

ADSORÇÃO DE FOSFATO
EM LATOSSOLOS SOB CERRADO

TESE

Apresentada à Escola de Pós Graduação, da
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
para o grau de Magister Scientiae

Jair Rocha Leal

Agosto de 1971

AGRADECIMENTO

O autor deseja agradecer as oportunas sugestões e apoio durante todo o desenvolvimento do trabalho e as críticas dadas ao manuscrito pelo professor Ary Carlos Xavier Velloso.

Deseja expressar seu reconhecimento aos Professores Marcelo Nunes Camargo e Doracy Pessoa Ramos, ao primeiro por facilitar o acesso a dados ainda não publicados sobre perfis de solos sob cerrado e ao segundo pela colaboração direta no trabalho de identificação dos perfis e coleta de amostras dos latossolos.

Agradecimentos especiais são estendidos aos Professores Roberto Alvahydo e Abeilard Fernando de Castro pela orientação e estímulo durante a vida profissional do autor.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Natural do estado do Rio de Janeiro, Engenheiro Agrônomo, diplomado pela Escola Nacional de Agronomia em dezembro de 1965.

Durante os três últimos anos do curso de Agronomia, 1963 a 1965 exerceu a função de monitor na disciplina de Química Analítica.

No período 1964-1965 realizou trabalho de pesquisa em solos, como bolsista de Iniciação Científica do CNPq, sob a orientação do Professor Roberto Alvahydo.

No ano de 1966 ingressou como Auxiliar de Ensino no Departamento de Solos da U.F.R.R.J. onde permanece até hoje.

Atualmente é Professor Assistente no Departamento de Solos.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. Características gerais de cerrado	3
2.2. Características gerais de alguns componentes de solos brasileiros	7
2.3. Reação de fosfato em solos ácidos	13
3. ADSORÇÃO DE FOSFATO PELOS SOLOS	31
3.1. Introdução	31
3.2. Materiais e métodos	32
3.3. Resultados e discussão	42
4. REVERSIBILIDADE DO FOSFATO ADSORVIDO EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO	61
4.1. Introdução	61
4.2. Materiais e métodos	62
4.3. Resultados e discussão	63

5. REVERSIBILIDADE DO FOSFATO ADSORVIDO EM RELAÇÃO AO pH	47
5.1. Introdução	74
5.2. Materiais e métodos	75
5.3. Resultados e discussão	76
6. SUMÁRIO E CONCLUSÕES	85
7. BIBLIOGRAFIA	89

RELAÇÃO DOS QUADROS

Número		página
1	Características químicas dos solos	35
2	Composição granulométrica dos solos e componentes cristalinos predominantes da fração argila	36
3	Quantidades de sílica e alumina extraídas com NaOH 0,5N e óxido de ferro extraído com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	39
4	Adsorção máxima de fosfatos (regiões I e II) e constantes de energia de adsorção de fosfato (região II) calculadas a partir das isotermas de Langmuir	49
5	Adsorção máxima de fosfatos de solos de diferentes regiões (mg P/100g solo)	59
6	Fosfato dessorvido dos solos por extrações sucessivas de 1g de solo com 50 ml de solução de KCl 0,02M	64
7	Adsorção máxima de fosfatos pelos solos a pH 4, pH 7 e pH 4 reajustado para pH 7	83

RELAÇÃO DAS FIGURAS

Número		página
1	Isotermas de adsorção de fosfato dos solos	43
2	Isotermas de adsorção de fosfato dos solos	44
3	Isotermas de adsorção de fosfato dos solos	45
4	Aplicação da equação de Langmuir à isoterma de adsorção de fosfato dos solos	47
5	Relação entre o teor de Al_2O_3 extraído com NaOH 0,5N e a adsorção máxima de fosfato pelos solos	50
6	Relação entre o teor de Fe_2O_3 extraído pelo ditionito e a adsorção máxima de fosfato pelos solos	51
7	Relação entre o teor de argila e a adsorção máxima de fosfato pelos solos	54
8	Relação entre o teor de matéria orgânica e a adsorção máxima de fosfato pelos solos.....	55
9	Relação entre o teor de alumínio trocável e a adsorção máxima de fosfato pelos solos	57
10	Dessorção de fosfato após sucessivos períodos de 48 horas de equilíbrio com solução 0,02M em KCl	65
11	Dessorção de fosfato após sucessivos períodos de 48 horas de equilíbrio com solução 0,02M em KCl	66
12	Dessorção de fosfato após sucessivos períodos de 48 horas de equilíbrio com solução 0,02M em KCl	67

Número		Página
13	Dessorção de fosfato após sucessivos períodos de 48 horas de equilíbrio com solução 0,02M em KCl	68
14	Dessorção do fosfato após sucessivos períodos de 48 horas de equilíbrio com solução 0,02M em KCl	69
15	Isotermas de adsorção de fosfato dos solos. Influência do pH	77
16	Isotermas de adsorção de fosfato dos solos. Influência do pH.	78
17	Aplicação da equação de Langmuir à isoterma de adsorção de fosfato dos solos. Influência do pH	81
18	Aplicação da equação de Langmuir à isoterma de adsorção de fosfato dos solos. Influência do pH	82

1. INTRODUÇÃO GERAL

Os solos sob cerrado, em face de sua larga distribuição no Brasil e excelentes propriedades físicas e de relevo para o desenvolvimento de uma agricultura mecanizada, estão a merecer a atenção dos pesquisadores em solos para a investigação de alguns de seus problemas básicos, principalmente os de natureza química, que têm impedido estas áreas de expressar o seu potencial de produção.

Dentre os solos sob cerrado, os latossolos parecem ocorrer em destaque, apresentando-se altamente intemperizados, e com elevados teores de óxidos de ferro e alumínio.

Embora haja considerável número de trabalhos experimentais mostrando as generalizadas deficiências de fósforo nos latossolos sob cerrado, muito pouco se fez para elucidar a química desse elemento nesses solos. No presente trabalho presta-se uma contribuição ao conhecimento de um aspecto do problema do fósforo nesses latossolos: sua reação em soluções diluídas.

Adotando esse enfoque, foram feitas determinações da remoção do fosfato da solução pelos solos, bem como estudo do fenômeno inverso, ou seja, a possibilidade do fosfato adsorvido retornar à solução através de estabelecimento de novas condições de equilíbrio, ou pela mudança do pH ou ain-

da alterando-se o teor de fosfato na solução.

Os latossolos estudados apresentavam variada composição mineralógica e diferentes teores de óxidos amorfos de ferro e alumínio. Os resultados obtidos foram correlacionados com os diversos componentes dos solos, bem como com a composição mineralógica da fração argila. Pontos de particular interesse constituem a correlação da adsorção máxima de fosfato com os teores de óxidos amorfos de alumínio e de ferro.

Os objetivos específicos foram os seguintes:

- 1- Estabelecer as características de adsorção de fosfato de diversos latossolos sob cerrado.
- 2- Investigar a reversibilidade do fosfato adsorvido com respeito ao pH e à concentração de fosfato na solução em equilíbrio.
- 3- Correlacionar as características de adsorção e de dessorção de fosfato desses solos com seus componentes mineralógicos.
- 4- Comparar as características de reação de fosfato nesses solos com solos de outras regiões.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Características gerais do cerrado

2.1.1, Vegetação do cerrado

A vegetação do cerrado cobre no Brasil uma área estimada em dois milhões de quilômetros quadrados (Ferri, 1963), portanto, quase 1/4 de nosso território. Uma boa imagem dessa larga distribuição nos é dada por Labo- rim (1963) quando diz que: os cerrados foram o "fundo cartográfico" da ve- getação do Brasil donde a necessidade imprescindível de aprendermos a con- viver com os cerrados como ambientes naturais.

Os cerrados no Brasil se caracterizam por um revestimento do so- lo com gramíneas e outras herbáceas entre as quais repontam arbustos e árvo- res baixas. Essa vegetação impressiona especialmente pelo aspecto tortuoso de suas árvores e arbustos, cujos caules com frequência se recobrem de espês- sa casca, sulcada, cujas folhas coriáceas são brilhantes ou revestidas por um denso conjunto de pêlos, caracteres esses que emprestam ao cerrado uma a aparência de vegetação adaptada às condições de secas (Ferri, 1963; Maga- lhães 1963).

As publicações sobre cerrado distinguem, de acordo com o porte e

densidade das árvores e arbustos, três tipos de vegetação:

Cerrados típicos - Vegetação arbórea-arbustiva pouco densa, sobre um fundo de gramíneas e outras herbáceas.

Cerradões - Cerrados mais fechados de portes mais elevados, com árvores e arbustos tortuosos e quase erectos.

Campo cerrado - (campo sujo). Cerrado arbustivo aberto, com dominância de revestimento de gramíneas e outras herbáceas, onde repontam sub-arbustos baixos (Magalhães, 1963; Jacomine, 1969; Rizzine, 1963; Comissão de solos, 1960).

À semelhança do que fizeram outros autores (Jacomine, 1963; Ranzani, 1963), empregaremos o termo cerrado com um sentido coletivo, abrangendo os três tipos de vegetação mencionados.

Devido ao aspecto da vegetação, os primeiros pesquisadores a estudar os cerrados consideraram a falta de água o principal problema desses solos (Ferri, 1963). Segundo este autor, foi Rawitscher o primeiro a considerar seriamente a possibilidade de que a vegetação do cerrado não fosse condicionada pela falta de água. Trabalhos desenvolvidos por diversos pesquisadores confirmam essa hipótese (Rawitscher et al 1943; Ferri, 1963; Arens 1963; Rizzini, 1963; Branco, 1963).

Os solos sob cerrado contêm durante todo o ano água disponível para as plantas, embora numa camada superficial possa haver carência durante a estação seca (Rawitscher et al, 1943). Segundo Alvin e Araújo (1952) a distribuição dos cerrados dentro de sua região fitogeográfica é, aparentemente controlada pelo solo mais que por qualquer outro fator ecológico.

Askew et al (1970), estudando uma área de transição entre floresta e cerrado, em Mato Grosso, sugerem que a textura do solo, através sua influência no status de umidade do solo ou possivelmente em comportamento qui-

mico, é um fator importante no controle da distribuição de cerrados e florestas.

2.1.2. Algumas características físicas e químicas dos solos sob cerrado.

Têm-se constatado que sob a vegetação de cerrado ocorrem solos diversos, com características físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas muito variáveis, porém, invariavelmente pobres em nutrientes para as plantas, com fertilidade natural e produtividade baixas (Jacomine, 1963 e 1969; Bennema, 1963; Ranzani, 1963).

Embora cubra extensa área de nosso território, o cerrado não contribui significativamente para a produção agrícola do país. Ao lado de sua baixa fertilidade química, os solos sob cerrado apresentam qualidades vantajosas para uma agricultura intensiva, quais sejam: topografia adequada para o uso de mecanização; boas propriedades físicas de agregação e permeabilidade; baixo custo e proximidade de centros populosos (Mikkelsen et al, 1963).

Apesar dos cerrados ocorrerem sobre solos diversos, têm-se verificado maior incidência em latossolos, que são solos muito evoluídos, em estágio avançado de intemperização, ricos em sesquióxidos de ferro e alumínio e argila silicatada do tipo 1:1 (Jaconine, 1969).

Encontram-se ainda, latossolos com percentagens baixas de argilas silicatadas, até mesmo praticamente ausentes. Neste caso, óxidos de ferro e alumínio em teores elevados são os constituintes predominantes, sendo solos resultantes de laterização mais intensa. Esses solos têm sua ocorrência especialmente localizada nas mais antigas superfícies de erosão, tendo sua presença sido assinalada em São Paulo e na área de Brasília. Estes solos apresentam pH em KCl mais elevados que o pH em água nos horizontes com bai-

xos teores de matéria orgânica (Bennema, 1963; Alvahydo, 1959 e Jacomine, 1963). Nestes horizontes os coloides são considerados eletropositivos o que é fenômeno raro, porque na maioria dos solos eles são eletronegativos ou isoeléricos. Os solos desses tipos não são tão comuns como os solos com argilas silicatadas, mas as áreas desses solos no Brasil, são provavelmente, uma das maiores do mundo (Bennema, 1963).

Análises químicas e experimentos de campo e vaso têm mostrado que os solos sob cerrado são tipicamente ácidos, pobres em matéria orgânica (menos de 3,5%), com baixa capacidade de troca de cátions e deficientes em grande número de elementos essenciais às plantas, incluindo N, P, K, Mg, S, Zn, B e Mo (Mikkelsen et al, 1963; McClung et al, 1958 e 1961; Freitas et al, 1960; Jacomine, 1969 e Bennema, 1963).

A adoção de programas efetivos de adubação e calagem tem sido prejudicada pela deficiência de informações sobre as propriedades químicas destes solos. A falta desses dados torna impossível prever-se a resposta dos solos à calagem e fertilizantes. Assim a disponibilidade de nutrientes essenciais e a atividade de elementos tóxicos às plantas não podem ser avaliadas.

2.1.3. Fósforos nos solos sob cerrado

A deficiência de fósforo é uma constante em solos sob cerrado. Apesar dos inúmeros trabalhos experimentais de campo e vaso que demonstram essa deficiência, nada ainda se fez para elucidar a química do fósforo nestes solos.

Setzer (1962) observou que os limites da área do cerrado coincidem com os limites dos solos com baixo teor de fósforo. Fora desses limites onde se encontram valores mais elevados de fósforo, o cerrado típico cede lugar no cerradão e à mata. Bennema (1963), também observou que os solos de

florestas têm fósforo disponível bem mais alto que muitos solos sob cerrado mas que os teores mais baixos encontrados nos solos de florestas são menores que os teores mais altos no cerrado. Concluiu o autor que o fósforo, muitas vezes é talvez o fator decisivo para a presença da vegetação tipo cerrado, porém, que isto pode nem sempre acontecer.

Os valores de fósforo assimilável em solos sob cerrado, determinado por diversos autores, usando extratores diversos, são em sua maioria menores que 1 mg/100g de solo (Castro, 1962; Jacomine, 1969 e Equipe de Pedologia e Fertilidade de Solos, 1969). Este teor é tido como muito baixo.

Castro (1962) encontrou valores elevados de fixação de fósforo em latossolos sob cerrado e concluiu ser este um problema suficiente para limitar a exploração econômica de qualquer solo caso não sejam adotadas práticas agrícolas capazes de minorar este efeito.

2.2. Características gerais de alguns componentes de solos brasileiros.

2.2.1. Argilas silicatadas

Segundo Jackson (1964) os minerais dominantes na fração argila dos solos das ordens Oxisol e Ultisol, onde se situam grande parte dos solos brasileiros, são: sesquióxidos, gibsite, caulinita, haloisita, vermiculita e "integrados" 2:1 para 2:2. Entretanto, no delineamento esquemático dos solos do Brasil Camargo e Bennema (1966) mostraram que os minerais da fração argila predominante em nossos solos são: caulinita e óxidos de ferro e alumínio. Jacomine (1969), verificou, através dados de análise mineralógica, que os minerais predominantes na fração argila de diversos solos sob cerrado eram argilas cauliníticas, gibsite, goetita e quartzo.

O papel desempenhado pelas argilas do tipo 1:1, nas reações químicas do solo é geralmente considerado ser menos complexo que o das argilas silicatadas do tipo 2:1. Entretanto nos solos onde há abundância de caulinita, esta tem influência importante nas propriedades de adsorção de cátions.

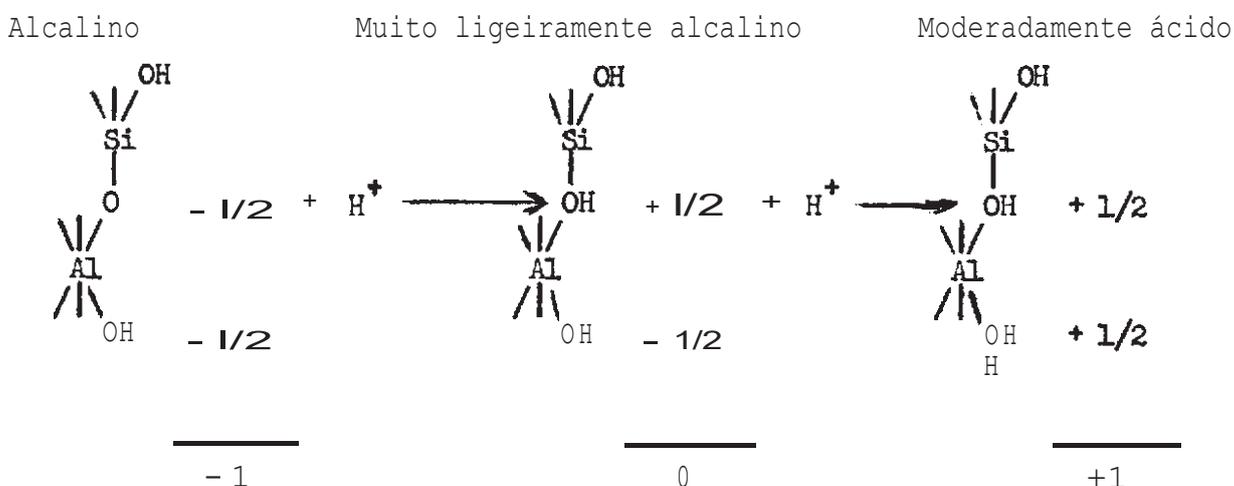
Schofield and Sampson (1953) admitem a presença de cargas positivas e negativas na caulinita, e concluem que pelo menos uma parte das cargas negativas provem da substituição isomórfica na camada tetraédrica ou na camada octaédrica.

Recentemente Follett (1965), através observações com microscópio eletrônico de interações de caulinita com hidróxido férrico carregado positivamente e coloides de ouro carregados negativamente, verificou que os coloides de hidróxido férrico eram retidos nas faces planas. Isto constituiu uma evidência para a presença de carga permanente na caulinita. Observa ainda, que somente em uma das faces de caulinita há carga negativa suficiente para atrair os coloides e que esta face, onde ocorreria a substituição isomórfica, corresponde à camada de tetraedros de silício.

Convém aqui lembrar que muito pouca substituição isomórfica seria necessária para explicar a capacidade de permuta de cátions da caulinita. Segundo Schofield and Sampson (1953), bastaria a substituição por alumínio de 1 átomo de silício dentre 400 para se obter uma capacidade de permuta de cátions de 2 meq/100g para a caulinita. Substituições em números reduzidos dificilmente poderiam ser detectadas por análise química, de modo que não se pode eliminar a possibilidade de que substituições isomórficas sejam uma causa da propriedade de permuta em minerais de baixa capacidade (Grim, 1968). Por outro lado, pequenas quantidades de impurezas bastariam para invalidar as observações.

Quanto à adsorção de colóides negativos de ouro, Follett (1965) observou que, na faixa de pH de 2-4,8, houve considerável adsorção nas bordas dos cristais ou em pontos esparsos na face da caulinita. Em pH 5,5 e acima, o número de pontos positivos capaz de adsorver colóides de ouro, tinha diminuído enormemente. Esta transição de pontos de carga positiva para neutra ou provavelmente negativa entre pH 4,8 e 5,5 indica as camadas tipo gibsitita (octaedros de alumínio) com seu ponto isoelétrico a pH 5 (Jackson, 1963) como a provável fonte de cargas positivas.

