: 4-7.
- VALARELLI, J. V.; PEREIRA, S. C. C. & CEKINSKI, E., (1988), "Cinética de dissolução de vidros fosfáticos em água e ácido cítrico, estudada por XPS (ESCA). *Anais do Simpósio Bras. de Tecnologia de Produção de Fertilizantes, CEFER-IPT*, **1**: 295-306.
- VALARELLI, J. V.; NOVAIS, R. F.; VAZ DE MELO, M. T. & LEAL, E. D., (1993), Ardósias "Verdete" de Cedro do Abaeté na produção de termofosfato potássico fundido e sua eficiência agrônômica. *An. Acad. Brasil. Ci.*, **65**: 363-375.
- WADA, K., (1959), Reaction of phosphate with Allophane and halloysite. *Soil Science Society Proceedings*, **87**: 325-330.