De acordo com Schofield and Sampson (1953), nas argilas silicatas a carga positiva que se desenvolve em pH baixo é devida à protonação. O mecanismo proposto por estes autores e modificado por Rich (1968) indicando o efeito da acidez sobre as cargas das bordas é apresentado esquematicamente abaixo:



Nas bordas das placas, as lâminas de tetraedros de silício e octaedros de alumínio sofrem rutura e as ligações primárias são partidas. Desde que o pK para o equilíbrio:



está em torno de 9,7 (Kargin and Rabinowitsh, 1935) um pH muito alto seria necessário para que o grupamento Si-OH se tornasse ativo. Desta forma no esquema não se indica carga para este grupamento.

O grupamento $(- AlOH_2)^{+1/2}$ é semelhante ao provavelmente presente nas bordas de gibsitita, em polímeros de hidróxidos de Al e em íons Al^{+++} hidratados (Jackson, 1960 e 1963).

Summer and Reeve (1966) verificaram que a presença de pequena quantidade de óxidos de ferro levaram a grandes erros na medida da carga de borda na caulinita.

2.2.2. Óxidos de ferro e alumínio: cristalino e amorfo

Até o início da década de 30, a maioria dos pesquisadores em solos consideram a fração argila como um complexo coloidal inteiramente amorfo.

Os trabalhos de Mattson (1927, 1930, 1931, 1932) davam ênfase considerável ao papel dos óxidos hidratados nas reações do solo. Entretanto, a verificação de que muito da fração argila do solo era de natureza cristalina (Hendricks and Fry, 1930; Kelley et al 1931) fez com que a ênfase na pesquisa do solo se desviasse para as argilas silicatadas.

Há presentemente um grande interesse nas interações de materiais amorfos com argilas silicatadas, bem como no estudo isolado da óxidos, quanto a seus efeitos na química do solo e principalmente, na adsorção e dessorção de ânions (Schofield, 1949; Muljadi et al 1966; Greenland et al 1968; Follett, 1965; Wild, 1950; Larsen, 1967; Henwall, 1957).

Os principais componentes inorgânicos amorfos que ocorrem no solo são: os óxidos ou, mais frequentemente, óxidos hidratados de Fe, Al, Mn, Ti e Si (Mitchell et al, 1964; Jackson, 1964; Sherman et al, 1964). Um gel mis-

to de alumínio e sílica, contendo mais Si que Al, é chamado alofana. Ocorre caracteristicamente no solo como um produto de intemperização de cinzas vulcânicas (Jackson, 1964).

O processo de intemperização-lixiviação, comum em regiões tropicais, promove a remoção do Si mais rapidamente do que o Fe, Al. e Ti. Resulta, então, no solo, uma acumulação de colóides de composição enriquecida em óxidos hidratados de ferro, alumínio e titânio, em relação ao silício. Estas substâncias coloidais inorgânicas variam em seu grau de organização estrutural, desde substâncias amorfas até perfeitamente cristalinas (Jackson, 1964).

Os principais óxidos desses elementos comumente encontrados no solo são apresentados a seguir, de uma maneira esquemática, em função de seu grau de organização estrutural, conforme Sherman et al (1964), citado por Kinjo (1970).

Ion	Sistema Amorfo		Cristalino	
	Gel.	Criptocristalino	Primário	Envelhecido ou desidratado
Al ⁺⁺⁺	Al(OH) ₃	?	Al(OH) ₃ Gibbsite	AlOOH Boehmite
Fe ⁺⁺	Fe(OH)₂	Fe(OH)₂	FeOOH Lepidocrocite	Fe ₂ O ₃ Magnetite
Fe ⁺⁺⁺	Fe(OH)₃	Fe(OH)₃	HFeO ₂ Goethite	Fe ₂ O ₃ Hematite
Ti ⁺⁺	?	TiO ₂ nH ₂ O Leucoceno	TiO ₂ Anatásio	TiO ₂ Rutilo
Si ⁺⁺⁺⁺	Sílica Gel	Opala	SiO ₂ Quártzo	

Os óxidos e óxidos hidratados de ferro e de alumínio, estão presentes em quase todos os solos. Ocorrem de maneiras diferentes: como cristais isolados, como revestimento sobre argilas silicatadas e como gel misto que pode também incorporar sílica, fosfato e talvez colóides orgânicos, (Coleman, 1967).

A gibsita - $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mineral cristalino, é o óxido hidratado de alumínio mais abundantes nos solos. Ocorre principalmente em regiões tropicais e subtropicais que sofreram intensa lixiviação da sílica (Jackson, 1964).

O óxido-hidróxido de alumínio, boehmita - AlOOH , no qual os íons alumínio são coordenados octaédricamente por oxigênio e íons hidroxílicos, ocorre em solos altamente intemperizados, intensamente lavados, frequentemente associados à gibsita (Jackson, 1964).

Óxidos hidratados amorfos de alumínio são raros no solo, exceto quando ocorrem como gel, envolvendo outros íons como o ferro. Hidróxidos de alumínio e possivelmente mistura de ferro e outros íons, podem ocorrer como compostos hidroxidados corregados positivamente retidos sobre a superfície negativa das argilas silicatadas, (Jackson, 1964). O pH isoelétrico das partículas de hidróxido de alumínio parece ser da ordem de 4,8. Acima deste pH a alumina pode se tornar carregada negativamente e separada como uma fase de gibsita livre no solo (Jackson, 1963). As partículas de argila do solo podem assim funcionar como um núcleo de formação de gibsita (Barnhisel and Rich, 1963).

Os óxidos de ferro tendem a ocorrer com revestimentos amorfos no solo gradualmente transformando-se em forma cristalina à medida que a quantidade presente aumenta (Jackson, 1964). Dispõe-se de maior conhecimento sobre os óxidos de ferro devido ao interesse dos pesquisadores em solos na na-

tureza das lateritas.

Segundo Jackson (1964), as formas de ferro mais comuns nos solos são a hematita - Fe_2O_3 e goetita - FeOOH ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a hematita conferindo a cor avermelhada no solo e a goetita a cor bruna. A hematita em formas cristalinas, pode ocorrer nas frações silte e areia do solo. A goetita é abundante (20 a 80 % do solo) em concreções em certos latossolos.

Os óxidos de ferro são geralmente produtos de intemperização de minerais contendo ferro. A hematita pode também ser herdada da rocha matriz: rochas sedimentares, metamórficas e algumas ígneas (Jackson, 1964).

Há evidência da interação entre óxidos de ferro carregados positivamente com flocos de argilas silicatadas carregadas negativamente. Segundo Follett (1965), quando óxidos hidratados de ferro se formam em estado coloidal no solo, estes são imediatamente adsorvidos sobre a face de silício das partículas de argila silicatada. Recentemente, Greenland et al (1968), fazendo observações com microscópio eletrônico, verificaram que ao precipitar hidróxido férrico sobre caulinita, esta era coberta por pequenas partículas esféricas e não por um filme de óxido de ferro. Concluíram, aqueles autores ser pouco provável que filmes contínuos de hidróxido de ferro se formem sobre partículas de caulinita e que portanto, há pouca razão para se considerar que tais filmes estejam presentes nas partículas de caolim e halloisita no solo.

2.3. Reação de fosfatos em solos ácidos

Uma vez que o trabalho apresentado nesta tese foi realizado em solos ácidos, somente a literatura mais pertinente à adsorção de fosfatos em solos ácidos será examinada aqui.

O limite superior da concentração de fosfato em solução é estabe-

lecida pelo equilíbrio heterogêneo (líquido sólido) no qual êle toma parte. As reações envolvidas são de dissolução e precipitação de compostos fosfatados de solubilidade reduzida, controladas pelo princípio do produto de solubilidade, e, pela adsorção de fosfato na superfície das partículas do solo, (Larsen, 1967). Os compostos fosfatados de solubilidade reduzida e de importância relevante no solo, são os de magnésio, de cálcio, de alumínio e de ferro.

Mesmo na ausência de íons capazes de precipitar o fosfato, este será ainda, removido da solução através a adsorção na superfície das partículas do solo, tais como: argilas silicatadas e óxidos de ferro e de alumínio. A adsorção é, portanto, outro possível mecanismo que pode determinar a concentração do fosfato em solução.

Na prática, à medida que o sistema se torna mais saturado pela adição de fosfato, a concentração em solução cresce até atingir um ponto onde ocorrerá precipitação de compostos fosfatados de solubilidade reduzida. A solubilidade destes compostos, determinará, então, o limite superior da concentração de fosfato em solução. Por outro lado, se a concentração do fósforo é decrescida o fosfato de solubilidade reduzida se dissolverá até saturar o complexo de adsorção e manter uma concentração de fósforo em solução correspondente a uma solução saturada de composto de fósforo de menor K_{ps} (Larsen, 1967).

O equilíbrio heterogêneo em que participa o fosfato no solo tem sido estudado sob dois aspectos principais: adsorção e precipitação.

No caso de adsorção, várias teorias têm sido propostas: troca aniônica, adsorção física e reação de superfície. No caso de cristalização, invoca-se em solos ácidos, a solubilidade da estrengita, variscita e outros.

A adsorção é fenômeno predominante em concentração de fosfato bai-

xa à média, na faixa abaixo de 0,1M (Low and Black, 1950; Olsen e Watanabe, 1957; Bache, 1964; Muljadi et al 1966; Velloso, 1969).

Em concentração de fosfato mais elevada, ao redor de 1,0M, reações de dissolução e precipitação ocorrem com formação de novas fases cristalinas (Dean, 1949; Kitrick and Jackson, 1954; Hemwall, 1957; Huffmann, 1962; Larsen, 1967).

Embora um dos dois fenômenos predomine em determinadas condições, ambos podem ocorrer ao mesmo tempo no solo. Próxima à superfície das partículas de adubos ou granulados o comportamento do fosfato seria controlado pelas reações de precipitação, ao passo que, numa maior distância o equilíbrio seria descrito por reações de adsorção-dessorção (Pratt, 1965).

2.3.1. Adsorção de fosfatos em solos ácidos

O fenômeno de concentração de líquidos ou gases na superfície de um sólido é conhecido como adsorção, enquanto a incorporação de líquido ou gás para o interior de um sólido é conhecida como absorção (Larsen, 1967). A remoção de fósforo da solução do solo tem sido atribuída a ambos esses mecanismos (Hemwall, 1957) e é frequentemente chamada "sorção" como um nome coletivo para ambas as reações.

O processo inverso, movimento do fósforo da fase sólida para solução é convenientemente chamado dessorção. Os estudos de adsorção podem ser divididos em dois grupos: um interessado em investigar a natureza e mecanismo do sistema de "sorção" e outro interessado em seu aspecto quantitativo (Larsen, 1967).

O comportamento da adsorção de fosfato no sistema pode ser estudado analiticamente pelo emprego de uma das isotermas de adsorção existentes. A isoterma de Freundlich, mais antiga, tem sido usada para este fim, tendo

a seguinte expressão:

$$X = ac^b$$

ou em forma linear:

$$\log X = \log a + b \log c$$

onde X é a quantidade de fósforo adsorvido por unidade de peso do solo; c é a concentração de fósforo em solução e a e b são constantes que variam com os solos.

Se a equação representar os dados, uma reta será obtida ao se "plotar" $\log X$ contra $\log c$. Os parâmetros a e b serão fornecidos pela interseção e declividade da reta, respectivamente (Weiser, 1949). Esta isoterma é puramente empírica e as constantes a e b não têm significado físico. A isoterma de Freundlich tem sido usada por diversos autores (Low and Black, 1950; Kurtz et al 1946; Davis, 1935 e Russell and Low, 1954).

Outra isoterma conhecida, a isoterma de Langmuir, tem constantes que, pelo menos, permitem uma interpretação física quando aplicadas à adsorção de gases em sólidos. Sua expressão é a seguinte:

$$V = \frac{V_m \cdot bP}{1 + bP}$$

ou em forma linear:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m}$$

onde p é a pressão, V a quantidade de gás adsorvido por unidade de peso do sólido. V_m a quantidade máxima da gás que pode ser adsorvido como uma monocamada e b uma constante relacionada à energia de ligação.

Olsen e Watanaba (1957) verificaram que a adsorção de fosfato pelo solo obedeceu a isoterma de Langmuir. Usaram a expressão:

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{kb} + \frac{C}{b}$$

onde C significa, a concentração de fosfato em equilíbrio, em lugar de pressão parcial; $\frac{x}{m}$ é a quantidade de fosfato adsorvido por unidade de massa do adsorvente; b a capacidade máxima de adsorção; K uma constante relacionada com a energia de ligação.

Ao "plotar" $\frac{C}{x/m}$ contra C obtiveram uma reta, conforme a equação estabelecida. Destacam, entretanto, que a adequação dos dados à isoterma de Langmuir não fornece qualquer informação quanto ao mecanismo de retenção do fosfato. Às concentrações mais elevadas de fosfato, $C > 10^{-3}M$, verificaram, aqueles autores, que a relação não mais permanecia linear.

Larsen (1967) cita os principais postulados da isoterma de Langmuir que tendo Adamson (1960): (1) a energia de adsorção é constante (o que implica em pontos de adsorção uniformes e ausência de interação entre as moléculas adsorvidas); (2) a adsorção se dá em pontos localizados (o que implica em não deslocamento da molécula adsorvida na superfície de adsorção); (3) a adsorção máxima possível corresponde a uma camada monomolecular completa.

De acordo com Larsen (1967) parece improvável que todos estes postulados serão obedecidos pelo fósforo no solo. A energia de adsorção do fósforo seria constante somente numa estreita faixa de concentração. Também seria pouco provável que a adsorção se restringisse a uma camada monomolecular, particularmente em concentrações maiores onde algum tipo de rede estrutural começaria a se formar. Baseando-se nesta análise e em grande número de observações o autor conclui não ser de se esperar que a isoterma de Langmuir seja estritamente aplicável à adsorção de fosfato no solo.

Após a aplicação por Olsen e Watanabe (1957), a adequação dos dados de adsorção de fosfato à isoterma de Langmuir têm sido observada por diversos autores (Rennie and McKercher, 1959; Hsu, 1964; Woodruff and Kamprath,

1965; Muljadi et al 1966; Fassbender, 1966; Sá et al, 1968; Velloso, 1969).

A principal, vantagem em se aplicar a isoterma de Langmuir à adsorção de fosfato, em sistemas em equilíbrio com soluções diluídas, é que ela fornece um método para se descrever o comportamento do fosfato adsorvido. Pode-se calcular um valor de adsorção máxima que nos permite correlacionar com determinadas propriedades do solo, como superfície coloidal do solo, teores de óxidos, etc. (Olsen e Watanabe 1957).

A capacidade de retenção de fosfato pelos solos, argilas silicatadas e óxidos hidratados de Fe e de Al, tem sido determinada por diversos métodos. A medida através do decréscimo da concentração de P de uma solução equilibrada com o solo é provavelmente o método mais comum de todos (Velloso 1969; Hingston, et al, 1968; Kinjo, 1970).

2.3.2. Importância dos óxidos de ferro e de alumínio

É ponto de vista generalizado entre os pesquisadores de solos que os óxidos de ferro e de alumínio desempenham um papel significativo na retenção de fosfato pelo solo.

Há inúmeros trabalhos mostrando evidência deste fato, porém, os argumentos principais estão reunidos em revisões feitas por Wild (1950), Dean (1949), Hemwall (1957) e Larsen (1967).

O argumento mais invocado neste sentido, baseia-se em observações de que a retenções de fosfato é nitidamente reduzida quando os óxidos de ferro e de alumínio são removidos do solo por extrações químicas.

Analisando os dados químicos de 23 perfis de latossolos sob cerrado apresentado por Jacomine (1969) constatamos que a média dos teores de Al_2O_3 e Fe_2O_3 nestes solos é de ordem de 21% e 9% respectivamente, com valores máximos respectivos alcançando até 39% e 33%.

Nos dados do levantamento de solos do estado de São Paulo (Comissão de Solos, 1960), verifica-se que a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, é em geral menor que 1,8 e a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ é normalmente mais baixa que 1,3, para os latossolos. Tais valores são determinados pelos teores relativamente elevados de óxidos de ferro e de alumínio nesses solos.

Alguns latossolos da América do Sul e Central analisados por Bor-nemisza e Igue (1967), mostraram valores médios de óxidos livres de ferro e de alumínio da ordem de 6,7% e 11,7%, respectivamente.

Os dados apresentados ilustram a enorme importância que os óxidos de ferro e de alumínio devem desempenhar na adsorção do fosfato nas regiões tropicais.

Ford (1933) e Hsu (1964) mostraram que os óxidos hidratados que ocorrem normalmente no solo, tais como a goetita, a limonita e a gibsitita possuem elevado poder de fixação de fósforo enquanto a hematita não apresenta qualquer capacidade de fixação apreciável. Ramulu et al (1967) obtiveram coeficiente de correlação linear altamente significativo para a relação P fixado - teor de ferro extraído por oxalato.

Segundo Frankling e Reisenauer (1960), os óxidos de alumínio são cerca de 160 vezes mais reativos na retenção de fosfatos do que os óxidos de ferro. De acordo com Coleman and Thomas (1964), o hidróxido de alumínio parece cobrir pontos de carga negativa da argila mais eficientemente do que os óxidos de ferro. Taylor e Gurney (1965) mostraram que o hidróxido de alumínio é muito mais reativo na precipitação de fosfato de soluções ácidas concentradas em fósforo do que o óxido de ferro cristalino. Acrescentam que quantidades grandes de fosfatos de ferro são prováveis de se formar somente em solos que contenham formas de óxidos de ferro muito finamente dividido ou altamente reativo ou em solos deficientes em alumínio.

Os trabalhos de Kanwar (1956) e Bromfield (1964) igualmente defendem o ponto de vista de que os óxidos de alumínio desempenham papel mais importante na retenção de fosfato do que os óxidos de ferro. Bromfield (1964) usando um método biológico de redução para a remoção do ferro, método que remove muito menos alumínio que os métodos do ditionito e do oxalato de amônio, cerca de 1/5 e 1/14 respectivamente, demonstrou que para os solos estudados, a retenção de fosfato era dominada pelo alumínio e não pelos teores relativamente grandes de ferro prontamente reduzível.

Em trabalho recente, Greenland et al (1968), examinando alguns solos altamente intemperizados e bem oxidados, constataram a presença de óxidos livres de ferro, porém, de pouco ferro ativo. O material inorgânico ativo nestes solos, quanto à sua influência em propriedades físicas, era fundamentalmente óxido de alumínio.

2.3.3. Importância das argilas silicatadas

Muito embora separemos para efeito de revisão os óxidos de ferro e de alumínio das argilas silicatadas, torna-se cada vez mais evidente que ambos retêm fosfato essencialmente pelo mesmo mecanismo. Realmente é provável que os íons alumínio da própria estrutura do argila, bem como o adsorvido na superfície da mesma, sejam responsáveis pela propriedade de fixação de fosfatos das argilas silicatadas (Hemwall, 1957).

Coleman (1944) foi o primeiro pesquisador em solos a postular claramente que a retenção de fosfato por argilas silicatadas é devida ao teor de alumínio das argilas e tem provavelmente, pouco a ver com as partículas de argilas intactas. Ele demonstrou que a retenção de fosfato por argilas silicatadas é proporcional à quantidade de óxidos livres de alumínio sobre as argilas e, que a retenção ocorre enquanto o alumínio livre estiver pre-

sente. Mukherjee et al (1947) mostraram que as argila silicatadas liberavam Fe^{+++} e Al^{+++} , após repetidas lavagens com soluções de sais Haward e Coleman (1954) verificaram através curvas de titulação potenciométricas e condutimétricas que as H-argilas eram na realidade H-Al-argilas e que o alumínio vinha da rede cristalina.

Low e Black (1950) demonstraram que, em concentração baixa de fosfato, a fixação deste ânion por caulinita obedece a isoterma de adsorção de Freundlich e aumenta com a temperatura. Concluíram, aqueles autores, que a adsorção era uma adsorção química e que a reação se passava entre o fosfato e os íons hidroxílicos da superfície da argila silicatada. Entretanto, Russell and Low (1954), repetiram grande parte daquele trabalho demonstrando que era necessário a presença de íons alumínio adsorvidos na argila silicatada para que ocorresse fixação do fósforo. Destes estudos concluíram que a reação se dava entre o fosfato e o alumínio adsorvido.

Evidência adicional para a hipótese de que o alumínio livre é necessário para as argilas silicatadas fixarem fosfato foi reconhecido por Ellis and Truog (1955), Fried and Dean (1955) and Hemwall (1957).

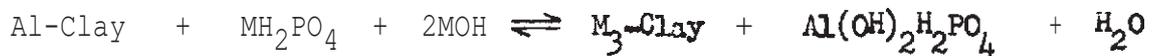
A teoria da retenção de fosfato por um processo de permuta de ânions, no qual o fosfato deslocaria o íon hidroxílico da superfície das lâminas de argilas silicatadas e vice-versa, foi elaborada por diversos autores (Ravikovitch, 1934; MacAuliffe et al, 1948; Dean and Rubins, 1947). Os dados apresentados por estes autores podem, em face de conhecimentos mais recentes, receberem outras interpretações (Hemwall, 1957) ou, mesmo, serem atribuídas a impurezas presentes.

Um outro mecanismo de permuta de ânions seria a retenção de fosfato nas bordas da rede das argilas silicatadas (Van Olphen, 1963). A acomodação de átomos de fósforo na camada de tetraedros de silício constitui,

ainda, outra possível forma de retenção de fosfato nas argilas (Marshall, 1964); entretanto, a quantidade de fósforo retido, neste caso, é, sem dúvida, pequeno, comparada com a retenção por outros mecanismos.

Numa tentativa de caracterizar o mecanismo da reação do fosfato com argilas, Coleman et al (1960), mediram a retenção do fosfato em montmorilonita (saturada com Na, K, Ca ou Al, por percolação). Verificaram que pouco fosfato era retido por esta argila, porém, a Al-montmorilonita retinha fosfato em quantidade equivalente ao alumínio permutável quando este era hidrolizado pela adição de Ca(OH)_2 .

Como conclusão poderíamos dizer que a retenção de fosfato pela argila silicatada é, fundamentalmente devida, à reação deste ânion com o produto de hidrólise do Al permutável. Segundo Coleman et al (1960), a fixação de fosfato por argila silicatada em meio ácido, poderia, de uma maneira geral, ser representada pela reação:



Uma alternativa, nesta reação, é a hidrólise de alumínio preceder a reação com o fosfato.

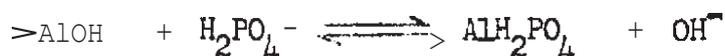
2.3.4. Natureza do processo de adsorção

Devido à complexidade do solo intacto, a maioria dos estudos do mecanismo da retenção de fosfato tem sido realizada com componentes minerais isolados do solo, tais como argilas silicatadas e composto de ferro e de alumínio (Low e Black, 1950; Hsu e Rennie, 1962; Bache, 1964; Muljadi et al, 1966; Hingston et al, 1968).

Os resultados obtidos com sistemas puros podem não se aplicar estritamente ao sistema muito mais complexo do solo. Entretanto, estudos des-

ta natureza são básicos para a elucidação, pelo menos qualitativa, dos fenômenos físico-químicos que ocorrem. Cabe ressaltar, porém, que somente as concentrações mais baixas de fosfato, usadas em tais estudos, são válidas para o solo que venha a entrar em contacto com soluções de adubos dissolvidos no solo (Larsen, 1967).

A permuta de H_2PO_4^- monovalente com o OH^- do grupamento $>\text{AlOH}$ presente na borda da caulinita é o mecanismo mais simples para explicar a adsorção do fosfato. A reação pode ser representada como se segue:



Esta idéia tem sido defendida por alguns autores, como Kolthoff (1936) e Hsu e Rennie (1962). Esta reação requer que o fosfato seja adsorvido reversivelmente com respeito à concentração e ao pH. Entretanto, a aparente irreversibilidade com respeito à concentração, parece indicar não ser este o caso, como será discutido adiante.

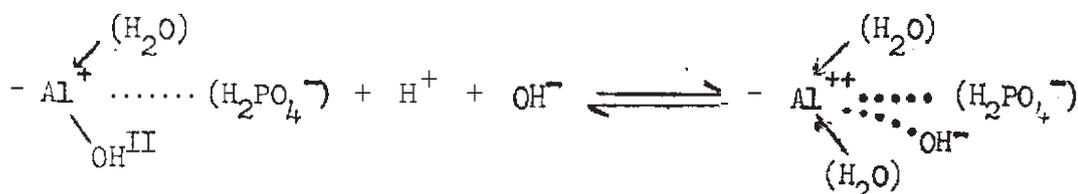
Recentemente, em trabalho detalhado, Muljadi et al (1966), estudaram o efeito da concentração, do pH e da temperatura na adsorção de fosfato por caulinita, gibsitita e pseudoboehmita. Estes autores mostraram a existência de, pelo menos, três regiões energeticamente distintas nas isotermas de adsorção de fosfato nesses materiais. A adsorção na região I ($[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ em equilíbrio aproximadamente 10^{-4}M) apresentava a maior energia de adsorção, sendo reversível com relação ao pH mas não com relação à concentração de fosfato. O fosfato adsorvido nesta região era da ordem de 20 mmole/100g para a gibsitita e 80 mmole/100g para a pseudoboehmita.

Na região II ($[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ em equilíbrio aproximadamente 10^{-3}M) o fosfato era retido fortemente, porém não tanto como na região I. As quantidades de fosfato adsorvido e a reversibilidade do processo em relação ao pH e à concentração eram equivalentes à região I, para os óxidos de alumínio.

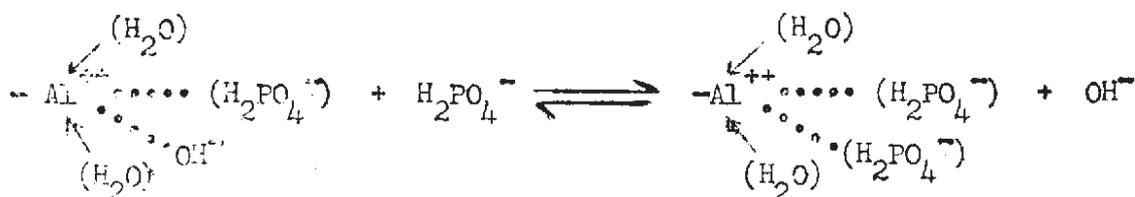
te.

Os autores observaram experimentalmente que a etapa I é independente da etapa 2, no sentido de que a retenção de fosfato na etapa 2 não interfere no equilíbrio da etapa 1 para a formação de mais pontos de carga positiva. Se este deslocamento de equilíbrio fosse possível, os pontos de adsorção poderiam ser completamente preenchidos em qualquer valor de pH, quando a concentração de fosfato fosse suficientemente alta. A independência da etapa 1 ocorre provavelmente porque os pontos de cargas positivas mantêm sua identidade após a permuta com fosfato, conservando seu papel de controle na entrada do H^+ . Assim o H^+ é um íon determinante do potencial para os pontos de adsorção.

A adsorção na região II, corresponde à permuta do íon fosfato pelo segundo OH do grupamento $-Al(OH)_2$, de maneira similar à região I. etapa 1



etapa 2



A correlação 1:1 encontrada por Muljadi et al para a extensão das regiões I e II constitui um forte argumento em favor desse mecanismo. Segundo esses autores, a adsorção de fosfato na região III resulta da penetração do fosfato em alguma região menos cristalina da superfície da argila.

Mais recentemente Hingston et al (1967 e 1968), estudando a adsorção de ânions em goetita, tentaram desenvolver teorias gerais para descrever a adsorção dos vários ânions. Consideraram eles dois tipos de mecanismos atuantes no processo: adsorção específica e adsorção não específica. A superfície da goetita consiste de uma camada de íons Fe^{+++} coordenados octaédricamente com íons OH^- e moléculas de H_2O . Estes grupos constituem o plano interno de Helmholtz (IHP) e, como tal, são especificamente adsorvidos à superfície. Os íons adsorvidos não especificamente estão na camada difusa de Gouy-Chapman, separada da superfície, pelo menos, por uma molécula de água.

Os íons H^+ e OH^- são íons determinantes do potencial de adsorção, sendo adsorvidos no IHP. Uma carga global positiva ("net positive charge") proveniente da maior adsorção de H^+ em solução a OH^- na IHP, causa uma adsorção não específica de ânions e uma carga global negativa ("net negative charge") causa uma adsorção não específica de cátions.

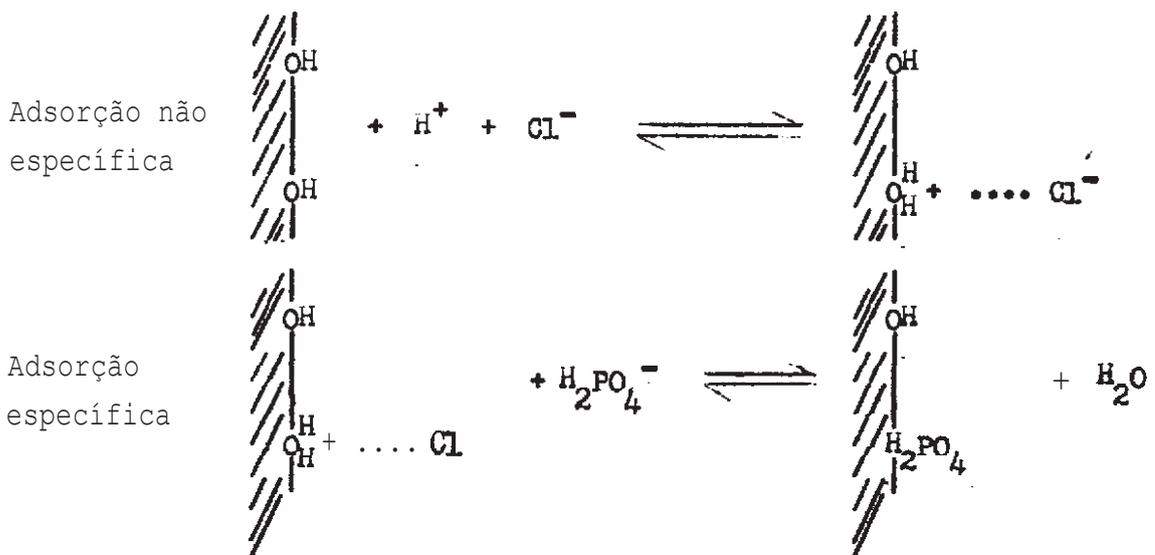
Em contraste, a adsorção específica de ânions pode ocorrer independentemente do sinal da carga global ("net charge").

Em um sistema de diversos ânions adsorvidos não especificamente, à força iônica constante, a carga positiva da superfície é independente da natureza dos ânions e a proporção de cada ânion atraído à superfície é equivalente à existente na solução. Se, entretanto, um dos ânions é adsorvido especificamente (por exemplo: fosfato, sulfato), a carga é reduzida e o ânion é retido em quantidade maior do que a esperada com base na proporção em que aparece presente na solução (Hingston et al, 1968).

A adsorção específica depende parcialmente da presença, em solução de íons carregados negativamente que sejam capazes de formar ligações coordenadas com os íons metálicos da rede cristalina, tais como Fe^{+++} , no

caso da goetita. Depende também da presença em solução, de íons, além de H^+ que sejam capazes de doar proton à superfície. Estes critérios podem ser satisfeitos por diferentes espécies iônicas como por exemplo, A^- e HA, respectivamente. Para ácidos polibásicos aqueles critérios podem ser satisfeitos simultâneamente por uma única espécie iônica, tal como HA_1^- . Dessa forma, na faixa de pH encontrado nos solos tropicais ácidos, apreciável quantidade de fosfato deverá ser adsorvida, porque os íons presentes, $H_2PO_4^-$ e HPO_4^- , satisfazem todos os critérios (Barrow, 1970).

Hingston et al (1967) diferenciam os dois tipos de adsorção segundo o mecanismo abaixo:



Kittrick e Jackson (1957) sugerem ser a adsorção (específica) e a precipitação basicamente o mesmo mecanismo, ambos resultando da reação entre o Al (ou Fe) e o fosfato. Enfoque semelhante é apresentado por Hsu (1964), quando afirma que a adsorção é um caso especial de precipitação, no qual o Al (ou Fe) permanece como um constituinte da fase original, reagindo porém, com o fosfato através forças residuais na superfície.

Esta revisão evidencia a complexidade do processo de adsorção de fosfato e justifica o quadro bastante confuso existente na literatura de so-

los quanto ao mecanismo, da retenção de fosfato. Coleman e Thomas (1967) chegam a sugerir que o mecanismo exato pelo qual os ânions são adsorvidos pelos solos seja, talvez impossível de se elucidar.

2.3.5. Reversibilidade do fosfato adsorvido em relação ao pH e à concentração

O movimento do fosfato adsorvido, da fase sólida para a solução, é chamado dessorção.

Os estudos de dessorção com a concentração, visam testar a reversibilidade da reação de adsorção quando se substitui a solução de fosfato em equilíbrio por uma solução do mesmo pH e força iônica, porém sem fosfato (Hingston et al. 1968). No estudo da adsorção com relação ao pH, procura se trazer o fosfato adsorvido à solução, através reajustamento do pH da solução em equilíbrio a um novo valor, buscando assim, obter um novo equilíbrio.

Muljadi et al (1966), realizaram experimentos para examinar a reversibilidade da isoterma de adsorção com respeito ao pH e à concentração de fosfato. Verificaram que para a caulinita o fosfato adsorvido nas três regiões de adsorção foi aparentemente reversível com respeito ao pH, quando variado de 5 para 9. Quanto à dessorção com relação à concentração, os resultados com a caulinita mostraram que a adsorção nas regiões II e III foi, em grande parte, reversível, enquanto a parte mais inclinada da isoterma (região I) foi irreversível, mesmo após 7 dias.

Os mesmos autores verificaram que, para a gibsitita e pseudoboehmita, o fosfato é adsorvido nas regiões II e III muito menos reversivelmente que para a caulinita. A irreversibilidade observada é atribuída a uma possível mudança de fase que possa ter ocorrido nas condições dos experimentos

de dessorção, quando a concentração do fosfato foi drasticamente reduzida.

Fassbender (1966) trabalhando com solos ácidos andossolos e latossolos, aos quais fosfato havia sido adsorvido, efetuou 20 extrações sucessivas com água agitando 60 minutos. Verificou que apenas uma fração pequena de fosfato retido foi dessorvida (menos de 10%). As doses extraídas caíram rapidamente nas extrações sucessivas, sendo que as primeiras 5 extrações removeram 50% do total dessorvido, Os dados de dessorção se ajustaram perfeitamente à isoterma de Langmuir.

Velloso (1969) verificou para um ultissolo da Colômbia, através extrações sucessivas do fosfato adsorvido com soluções diluídas de KCl e K_2SO_4 , que o fosfato dessorvido da região II (Muljadi et al, 1966) era apreciável, mesmo após a 12ª extração, situando-se na faixa da concentração normal de solução do solo, 0,1 a 1 ppm (Larsen, 1967). O fosfato adsorvido na região I, entretanto, já na 2ª extração era dessorvido em quantidades mínimas, menores que 0,1 ppm.

Kafkafi et al (1967), através de trocas isotópicas, verificaram que o fosfato adsorvido à caulinita mantinha um equilíbrio com a solução. Entretanto, ao estudarem a dessorção com soluções diluídas de KCl, verificaram que, do fosfato que ainda permanecia adsorvido, somente uma fração continuava isotopicamente permutável. Além disso, a diferença de inclinação das isotermas de dessorção e adsorção obtidas indicava que o fosfato adsorvido deve sofrer uma transformação no processo de dessorção conferindo-lhe maior afinidade pela superfície. Estes autores sugerem que a diminuição na concentração dá ao fosfato adsorvido alguma mobilidade na superfície, o que o permite migrar para pontos de maior energia de ligação, pontos de adsorção irreversível.

Segundo Hingston et al (1968), a dessorção do fosfato especifica-

mente adsorvido a óxidos só pode ocorrer quando o ânion deslocante for especificamente adsorvido e presente em concentração suficiente para aumentar a carga negativa global ("net negative charge") da superfície do óxido. Nagarajah et al (1968) usando os ânions citrato e bicarbonato, confirmaram este postulado também para a caulinita.

3. ADSORÇÃO DE FOSFATO PELOS SOLOS

3.1. Introdução

Um dos principais problemas na limitação da produtividade, dos solos sob cerrado, em particular os latossolos, é o baixo teor de fósforo disponível às plantas. Esta situação em grande parte devida à elevada capacidade de retenção de fosfatos nestes solos.

Embora haja grande número de trabalhos experimentais mostrando a acentuada deficiência de fósforo nos solos sob cerrado, muito pouco se fez para elucidar a química do fósforo nestes solos.

Como a concentração normal de fósforo na solução do solo é da ordem de 0,1-1 ppm (Larsen, 1967), correspondendo a uma solução de concentração 10^{-5} M de fosfato, e a reação dominante dos componentes do solo com o fosfato em baixas concentrações ($< 10^{-4}$ M) é uma reação de adsorção (Muljadi et al, 1966) resolvemos estudar o fenômeno da interação dos latossolos sob cerrado com o fosfato em soluções diluídas. O fenômeno é, pois essencialmente de adsorção.

Nossos objetivos foram os seguintes:

a)- Estudar as características de adsorção do fosfato de alguns

latossolos sob cerrado.

- b)- Correlacionar os valores de adsorção máxima de fosfato com características químicas e granulométricas dos solos e características mineralógicas da fração argila.
- c)- Comparar a adsorção de fosfato dos latossolos sob cerrado, com solos de outras regiões.

3.2. Materiais e métodos

3.2.1. Solos

Os solos empregados neste estudo foram nove latossolos coletados nos estados de São Paulo e Goiás, incluindo Brasília, todos sob vegetação de cerrado. São solos em estágio avançado de intemperização, apresentando em horizontes profundos, onde o teor de matéria orgânica é baixo o pH em KCl maior que o pH em água. Os estudos foram conduzidos em amostras superficiais compostas, coletadas até a profundidade de 20 cm. Esses solos serão referidos neste trabalho por um número de acordo com a correspondência abaixo:

Solo 1 - Latossolo Roxo, fase cerrado. Coletado no estado de São Paulo, a 8 Km de Batatais, na estrada para Franca. Corresponde ao perfil nº 38 do levantamento dos solos do estado de São Paulo (Comissão de solos, 1960).

Solo 2 - Latossolo vermelho-amarelo, fase arenosa. Coletado no estado de São Paulo, a 6,5 Km de Franca em direção a Pedregulho, na estrada Franca-Araxá. Corresponde ao perfil nº 57 do levantamento dos solos do estado de São Paulo (Comissão de solos, 1960).

- Solo 3 - Latossolo Vermelho-Amarelo, fase arenosa. Coletado no estado de São Paulo, Município de Sales de Oliveira, a 13,5 Km deste na estrada para Batatais. Corresponde ao perfil n° 55 do levantamento de solos do estado de São Paulo (Comissão de solos, 1960).
- Solo 4 - Latossolo Roxo, fase cerrado. Coletado no estado de Goiás a 4 Km de Rio Verde, em direção a Jataí. Corresponde ao perfil de descrição de campo 20GO (PRO-AG) do mapa esquemático dos solos das regiões norte, meio norte e centro-oeste do Brasil (Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo - no prelo).
- Solo 5 - Latossolo Vermelho-Escuro, fase cerrado. Coletado no estado de Goiás, Município de Anápolis, a 100 m (em direção a Ceres) do entroncamento das estradas Anápolis-Ceres e Anápolis-Corumbá de Goiás. Corresponde ao perfil de descrição de campo 23GO (PRO-AG) do mapa esquemático dos solos das regiões norte, meio norte e centro-oeste do Brasil (Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo-no prelo).
- Solo 6 - Latossolo Vermelho-Amarelo, distrófico, textura média, fase cerrado. Coletado na Estação Experimental de Brasília. Corresponde ao perfil n° 5 do levantamento dos solos de áreas do M.A. no Distrito Federal (Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969).
- Solo 7 - Latossolo Vermelho-amarelo, distrófico, textura argilosa, fase cerrado. Coletado na Estação Experimental de Brasília. Corresponde ao perfil n° 4 do levantamento

dos solos de áreas do M.A. no Distrito Federal (Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969).

Solo 8 - Latossolo Vermelho-Escuro, distrófico, fase cerrado. coletado em Brasília, a 7 Km do Estádio, em direção à Estação Experimental. Corresponde ao perfil de descrição de campo 83 D.F. (PRO-AG) do mapa esquemático dos solos das regiões norte, meio norte e centro-oeste do Brasil (Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo - no prelo).

Solo 9 - Latossolo Vermelho-Amarelo, fase cerrado. Coletado em Brasília próximo às cabeceiras do Riacho Fundo. Corresponde ao perfil nº 4 estudado por Baun (1962).

Descrição detalhada dos perfis tópicos da região onde foram coletadas as amostras encontra-se na bibliografia citada.

Algumas características químicas e granulométricas dos solos estudados bem como os resultados da análise mineralógica da fração argila são apresentados nos quadros 1 e 2.

3.2.2. Isotermas de Adsorção

Procedimento - Diversas porções de 1g de solo foram agitadas durante 48 horas com 50 ml de solução de KH_2PO_4 , com concentrações variando de 1×10^{-4} a $1 \times 10^{-3}M$. Todas as soluções eram 0,02M em KCl. Utilizou-se um agitador rotativo, tipo Wagner. Durante as primeiras 24 horas de agitação o pH foi ajustado para valores de $5 \pm 0,1$, usando-se NaOH 0,05M ou HCl 0,05M. A temperatura ambiente foi mantida em $25 \pm 1^{\circ}C$. Após as 48 horas de agitação, as amostras foram centrifugadas (2000-2500 rpm) e o fosfato dosado na solução em equilíbrio. O fosfato adsorvido foi calculado pela diferença entre as concentrações inicial e final da solução (Kafkafi, 1967;

Quadro 1. Características químicas dos solos.

solo	Complexo Sortivo (mE/100g)				pH		Matéria Orgânica %	P ₂ O ₅ mg/100g (N.C.)
	Ca+Mg	K	S	Al	água	KCl		
1	0,14	0,06	0,20	0,49	4,9	4,4	1,39	0,40
2	0,16	0,05	0,21	0,70	4,5	4,5	1,66	0,25
3	0,18	0,05	0,23	0,74	4,9	4,2	1,12	0,25
4	0,38	0,06	0,44	0,86	4,6	4,5	1,71	0,25
5	0,38	0,07	0,45	0,39	5,5	4,6	2,48	0,00
6	0,13	0,07	0,20	0,01	5,2	4,2	1,59	0,25
7	0,25	0,08	0,33	0,96	5,1	4,2	2,67	0,00
8	0,16	0,06	0,22	0,63	5,1	4,3	2,23	0,00
9	1,88	0,08	1,96	0,81	4,7	4,1	3,37	0,00

Quadro 2. Composição granulométrica dos solos e componentes cristalinos predominantes da fração argila.

Solo	Composição granulométrica(%)				Argila natural %	Componentes crist. predominantes da fração argila		
	Dispersão com NaOH							
	areia grossa	areia fina	silte	argila				
1	42,6	12,9	12,8	31,7	2,2	G	Gb,	C
2	42,6	13,4	9,8	34,6	3,4	Gb,	C	
3	45,0	20,9	2,0	32,1	4,2	C,	Gb,	G*
4	25,9	12,5	13,4	48,2	10,9	Gb,	H,	G, C*
5	26,5	13,2	10,9	49,4	11,9	Gb	C*	
6	34,1	37,5	3,6	24,8	6,6	C,	Gb	
7	7,2	17,4	25,2	50,2	4,7	C,	Gb	
8	21,2	19,4	13,5	45,9	6,3	C,	Gb	
9	7,6	3,4	27,1	61,9	8,0	Gb,	C	

G = goetita; Gb = gibsitita; C = caulinita; H = hematita

* pequena quantidade

Velloso, 1969).

Adotou-se o período de agitação de 48 horas por ser o tempo necessário para o estabelecimento de equilíbrio entre o fosfato da solução e os componentes do solo (Muljadi et al, 1966).

Dosagem do Fósforo - Adotou-se o método colorimétrico do molibdato de amônio reduzido pelo cloreto estanoso, em meio sulfúrico (Jackson, 1958). A densidade ótica foi lida num aparelho Spectronic 20 de Bausch and Lomb.

Adsorção máxima - Para a determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfatos desses solos, empregou-se a equação de Langmuir, que permite o cálculo deste valor (Olsen e Watanabe, 1957).

3.2.3. Materiais amorfos do solo

Os materiais amorfos do solo foram extraídos pelo método descrito por Jackson (1965).

O solo seco ao ar foi pulverizado em um almofariz de ágata e 0,200g foram colocados em um copo de aço inoxidável. A amostra foi umedecida e tratada com 1 ml de água oxigenada a 30% para destruir a matéria orgânica. Aqueceu-se em placa aquecedora cuidadosamente até o início de secagem, quando o copo foi retirado e deixado secar com o calor residual. 50 ml de solução de NaOH 0,5N foram adicionadas ao copo aquecendo-se imediatamente até a fervura. Manteve-se a fervura exatamente por 2,5 minutos e em seguida esfriou-se rapidamente em banho de gelo. Separou-se por centrifugação o líquido sobrenadante e nele foram determinados colorimetricamente o silício, pelo método de molibdato de amônio (Jackson, 1965) e o alumínio pelo método do aluminon (Jackson, 1958).

O ferro foi extraído do solo residual pelo método do citrato-bi-

carbonato-ditionito (Jackson, 1965) e a dosagem efetuada pelo método colorimétrico do tiocianato (Jakson, 1958).

Os teores de materiais amorfos encontrados são apresentados no quadro 3.

3.2.4. Análise mineralógica da fração argila

Preparo da amostra - 20 g de solo foram tratados com H_2O_2 para a remoção da matéria orgânica (Kunze, 1965).

Após a dispersão da amostra pela adição de 10ml de NaOH 1N e agitação intensa por 15 minutos, a mistura foi transferida para uma proveta de 1000ml, e o volume completado com água destilada. A suspensão depois de homogenizada foi deixada decantar por um tempo necessário à separação por sifonação da fração menor que 2 microns (Day, 1965). A argila com matéria orgânica e óxido de ferro removidos, foi suspensa em 40ml de solução de citrato de sódio 0,3M, colocada em vidro fechado e rotulado com o teor de argila por mililitro da suspensão.

Para a saturação com magnésio, foram tomadas alíquotas das suspensões de argila isenta de matéria orgânica e argila isenta de matéria orgânica e ferro (equivalentes a 30mg de argila), e o pH ajustado para valores de 3,5-4,0 com HCl. O procedimento de saturação adotado foi o citado por Whittig (1965), que em essência consiste no tratamento sucessivo da argila com soluções de acetado de magnésio e cloreto de magnésio, e lavagens com álcool metílico e acetona. Após a saturação, a argila foi suspensa em 1,5 ml de água destilada.

Obtenção de amostra orientada - A suspensão de argila saturada com magnésio foi transferida com uma pipeta para discos de vidro (porta-amostra do aparelho de raios X) e estes, deixados em superfícies planas para

Quadro 3. Quantidades de sílica e alumina extraídas com NaOH
0,5N e óxido de ferro extraído com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Solo	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %
1	2,47	10,39	9,47
2	2,34	11,81	4,02
3	3,02	6,61	4,55
4	3,28	1,98	12,68
5	1,78	18,89	10,54
6	1,27	4,72	2,68
7	5,57	9,14	7,86
8	3,77	11,67	7,86
9	4,41	29,18	7,05

secar lentamente ao ar (Whittig, 1965). Após, os discos foram transferidos para um ambiente com umidade relativa de 30% e deixados equilibrar por um dia.

Análise por difração de raios X - Os discos com as argilas saturadas com magnésio, foram levadas ao aparelho de Raios X. Utilizou-se um aparelho Phillips com registrador automático para a obtenção de gráficos. A radiação empregada foi a do $\text{CuK}\alpha$ (com filtro de níquel), de comprimento de onda de 1,5405 Å.

Para a avaliação dos valores de d (distância entre os planos atômicos) empregamos a fórmula de Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$. Os valores de d foram comparados com dados de Brindley (1951), e Amer Soc. for Testing Materials (1958).

3.2.5. Caracterização química e granulométrica dos solos

Determinação do Al^{+++} , Ca^{++} e Mg^{++} trocáveis - 20g de solo foram agitadas com 10ml de solução 1M de KCl. Após 30 minutos de contacto, filtrou-se, lavando-se com cinco porções de 20ml de solução de KCl. Completou-se o volume a 250ml, retirando-se duas alíquotas uma para dosar o alumínio com solução de NaOH e outra o cálcio e magnésio pelo EDTA.

Determinação do Potássio trocável - Deixou-se 10g de solo em contacto com 100ml de solução 0,05N de HCl durante 12 horas, determinando-se na solução o potássio pelo fotômetro de chama.

Determinação do pH - Foi determinado em água e em solução de KCl 1M, usando-se uma relação solo: solução de 1:2,5.

Análise mecânica - Adotou-se o método de sedimentação conjugado com o hidrômetro de Bouyoucos (Vettori e Pierantoni, 1968).

Fósforo assimilável - Foi adotado o extrator de North Carolina.

10g de solo foram agitadas com 100ml de solução 0,050N em HCl e 0,025N em H_2SO_4 e deixada por uma noite. O fosfato foi determinado em uma alíquota da solução sobrenadante pelo método colorimétrico do molibdato de amônio.

Matéria orgânica - adotou-se o método de Walkley-Black, descrito por Jackson (1958).

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 1, 2 e 3, apresentam as isotermas de adsorção de fosfato pelos solos. Vários gráficos foram necessários devido às diferentes capacidades de adsorção. A figura 3 reúne os dados de todos os solos, permitindo uma melhor comparação entre suas capacidades de adsorção.

A observação dos gráficos, revela a grande variabilidade desses solos quanto à capacidade de adsorção de fosfato, o que está em conformidade com a diversidade de características químicas e granulométricas dos mesmos (Quadro 1 e 2).

As isotermas de adsorção de fosfato obtidas podem, através de exame cuidadoso, ser divididas nas três regiões de adsorção do fosfato propostas por Muljadi et al (1966), correspondentes à afinidade do fosfato por três tipos de pontos de reação diferentes. A região I, parte íngreme da isoterma, junto ao eixo do Y, correspondeu, também, em nosso caso, a baixas concentrações de fosfato em solução ($< 1 \times 10^{-4}M$). A adsorção nesta região se dá em pontos de elevada afinidade pelo fosfato, que permanece quase todo na fase sólida restando pouco na solução em equilíbrio. A região II, parte convexa da isoterma, começou em concentração aproximadamente $1 \times 10^{-4}M$. A região III, parte onde a isoterma se torna linear, ocorre a uma

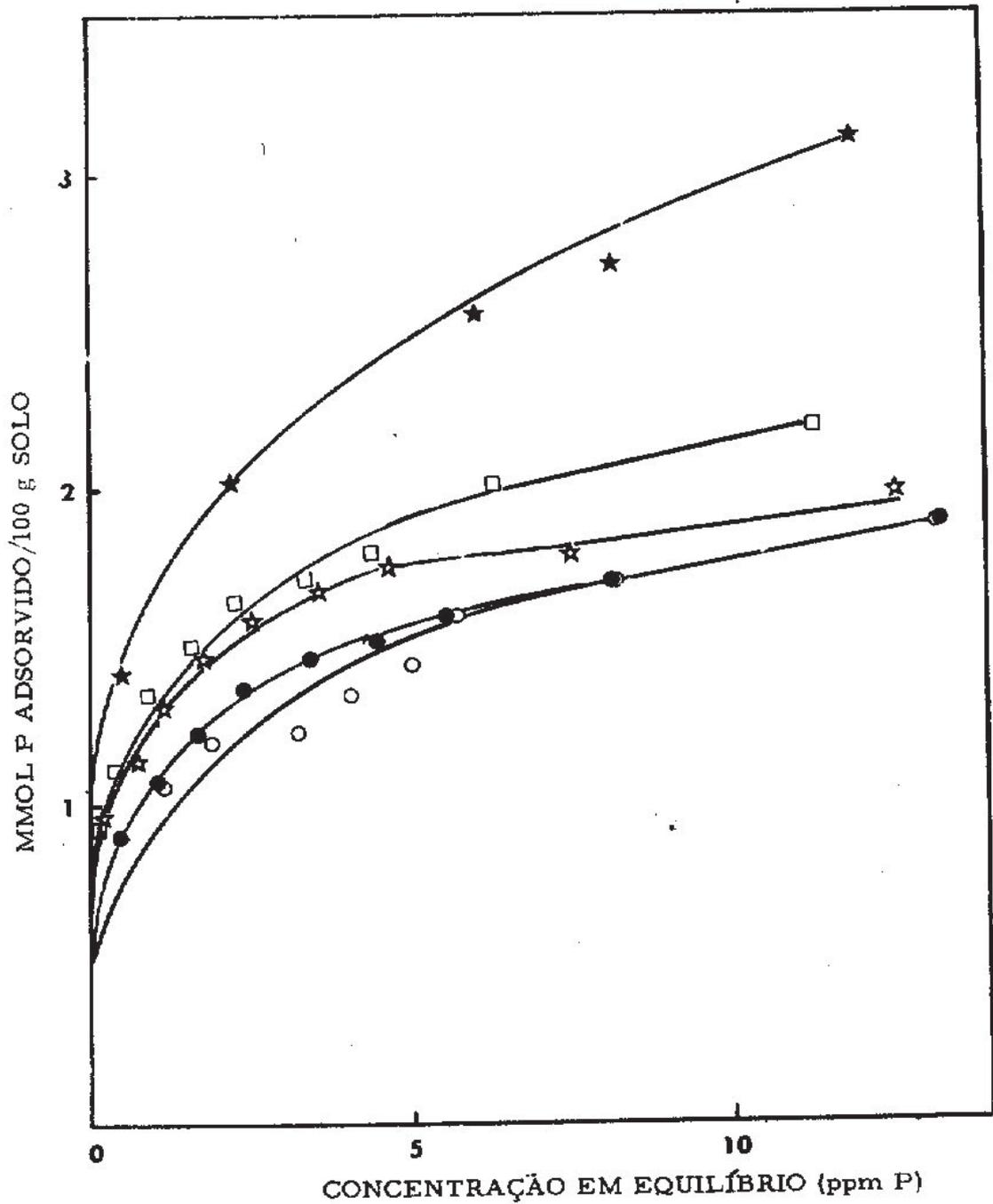


Figura 1. Isothermas de adsorção de fosfato dos solos (pH 5; 25°C)

★ Solo 9 - L. V. A.

□ Solo 7 - L. V. A.

★ Solo 5 - L. V. E.

● Solo 8 - L. V. E.

○ Solo 4 - L. R.

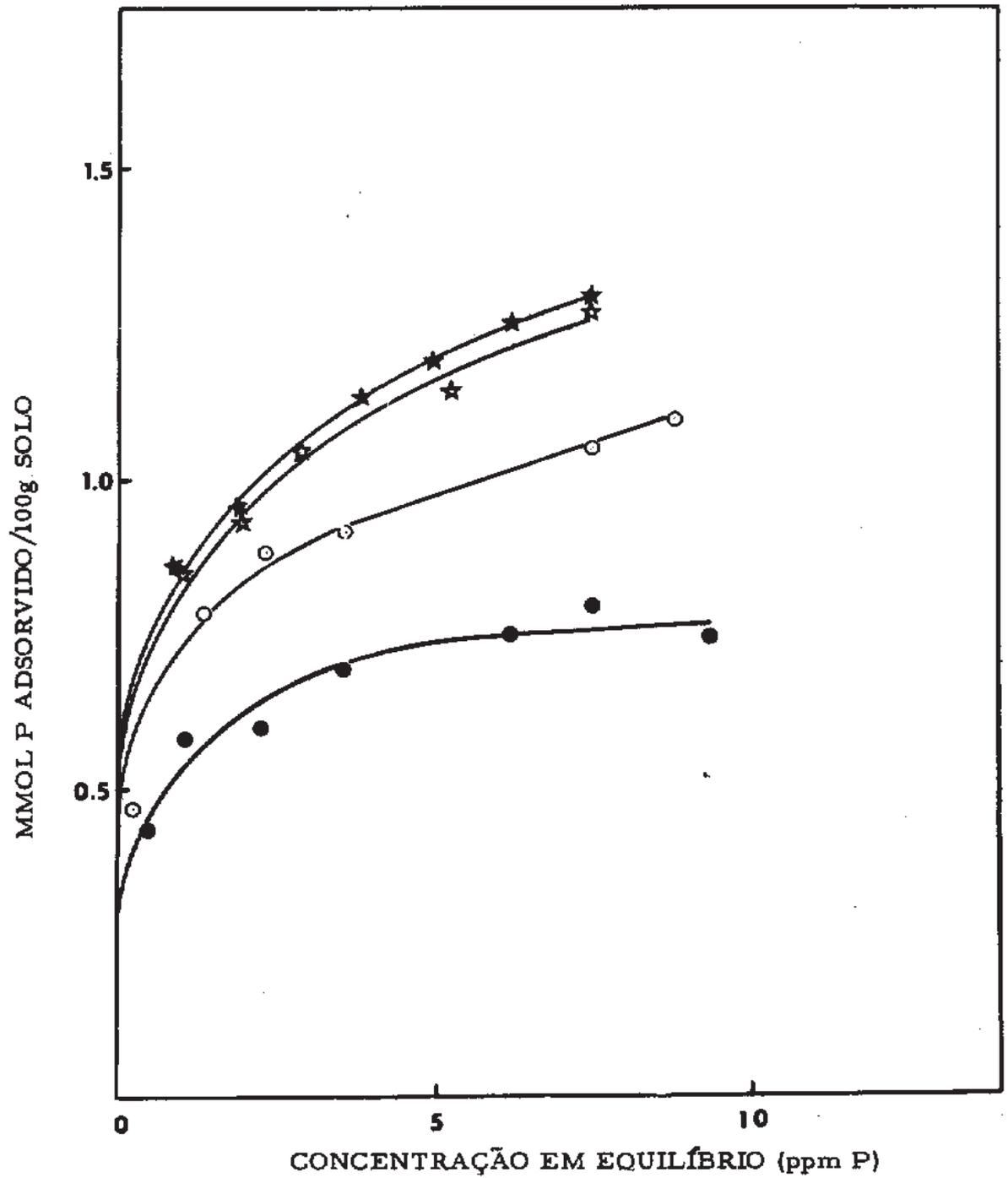


Figura 2. Isothermas de adsorção de fosfato dos solos (pH 5; 25°C)

- ★ Solo 1 - L. R.
- ★ Solo 2 - L. V. A.
- Solo 3 - L. V. A.
- Solo 6 - L. V. A.

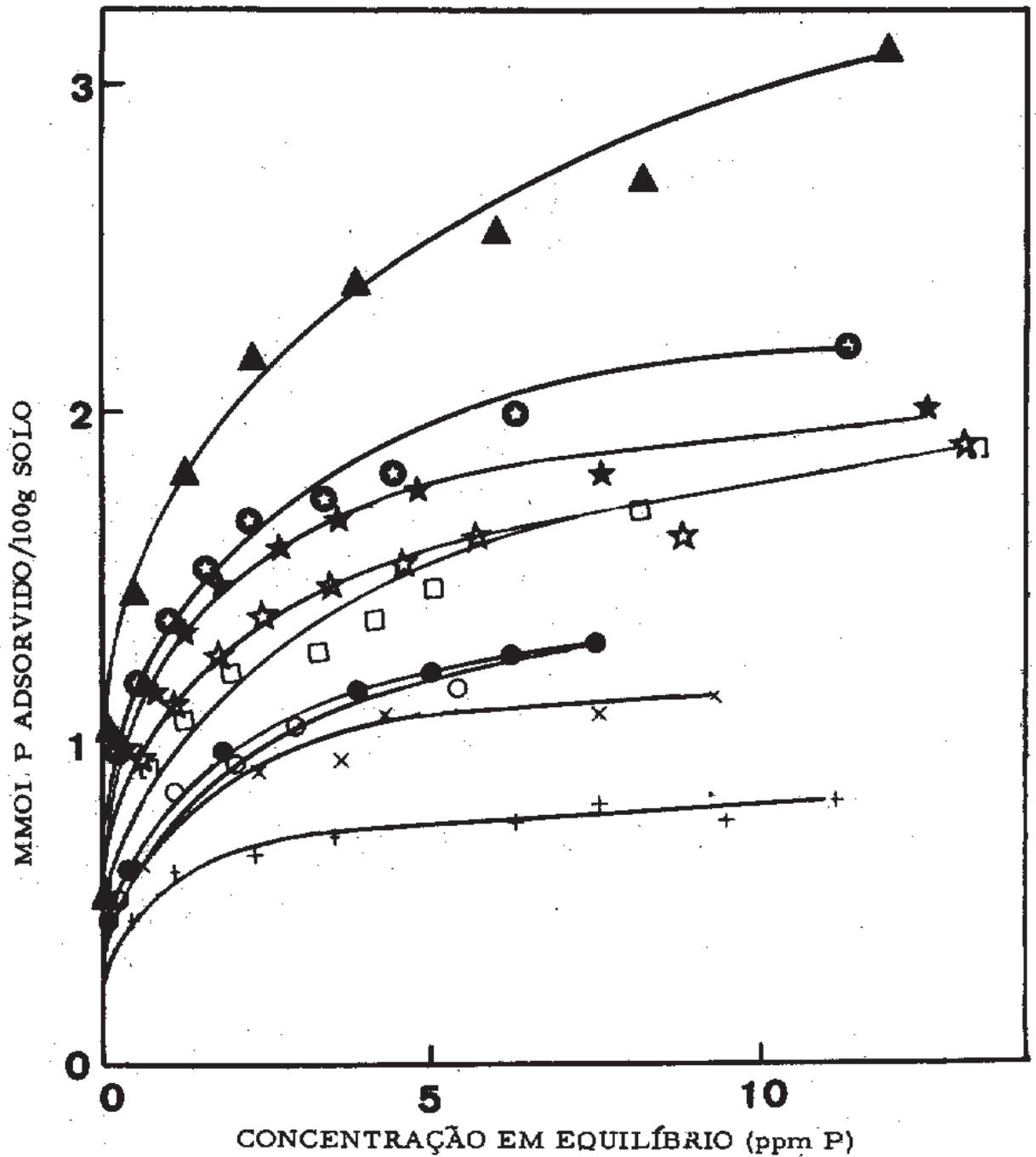


Figura 3. Isotermas de adsorção de fosfato dos solos (pH 5; 25°C)

- | | |
|---------------------|---------------------|
| ▲ Solo 9 - L. V. A. | ● Solo 1 - L. R. |
| ⊙ Solo 7 - L. V. A. | ○ Solo 2 - L. V. A. |
| ★ Solo 5 - L. V. E. | × Solo 3 - L. V. A. |
| ☆ Solo 8 - L. V. E. | + Solo 6 - L. V. A. |
| □ Solo 4 - L. R. | |

concentração mais elevada; em nosso caso começou em concentração de 3 a $5 \times 10^{-4}M$.

A figura 4 apresenta os resultados da aplicação da equação de Langmuir aos dados de adsorção de fosfato dos solos. Podemos assim, estudar o comportamento do fosfato adsorvido por esses solos e obter parâmetros numéricos que possibilitam correlacionar a capacidade de adsorção com as características químicas, granulométrica e mineralógicas dos solos. Como fizeram outros autores: Olsen e Watanabe (1957); Ronnie e Mokercher (1959); Hsu (1964); Woodruff and Kamprath (1965); Fassbender (1966); Sá et al (1968) e Velloso (1969), a equação de Langmuir foi usada em sua forma linear:

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{kb} + \frac{1}{b} C$$

A concentração C do fósforo na solução em equilíbrio foi expressa em ppm e a quantidade de fosfato adsorvido x/m em μg P/g solo. Ao se trocar a isoterma, a concentração C foi "plotada" contra $\frac{C}{x/m} \times 10^3$.

A figura 4 mostra uma boa adequação dos dados de adsorção do fosfato dos nove solos com a equação de Langmuir, pois foram obtidas relações lineares para todos eles. Isto poderia ser considerado evidência para uma reação de adsorção nas condições experimentais usadas (soluções diluídas de fosfato) muito embora Hsu e Rennie (1962 a, 1962 b) tenham alertado que a aplicação da isoterma de Langmuir à adsorção de fosfato está sujeita a algumas limitações.

Os pontos usados para o traçado da isoterma de Langmuir, correspondem à região de adsorção II, porquanto as concentrações das soluções correspondentes à região I, são muito baixas para serem avaliadas com precisão. O limite superior da concentração de fosfato na solução em equilíbrio referente à região II, para os diversos solos, se situam na faixa de 3 a 5 ppm

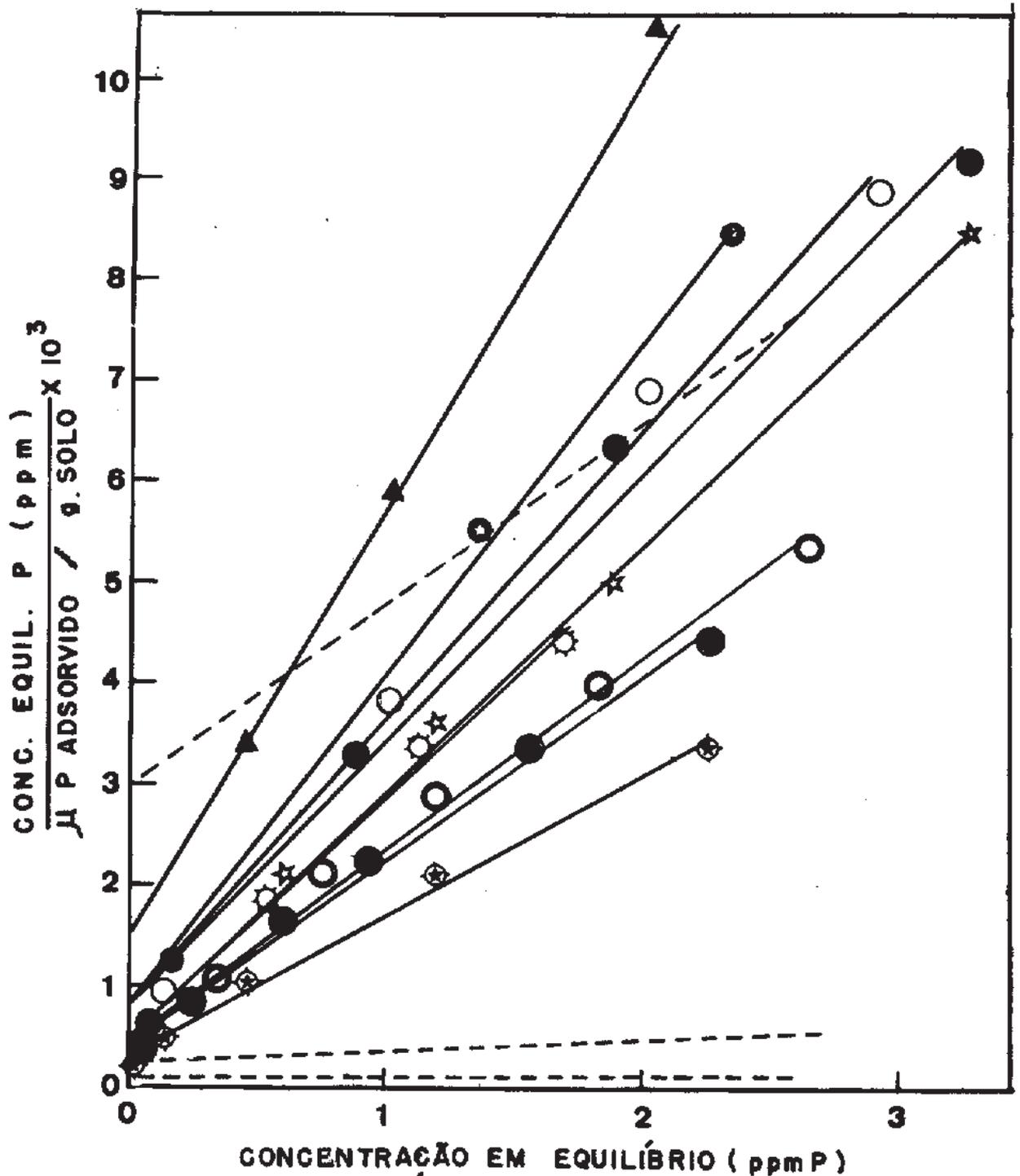


FIGURA 4. APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE LANGMUIR À ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE FOSFATO DOS SOLOS (pH 5; 25°C.)

- | | |
|-------------------|-------------------|
| ▲ SOLO 9 - L.V.A. | ☆ SOLO 1 - L.R. |
| ● SOLO 7 - L.V.A. | ○ SOLO 2 - L.V.A. |
| ○ SOLO 5 - L.V.A. | ● SOLO 3 - L.V.A. |
| ● SOLO 8 - L.V.E. | ◇ SOLO 6 - L.V.A. |
| ★ SOLO 4 - L.R. | |

de P, que é em nosso caso, também o limite para a linearidade da isoterma de Lagmuir.

Verificada a conformidade dos dados à isoterma de Lagmuir, os parâmetros b e K foram calculados (quadro 4). O parâmetro b correspondente à capacidade máxima de adsorção, foi calculado tomando-se o inverso do coeficiente angular das retas. O parâmetro K, correspondente a uma constante de energia de adsorção, foi calculado a partir da interação das retas e dos valores de b (interceção = $\frac{1}{Kb}$). O valor da capacidade máxima de adsorção calculado representa a soma das regiões I e II e o valor K corresponde à região II.

Analisando as isotermas de Langmuir (fig. 4) e os valores de adsorção máxima de fosfato calculados (quadro 4), vemos se repetir a variabilidade dos solos quanto à adsorção de fosfatos. Para explicar essas diferenças foram tentadas correlações estatísticas entre a adsorção máxima de fosfato e algumas das características químicas e granulométricas dos solos apresentados nos quadros 1 e 2.

Correlação linear altamente significativa (no nível de 1 %) foi obtida entre a adsorção máxima de fosfato e os teores de óxidos amorfos de alumínio (fig. 5). Em contraste não se obteve qualquer correlação com os teores de óxidos amorfos de ferro (fig. 6).

Embora diversos autores tenham obtido evidências de que tanto os óxidos de alumínio como os óxidos de ferro desempenham importante papel na adsorção de fosfato em solos ácidos (revisões por Wild, 1950; Dean, 1949; Hemwall, 1957 e Larsen, 1967) o argumento principal usado, redução acentuada da adsorção de fosfato quando ambos os óxidos são removidos por extrações químicas, não permite a avaliação da contribuição relativa de cada óxido.

Por outro lado, Willians et al (1958) citados por Bromfield (1964)

Quadro 4. Adsorção máxima de fosfatos (região I e II) e constantes de energia de adsorção de fosfato (região II) calculadas a partir das isotermas de Langmuir.

Solos	Interceção	Coefficiente Angular	Adsorção mg P/100 g solo	Máxima	Constantes de energia K
1- L.R.	0,766	2,725	37		3,56
2- L.V.A.	0,743	2,937	34		3,96
3- L.V.A.	0,796	3,342	30		4,20
4- L.R.	0,472	2,489	40		5,27
5- L.V.E.	0,505	1,909	52		3,78
6- L.V.A.	1,474	4,314	23		2,92
7- L.V.A.	0,413	1,843	54		4,46
8- L.V.E.	0,473	2,431	41		5,14
9- L.V.A.	0,291	1,419	70		4,88
caulinita (*)	3,000	1,820	55		0,61
Gibsita (*)	0,250	0,120	855		0,47
Pseudoboehmite (*)	0,100	0,017	6000		0,17

(*) Muljadi et al, 1966.

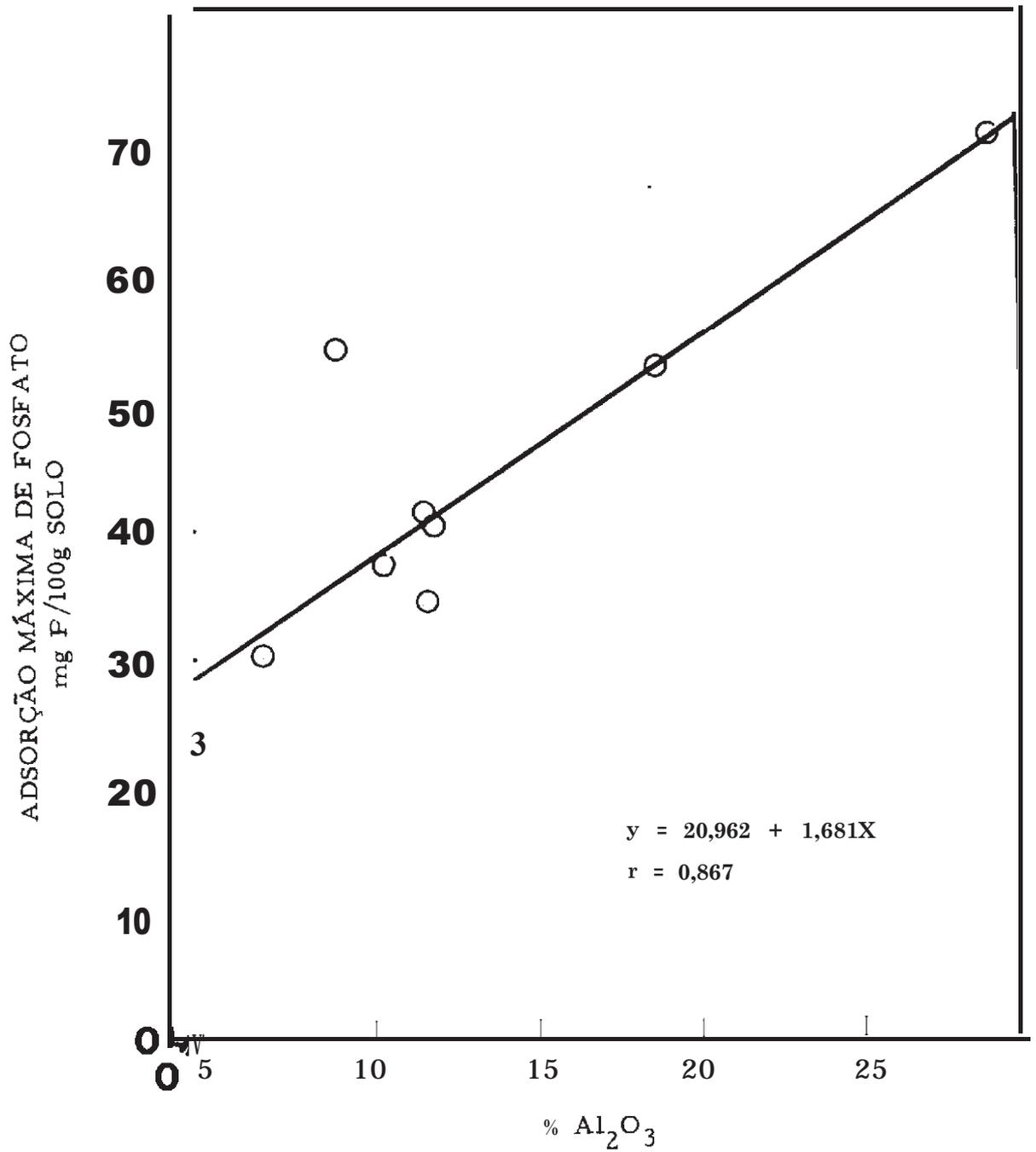


Figura 5. Relação entre o teor de Al₂O₃ extraído com NaOH 0,5N e a adsorção máxima de fosfato pelos solos

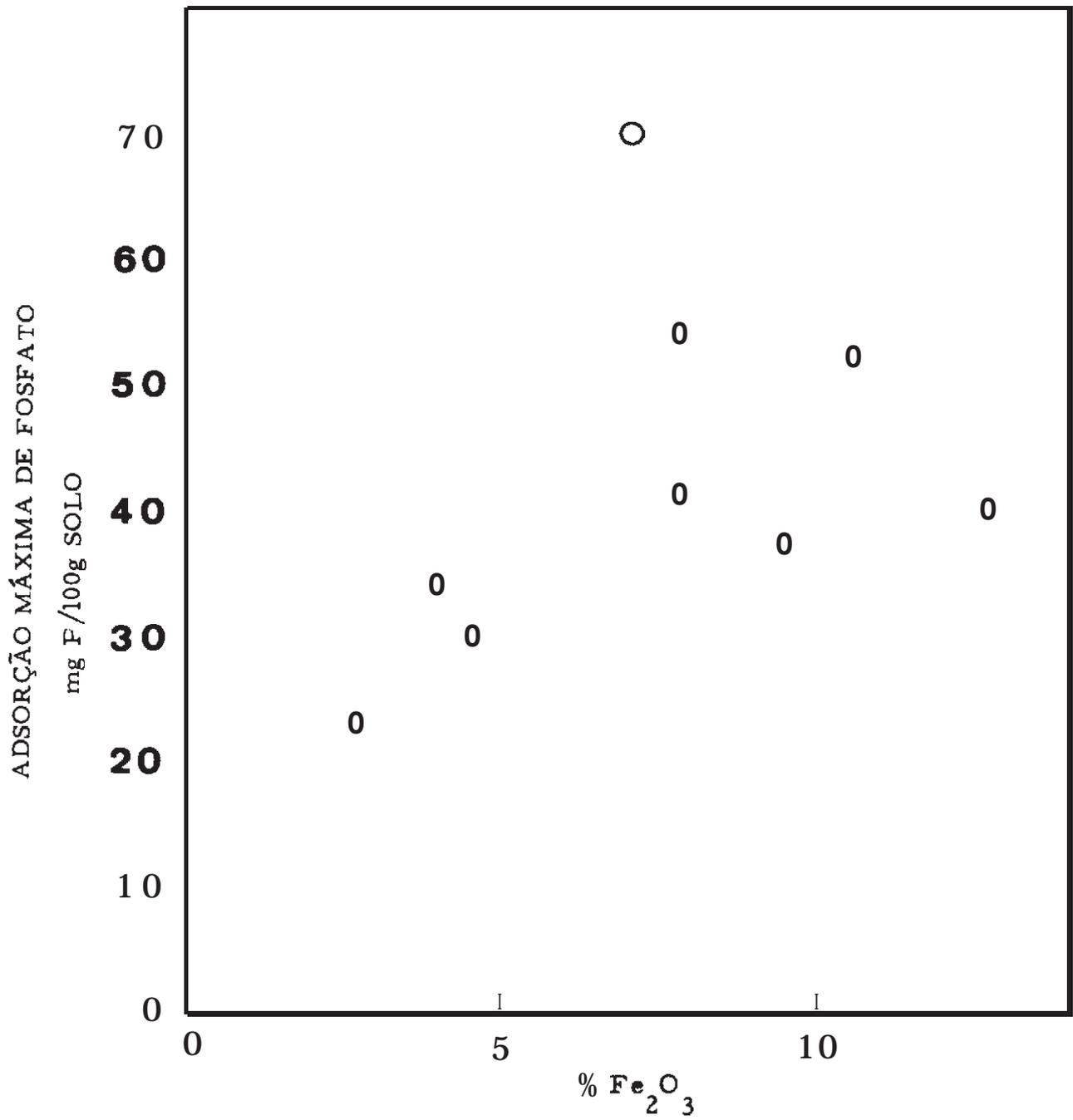


Figura 6. Relação entre o teor de Fe_2O_3 extraído pelo ditionito e a adsorção máxima de fosfato pelos solos

verificaram em estudos de correlação que a adsorção de fosfatos numa série de solos ácidos superficiais da Escócia dependia mais de alumínio do que do ferro. Também Kanwar (1956) destacou a maior importância do óxido de alumínio e Frankling e Reisenauer (1960) chegaram a observar uma reatividade do óxido de alumínio cerca de 160 vezes maior que a do óxido de ferro na retenção de fosfato.

Bromfield (1964) numa tentativa de verificação da contribuição relativa do ferro e do alumínio na retenção do fosfato por solos ácidos superficiais fez uso de um método biológico de remoção de ferro (Allison e Scarseth, 1942 modificado por Bromfield e Willians, 1963). Este método que utiliza o meio redutor desenvolvido durante a decomposição microbológica anaeróbica da sacarose, foi verificado que remove teores intermediários de óxidos de ferro em relação aos métodos químicos do oxalato de amônio e do ditionito. Em contraste, somente traços de óxidos de alumínio são removidos, cerca de 1/14 do alumínio extraído pelo método do oxalato e 1/5 do extraído pelo ditionito. Através alterações nas condições de incubação, combinado com extração química, Bromfield (1964) pode conseguir resíduos com diferentes proporções de óxido de ferro e alumínio, e então, estudar as correlações com o fósforo adsorvido. Verificou assim, que a retenção de fosfato nos solos estudados era dominada pelo óxido de alumínio presente e não pela quantidade relativamente grande de óxido de ferro facilmente reduzível. Chegou a sugerir que uma observada redução da retenção de fosfato de 2,6 mmol P / 100g de solo, em consequência da remoção de mais de 20 mmol de óxido de ferro era, em parte, talvez a metade, devido aos 2mmols de óxido de alumínio removidos simultâneamente com o ferro.

Diante das conclusões de Bromfield, algumas interrogações surgem com relação às correlações obtidas entre os teores de óxidos de ferro livres

e a retenção de fosfato pelos solos, encontradas na literatura.

É interessante analisar um trabalho de Ramulu et al (1967), no qual foi encontrada uma correlação altamente significativa entre a fixação de fosfato e os teores de óxidos de ferro livres extraídos pelo método do ácido oxálico-oxalato de amônio ($r = 0,95$) e uma correlação significativa menor com os óxidos de ferro extraídos pelo método do ditionito ($r = 0,77$). É possível que o método do oxalato usado extraia mais alumínio simultaneamente com o ferro do que o método do ditionito, como observou Bromfield (1964). Neste caso poder-se-ia levantar outros argumentos em face das diferentes correlações obtidas por aqueles autores. O esclarecimento final ficaria prejudicado porque Ramulu et al, não estudaram o alumínio extraído pelos métodos utilizados e não discutiram as conclusões de Bromfield.

Os resultados aqui apresentados nos latossolos sob cerrado, estão em inteiro acordo com Bromfield. Embora os teores de óxidos amorfos de ferro presentes sejam elevados (quadro 3) não houve qualquer correlação deles com a adsorção de fosfato. Velloso (1969) também verificou em um solo da Colômbia que o ferro presente não parecia ser ativo na adsorção de fosfato. Recentemente Barrow (1970) estudando a adsorção de fosfato, molibdato e sulfato pelo solo encontrou correlação estreita entre a adsorção dos ânions e óxidos de alumínio, não sendo significativa a influência dos óxidos de ferro.

As figuras 7 e 8 expressam correlações lineares altamente significativas entre a adsorção máxima de fosfato e os teores de argila e matéria orgânica dos solos. Tomando-se os teores desses colóides como expressão da superfície específica dos solos estaremos em acordo com Olsen e Watanabe (1957) que mostraram ser a adsorção máxima de fosfato estreitamente correlacionada com a área superficial total dos solos, avaliada pela retenção de e-

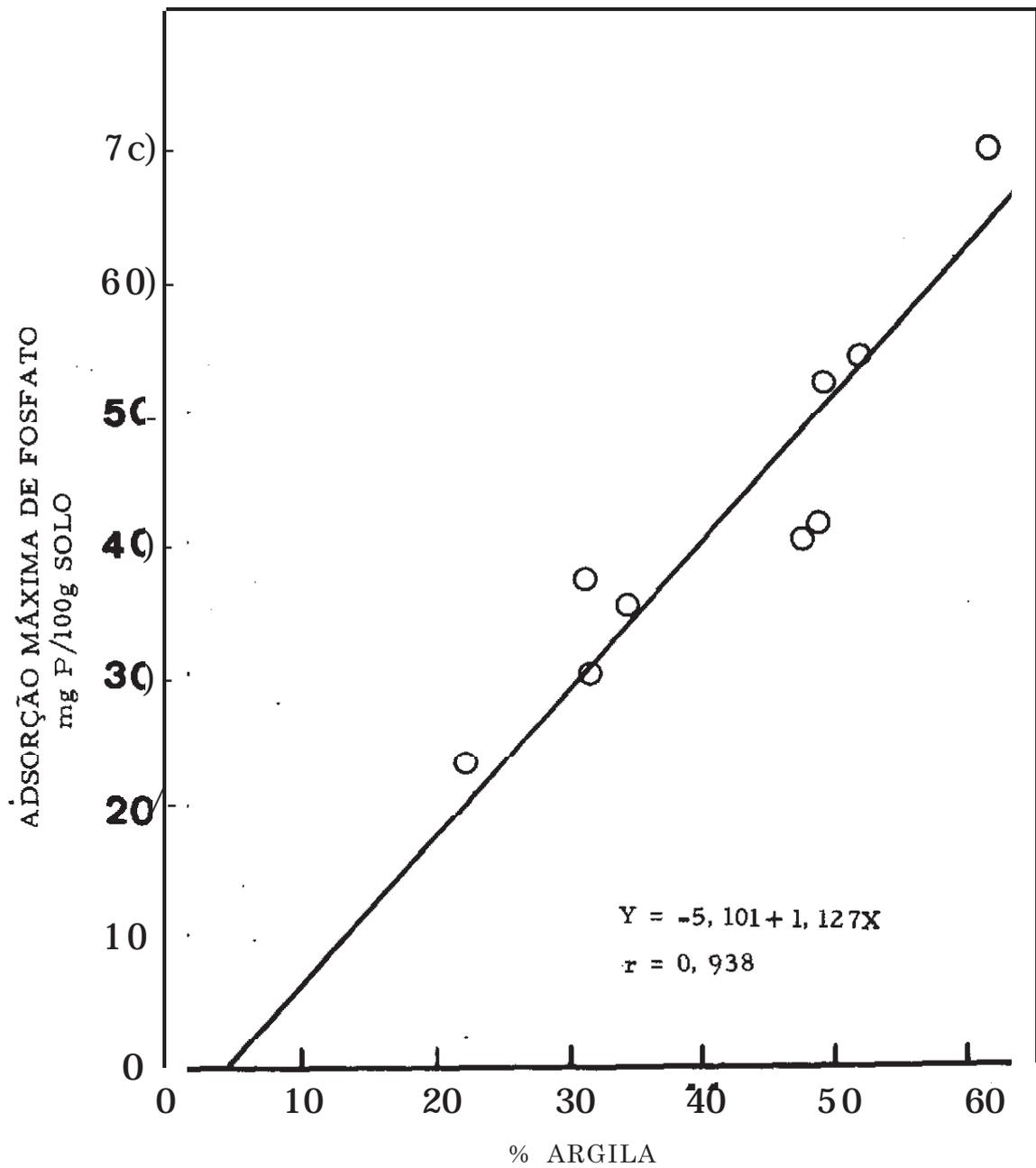


Figura 7. Relação entre o teor da argila e a adsorção máxima de fosfato pelos solos

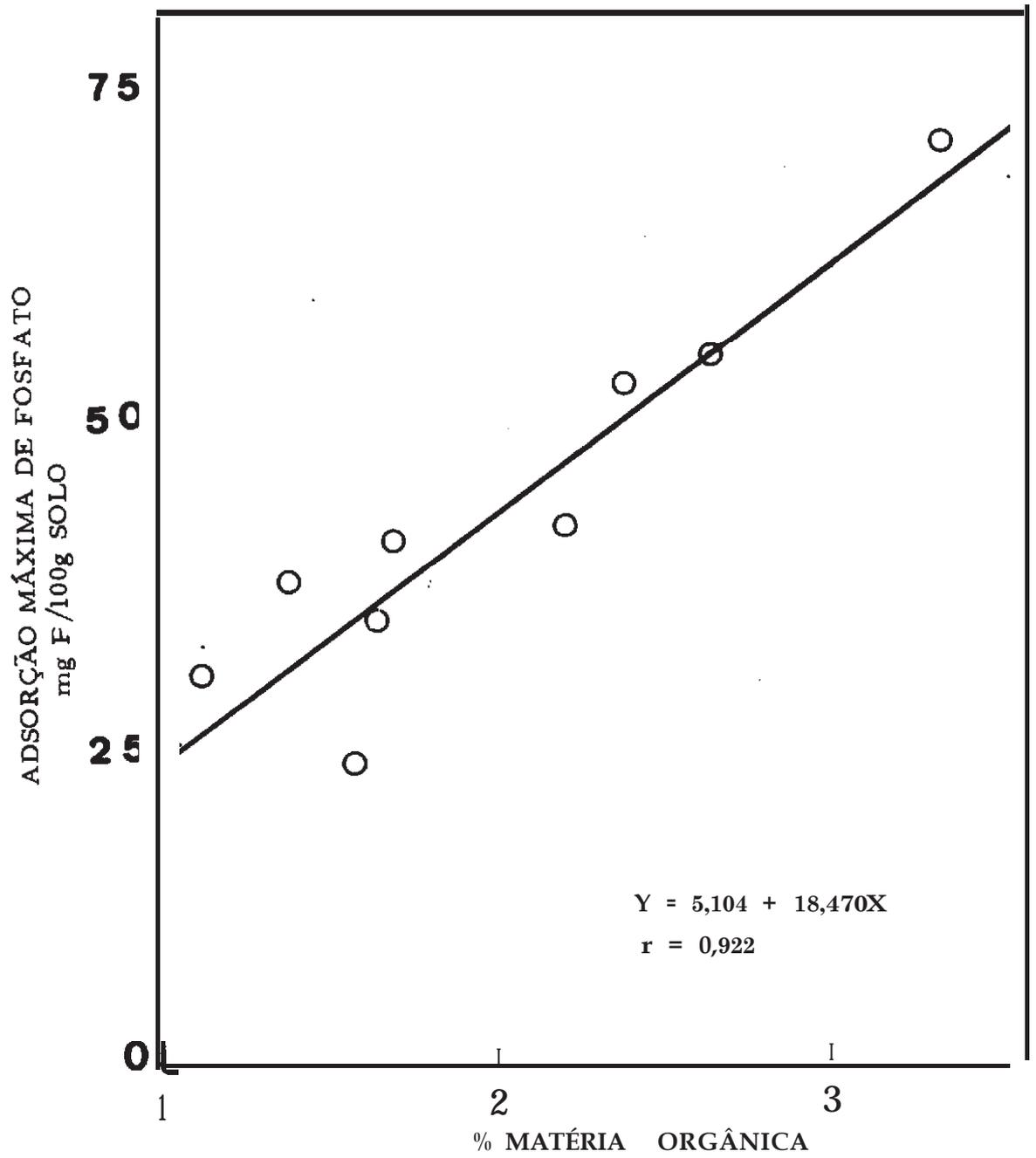


Figura 8. Relação entre o teor de matéria orgânica e a adsorção máxima de fosfato pelos solos

tileno-glicol. Igualmente Sá et al (1968) constataram que os solos de textura argilosa de Pernambuco apresentaram adsorção máxima de fosfato superior aos de textura arenosa. Estes autores, usando o equivalente de umidade como uma expressão do fenômeno de superfície dos solos, demonstraram ainda, existir uma correlação estatística entre aquela constante de umidade e a adsorção de fosfato dos solos. A matéria orgânica, segundo Rennie e McKercher (1959), parece ser tão importante quanto a argila no estabelecimento da capacidade de adsorção de fosfato pelos solos. Fassbender (1966) encontrou valores mais elevados de constantes de energia de retenção de fosfatos (K) para os solos de maior teor de matéria orgânica.

A adsorção de fosfato nos latossolos estudados não apresentaram qualquer correlação com o teor de alumínio trocável (Figura 9). Embora Coleman et al (1960) tenham encontrado correlação entre os teores de fosfato adsorvido por 60 amostras de subsolos e os teores de alumínio trocável previamente hidrolizado, verificaram que nos solos ricos em óxidos e com baixo teor de alumínio trocável, aparentemente o fosfato era retido através reação com as argilas silicatadas e com os óxidos, por mecanismo independente do alumínio trocável. Segundo Hsu (1964, 1965), hidróxidos amorfos de alumínio e óxidos de ferro e não Al^{+++} ou Fe^{+++} , são os fatores reais que governam a concentração do fosfato em solução. De acordo com esses autores, a atividade do Al^{+++} (ou Fe^{+++}) é limitada pelo pH, sendo negligenciável em pH 5 ou acima, enquanto não existe limitações para a atividade dos hidróxidos amorfos de alumínio e óxidos de ferro, que podem ter qualquer magnitude em qualquer pH.

A falta de correlação entre o P adsorvido e o Al^{+++} trocável nos latossolos estudados pode ser atribuída ao baixo teor de Al^{+++} trocável (menos que 1 meq/100g, à excessão do solo 6) e, concomitantemente às quantida-

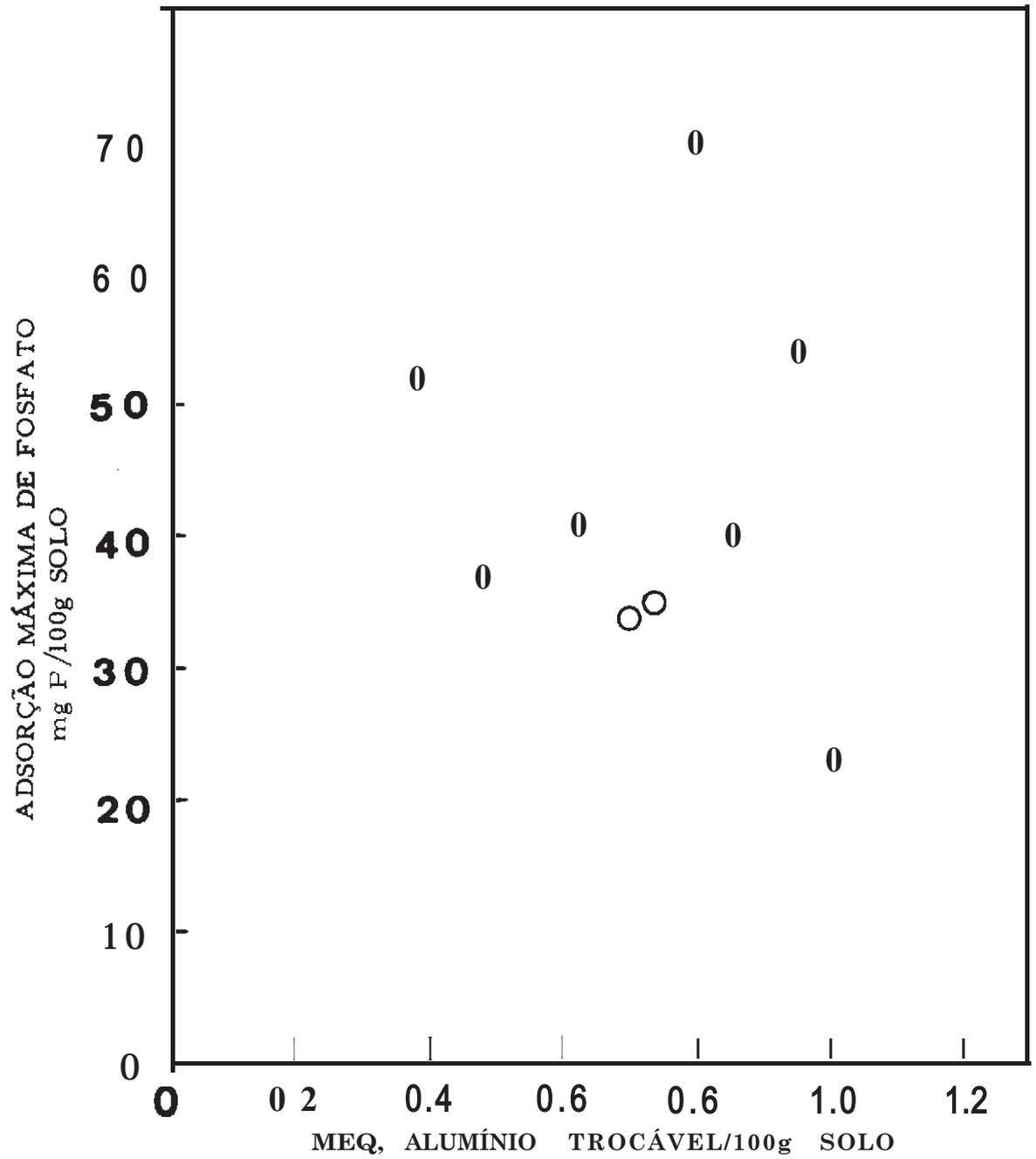


Figura 9. Relação entre o teor de alumínio trocável e a adsorção máxima de fosfato pelos solos

des elevadas de óxidos de alumínio. Deve-se acrescentar que nas condições do experimento o Al^{+++} trocável pode não ter sofrido hidrólise, condições essenciais, segundo Coleman (1964), para a adsorção de fosfato.

O quadro 2 apresenta os componentes cristalinos predominantes na fração argila dos solos. A comparação desses dados com os valores de adsorção máxima de fosfato (quadro 4) mostra que os solos com as maiores capacidades de adsorção apresentam a gibsitita como componente cristalino em destaque na fração argila. Essa correlação pode ser facilmente entendida porque os solos onde predomina a gibsitita, são também os que apresentam os maiores teores de óxidos amorfos de alumínio. Nestes solos tanto a gibsitita como os óxidos amorfos, mais reativos devido à sua maior superfície, participam ativamente na adsorção de fosfato.

A análise dos quadros 2 e 3 permite observar ainda a tendência da presença do mineral cristalino estar associada aos maiores teores do óxido amorfo correspondente. O solo 4, com o maior teor de óxido amorfo de ferro entre os solos estudados, é o único a apresentar dois minerais cristalinos de ferro: a hematita e a goetita. Os solos 9, 5, 4 e 2, com os teores mais elevados de óxidos amorfos de alumínio, apresentam a gibsitita com relevante abundância na fração argila. O solo 7, com o maior teor de sílica amorfa, apresentou a melhor cristalização da caulinita à difração de raios X; por outro lado, no solo 5, com o mais baixo teor de sílica em relação aos demais óxidos amorfos, as reflexões da caulinita não sobressaíram.

Quando comparamos a adsorção máxima de fosfato dos latossolos sob cerrado (quadro 4) com os resultados obtidos em outras regiões (quadro 5), verificamos que nossos resultados são intermediários entre aqueles encontrados na literatura. Diante dos valores obtidos por Velloso (1969) em solos alofânicos da Colômbia, observamos que os solos sob cerrado com as maiores

Quadro 5. Adsorção máxima de fosfatos de solos de diferentes regiões (mg P/100g solo).

Solo	Adsoção Máxima	Solo	Adsorção Máxima
North Carolina - U.S.A. (Woodruff and Kamprath, 1965)		Colômbia (velloso, 1969)	
Norfolk	3,8	La Selva	715
Hyde	45,2	La Libertad	64
Uecil	23,2	Potrerito	196
Georgeville	34,8	Niquia	144
Watauga	54,8	La Libertad	62
		Potrerito	100
Colorado - U.S.A.		Niquia	106
(Olsen and Watanabe, 1957)			
Quay	11,0	Pernambuco - Brasil	
Orylee	12,7	(Sá et al, 1968)	
Pierre	24,9		
Canada		Ribeirão	17,1
(Rennie and McKercher, 1959)		Boa Vista	61,4
		Divisa	34,8
		Utinga	36,9
		Cabo	17,6
		Moreno	28,4
Elstow	14,1	Flexeira	40,6
Weyburn	23,5	Muzambo	19,1
Oxbaw	27,7	Água Preta	15,9
Melfort	41,8	També	14,3
Costa Rica		S.Vicente Ferrer	17,8
(Fassbender, 1966)		Timbaúa	15,8
		Nazaré da Nata	18,0
El. Banco	48	SOLOS Aluviais	7,8
Cervantes	166	Bom Jardim	21,5
Colorado	195	Igarajú	41,6

capacidades de adsorção se equivalem aos solos colombianos com menores capacidades de adsorção. Entretanto, em relação aos solos dos Estados Unidos estudados por Olsen e Watanabe (1967), os latossolos sob cerrado adsorvem muito mais fosfato. De maneira geral, também apresentam maior capacidade de adsorção em relação aos solos de Pernambuco estudados por Sá et al (1966). Nossos resultados se equivalem, em sua maioria, aos obtidos por Woodruff e Kamprath (1965) em solos ácidos de North Carolina, E.U.A. e aos obtidos por Rennie e McKercher (1959) em solos neutros e ligeiramente ácidos do Canadá. Dentre três solos da Costa Rica estudados por Fassbender (1966), dois apresentavam valores de adsorção maiores que os latossolos sob cerrado. Todos esses investigadores obtiveram as isotermas de adsorção em diferentes condições tais como pH, temperatura, tempo de equilíbrio, etc. Entretanto, as grandes diferenças na adsorção de fosfato entre os solos não podem ser atribuídas às diferenças de técnica e condições.

No quadro 4, acrescentamos aos valores de adsorção máxima dos latossolos sob cerrado, os valores obtidos por Muljadi et al (1966) para a adsorção máxima de fosfato da caulinita, gibbsite e pseudoboehmita. Podemos assim verificar a enorme disparidade da capacidade de adsorção de fosfato dos óxidos de alumínio em relação à caulinita e compreender uma vez mais a ação determinante daqueles na adsorção de fosfato pelos solos altamente intemperizados, ricos em óxidos de alumínio, como é o caso dos latossolos sob cerrado.

4. REVERSIBILIDADE DO FOSFATO ADSORVIDO EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO

4.1. Introdução

Estudos da reversibilidade da isoterma de adsorção, com respeito à concentração de fosfato, têm sido feitos através do decréscimo da concentração do fosfato na solução. Muljadi et al (1966) substituíram a solução em equilíbrio por água destilada ao mesmo pH e temperatura, e, verificaram após reequilíbrio por 2, 4 e 7 dias que a adsorção nas regiões II e III é, em grande parte, reversível para a caulinita é muito menos para a gibbsita e pseudoboehmita. A parte íngreme da isoterma (região I), por outro lado, não foi reversível mesmo após 7 dias.

Como a solução do solo agricultado tende a se diluir continuamente, é de interesse agrícola a avaliação do comportamento do fosfato adsorvido, quanto à sua possibilidade em restaurar a solução do solo.

O uso de soluções diluídas de sais para a extração de fosfato adsorvido permite uma avaliação da habilidade do solo em manter uma concentração de fosfato em solução. Obtém-se assim, uma avaliação do fator capacidade de fosfato do solo.

Em nosso trabalho procuramos estudar a dessorção do fosfato adsorvido, usando soluções diluídas de KCl, sendo os objetivos específicos os seguintes:

- a)- Avaliar a extensão da reversibilidade do fosfato adsorvido em relação à concentração.
- b)- Correlacionar a reversibilidade em relação à concentração com os componentes da fração argila.
- c)- Comparar os resultados obtidos nestes solos com os resultados em solos de outras regiões.

4.2. Materiais e métodos

4.2.1. Solos

Os solos utilizados foram os nove latossolos sob cerrado descritos no estudo de adsorção, em condições naturais.

4.2.2. Isoterma de dessorção

Diversas porções de 1g de solo foram agitadas com 50 ml de solução de KH_2PO_4 de concentrações crescentes, a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, em pH $5 \pm 0,1$, por 48 horas como no experimento de adsorção. Todas as soluções eram 0,02M em KCl.

A solução sobrenadante foi removida após centrifugação e o decréscimo da concentração de fosfato em relação ao valor inicial foi usado para calcular o fósforo adsorvido. A solução sobrenadante foi, então, substituída por 50 ml de solução 0,02M do KCl e o processo repetido por 6 vezes. Em cada repetição a solução sobrenadante era retirada e analisada para se avaliar o fosfato dessorvido. Com estes dados foram construídas isotermas de dessorção, "plotando-se" o fosfato que restava adsorvido contra a concentra-

ção de fosfato da solução em equilíbrio.

4.3. Resultados e discussão

O quadro 6 apresenta o fosfato desorvido através 6 extrações sucessivas de 1g de solo com volumes de 50ml de solução de KCl 0,02M. Foram usadas amostras de solo com diversos teores de fosfato adsorvido. Com os resultados obtidos foram construídas isotermas de desorção, as quais são apresentadas junto com as respectivas isotermas de adsorção nas figuras 10 a 14.

O exame dos dados de desorção e das isotermas de desorção revelam uma crescente reversibilidade do fosfato adsorvido em relação à concentração para cada solo, à medida que este se encontra mais saturado de fosfato. Existe assim uma marcante influência da região da isoterma no fosfato desorvido, decrescendo na ordem: região III > região II > região I. Estes resultados estão de acordo com Muljadi et al (1966), que mostraram a existência de pelo menos três regiões energeticamente distintas na isoterma de adsorção para a caulinita e óxidos de alumínio. Segundo esses autores a adsorção na região I, que apresentava maior energia de adsorção, era reversível com relação ao pH mas não com relação à concentração de fosfato. As regiões II e III da isoterma eram mais ou menos reversíveis com respeito ao pH e à concentração de fosfato. Comportamento de desorção semelhante foi observado por Velloso (1969).

Os resultados de desorção (quadro 6), mostram que os teores de fosfato desorvido bem rapidamente nas extrações sucessivas; em geral as primeiras duas extrações desorveram 50% do total desorvido. O total desorvido após a 6ª extração foi sempre inferior a 40% do teor inicialmente presente no solo. Fried e Shapiro (1956) igualmente verificaram, em solos

Quadro 6 . Fosfato desorvido dos solos por extrações sucessivas de 1g de solo com 50ml de solução de KCl 0,02M

Solos	Nível de P adsorvido mmol/100g	ppm P no extrator nº						P desorvido por 6 extrações	
		1	2	3	4	b 5	6	mmol P 100g	% de P inicial
1	1,19	0,94	0,47	0,24	0,13	0,10	0,06	0,32	26,9
	0,86	0,28	0,22	0,08	0,04	0,04	0,01	0,12	13,9
	0,48	0,06	0,10	0,01	0,03	0,01	0,01	0,04	8,3
2	1,14	1,00	0,46	0,21	0,13	0,08	0,04	0,30	26,3
	1,04	0,69	0,41	0,17	0,10	0,07	0,04	0,25	24,0
	0,84	0,36	0,24	0,08	0,06	0,04	0,02	0,13	15,5
3	1,06	0,88	0,39	0,17	0,08	0,07	0,04	0,26	24,5
	0,91	0,69	0,36	0,14	0,07	0,06	0,03	0,21	23,1
	0,78	0,39	0,28	0,10	0,06	0,04	0,03	0,15	19,2
4	1,34	2,00	0,56	0,31	0,21	0,13	0,10	0,53	39,5
	1,23	0,44	0,47	0,26	0,19	0,13	0,10	0,26	21,1
	0,90	0,33	0,29	0,14	0,10	0,08	0,04	0,16	17,8
5	1,74	0,94	0,45	0,24	0,18	0,15	0,12	0,33	19,0
	1,31	0,35	0,19	0,10	0,08	0,07	0,05	0,14	10,7
	0,94	0,17	0,10	0,05	0,04	0,04	0,03	0,09	9,6
	0,49	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	2,0
6	0,74	0,88	0,38	0,21	0,11	0,08	0,07	0,28	37,8
	0,63	0,51	0,25	0,11	0,10	0,07	0,08	0,18	28,6
	0,43	0,19	0,10	0,07	0,05	0,04	0,07	0,08	18,6
7	1,79	1,03	0,53	0,29	0,23	0,23	0,02	0,37	20,7
	1,35	0,36	0,24	0,15	0,14	0,17	0,07	0,18	13,3
	0,96	0,14	0,10	0,06	0,07	0,08	0,07	0,08	8,3
	0,49	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,06	12,2
8	1,46	0,88	0,43	0,28	0,13	0,11	0,08	0,31	21,2
	1,23	0,50	0,29	0,21	0,08	0,06	0,05	0,19	15,5
	1,07	0,40	0,25	0,15	0,07	0,06	0,04	0,16	15,0
	0,92	0,23	0,15	0,08	0,06	0,04	0,03	0,10	10,09
9	2,37	1,19	0,75	0,42	0,26	0,21	0,18	0,47	19,8
	2,14	0,88	0,55	0,33	0,21	0,18	0,15	0,37	17,3
	1,81	0,58	0,35	0,25	0,14	0,13	0,10	0,23	12,7
	1,42	0,28	0,19	0,14	0,07	0,07	0,05	0,13	9,2

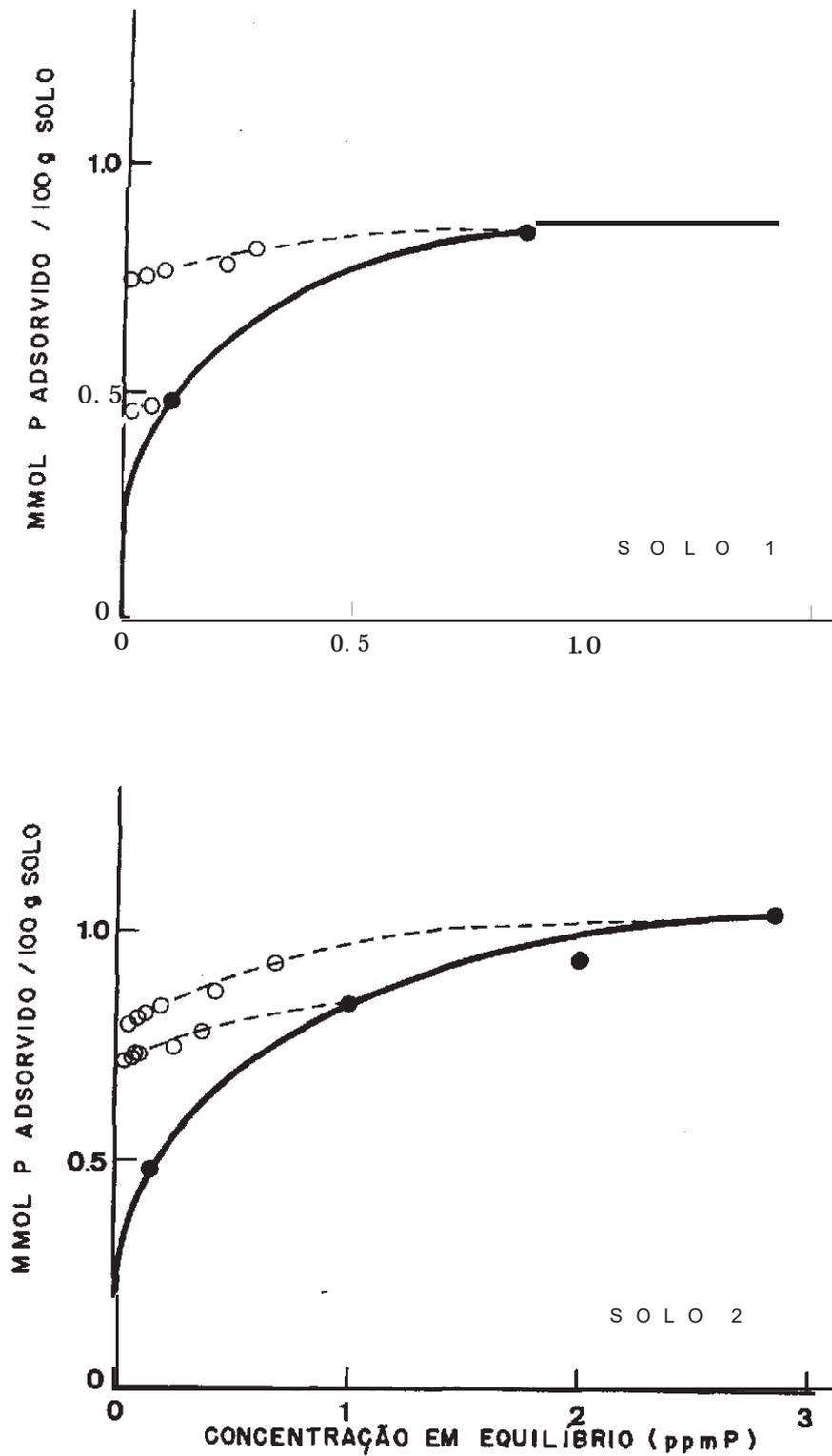


FIGURA 10. DESSORÇÃO DE FOSFATO APÓS SUCESSIVOS PERÍODOS DE 48 HORAS DE EQUILÍBRIO COM SOLUÇÃO 0,02 M EM KCl (pH 5; 25°C)

- PONTOS DE ADSORÇÃO
- PONTOS DE DESSORÇÃO

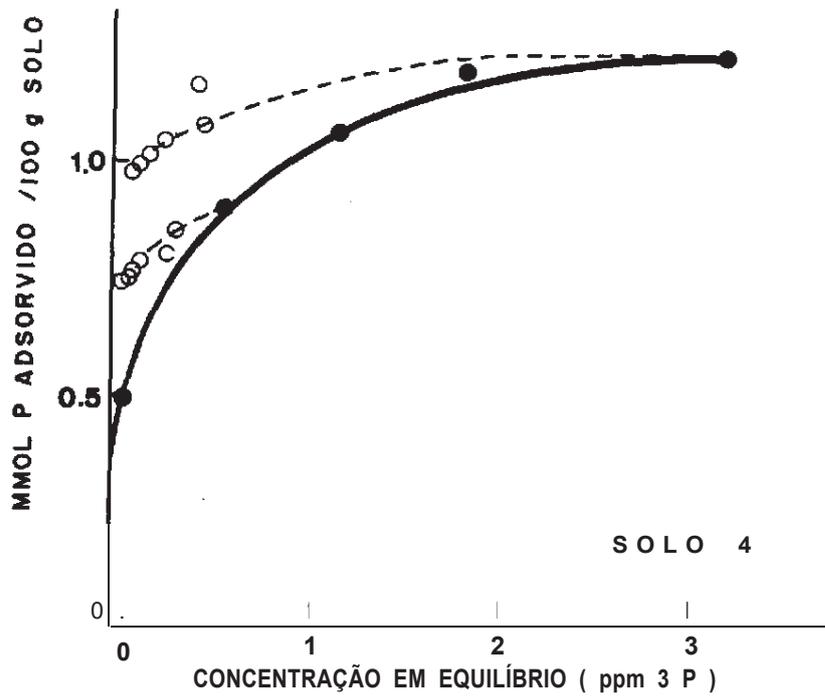
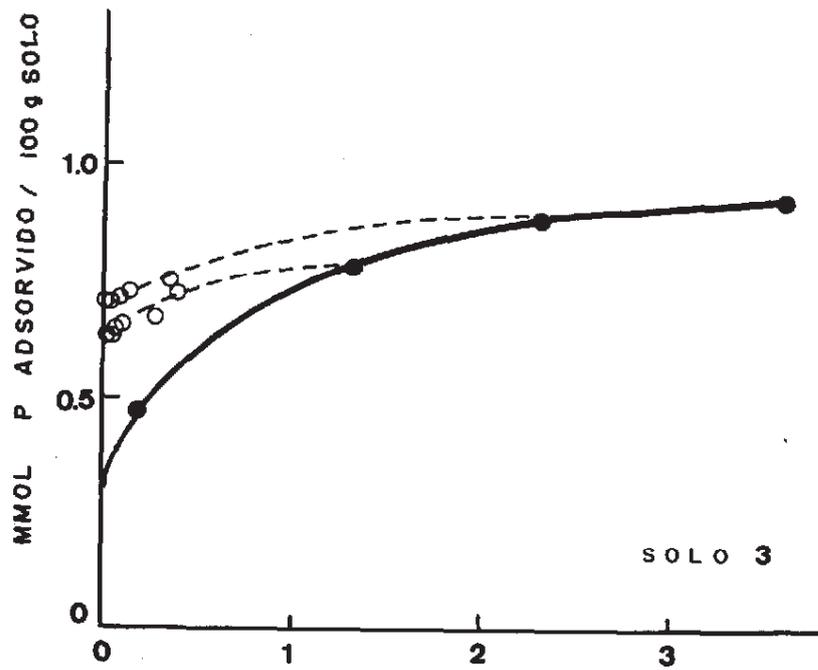


FIGURA 11. DESSORÇÃO DE FOSFATO APÓS SUCESSIVOS PERÍODOS DE 48HORAS DE EQUILÍBRIO COM SOLUÇÃO 0,02 M EM KCl (pH 5; 25°C)

- PONTOS DE ADSORÇÃO
- PONTOS DE DESSORÇÃO

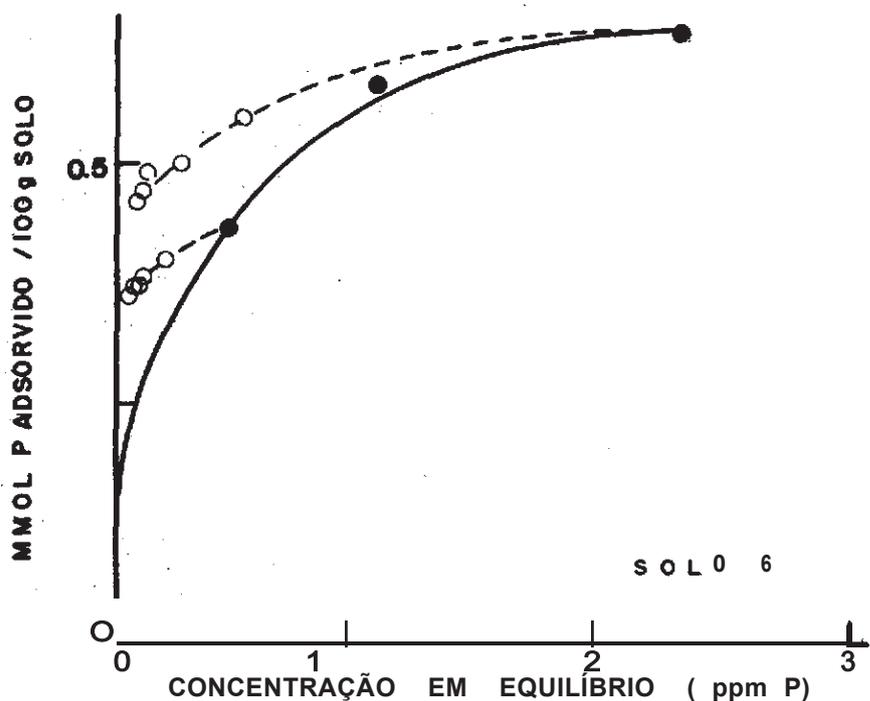
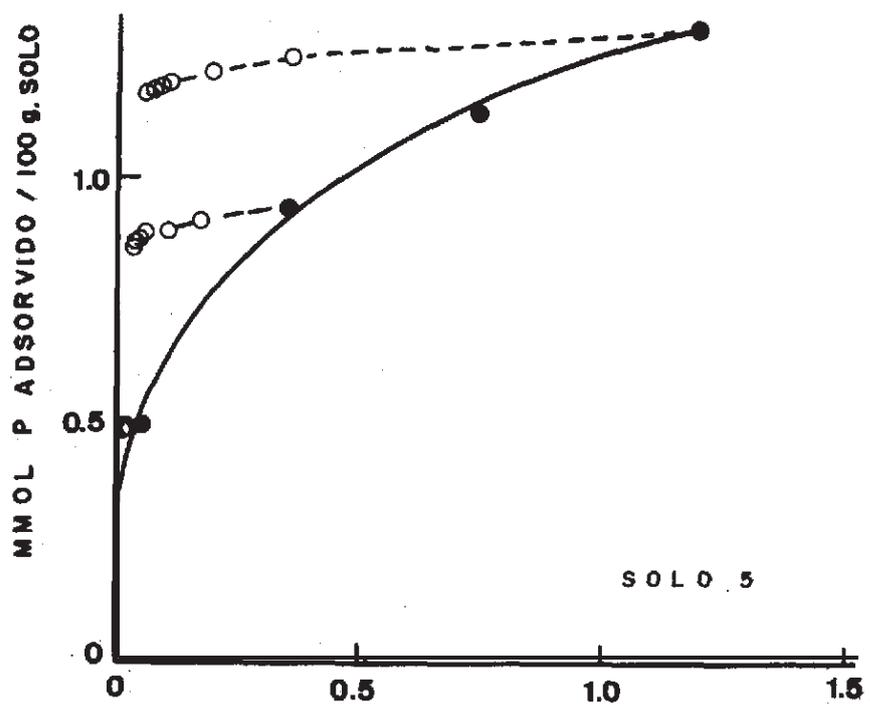


FIGURA 12. DESSORÇÃO DE FOSFATO APÓS SUCESSIVOS PERÍODOS DE 48 HORAS DE EQUILÍBRIO COM SOLUÇÃO 0,02 M EM KCl (pH 5; 25°C)

- PONTOS DE ADSORÇÃO
- PONTOS DE DESSORÇÃO

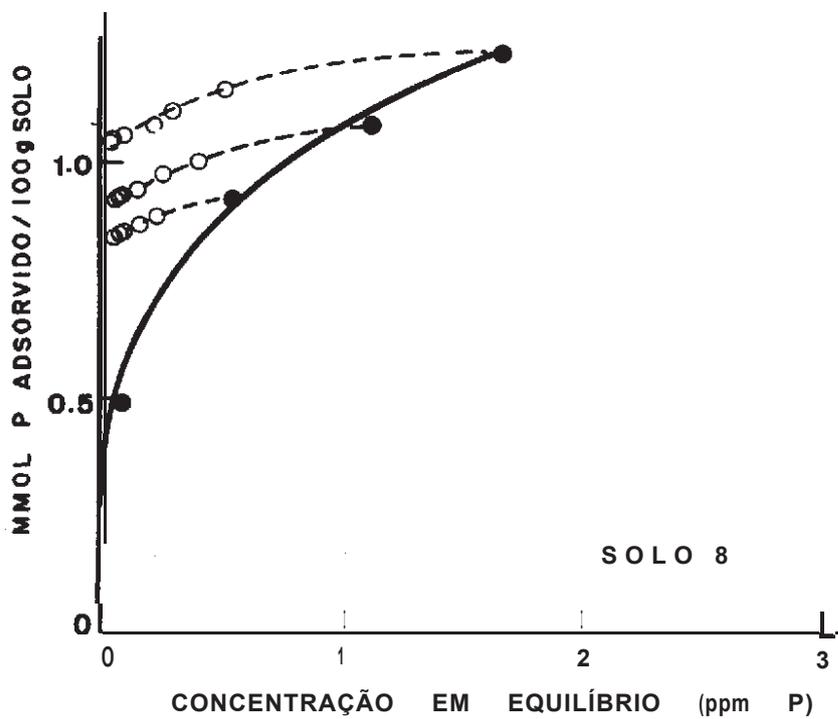
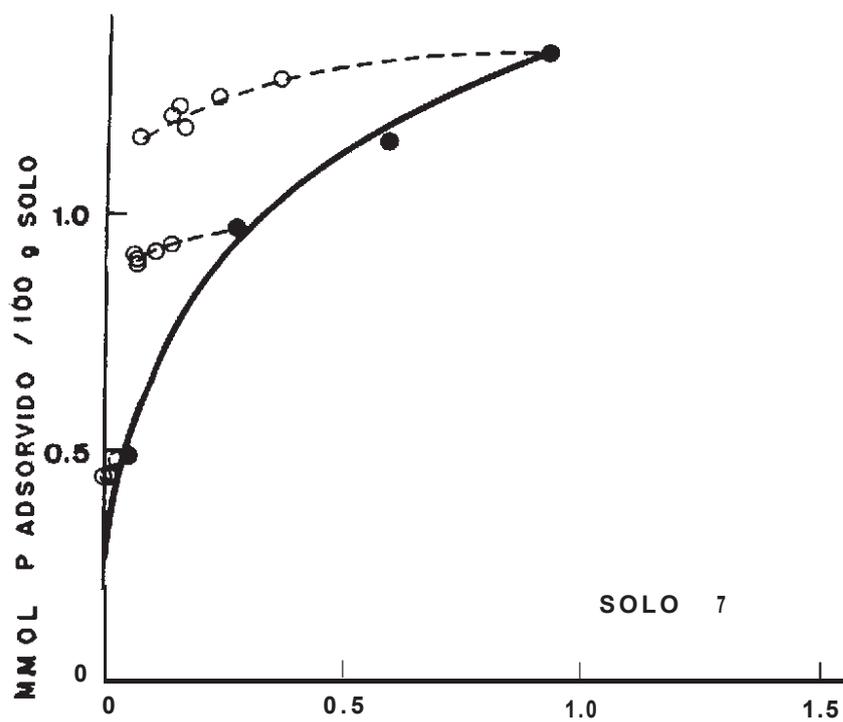


FIGURA 13. DESSORÇÃO DE FOSFATO APÓS SUCESSIVOS PERÍODOS DE 48 HORAS DE EQUILÍBRIO COM SOLUÇÃO 0,02 M EM KCl (pH 5; 25°C)

- PONTOS DE ADSORÇÃO
- PONTOS DE DESSORÇÃO

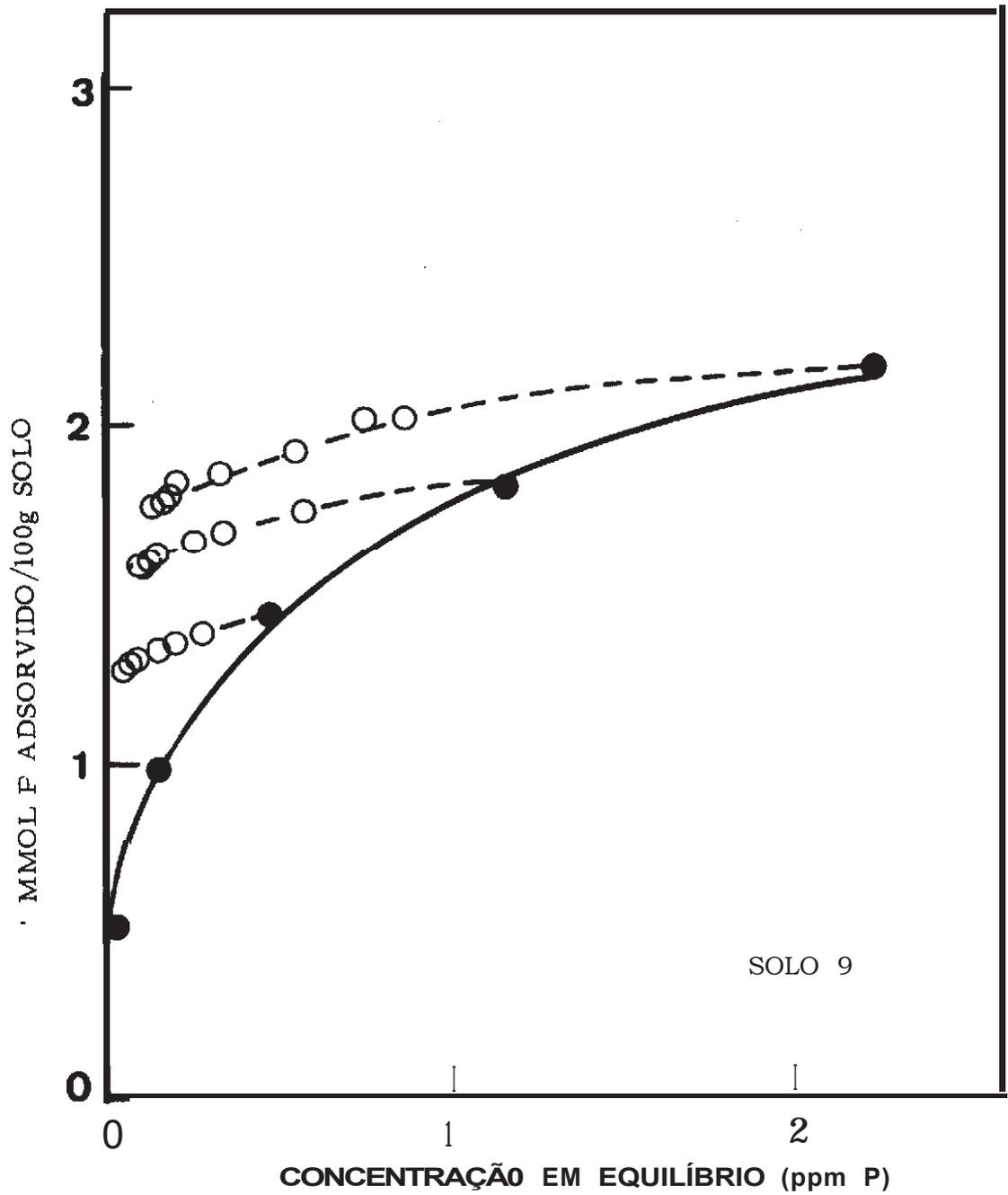


Figura 14. Dessorção do fosfato após sucessivos períodos de 48 horas de equilíbrio com solução 0,02M em KCl (pH 5; 25°C)

- Pontos de adsorção
- Pontos de dessorção

com baixa capacidade de fixação de fosfato, que cada percolação resultava numa redução do teor de fosfato do percolado seguinte, comportamento a que atribuíram características de reação de dessorção. Em um solo de alta capacidade de fixação de fosfato, entretanto, o teor deste nos diversos percolados permaneceu aproximadamente o mesmo, comportamento segundo os autores, equivalentes ao de uma solução saturada de um composto fosfatado.

A grande diferença que se observa entre a 1^o e a 2^a extração, nas amostras com níveis mais altos de fosfato adsorvido, se deve não exclusivamente à dessorção mas a uma imperfeição no procedimento de adsorção inicial para a obtenção de amostras com diferentes níveis de fosfato adsorvido. Na adsorção, após o período de equilíbrio, a suspensão é centrifugada para a separação da solução em equilíbrio, porém, a amostra do solo permanece umedecida com esta solução, o que contribuirá com uma fração de fosfato ao solo em forma não adsorvida especificamente. Esta fração será praticamente toda removida na 1^a extração, sendo computada junto com a fração realmente desorvida.

Se analisarmos os resultados no quadro 6, correspondentes às amostras com menores níveis de fosfato adsorvido, onde a contribuição extra do procedimento de adsorção é menor, verificaremos que a percentagem de dessorção se encontra entre os limites de 2% para o solo 5 no nível menos saturado e 28,6% para o solo 6 no segundo nível de saturação. São valores de dessorção bastante baixos, porém, tratando-se de solos com teores elevados de óxidos de alumínio, aqueles resultados concordam inteiramente com as conclusões de Muljadi et al (1966), que verificaram pequena reversibilidade do fosfato adsorvido em relação à concentração para a gibsitita e pseudoboehmita. É interessante observar que o limite superior da dessorção de 28,6% descrito acima, corresponde ao solo 6 que contém o menor teor de óxidos de alumínio dentre as amostras estudadas (quadro 3).

Resultados de dessorção igualmente baixos foram observados em solos da Costa Rica por Fassbender (1966). Após 20 extrações com água destilada, a dessorção foi menor que 10 % do total adsorbido, sendo que na 5ª extração já havia sido dessorvido 50% do total dessorvido. Também Velloso (1969) obteve uma dessorção menor que 2,5% em solos alofânicos da Colômbia após 12 extrações com solução diluída de KCl e K_2SO_4 .

Muljadi et al (1966) atribuem a irreversibilidade do fosfato com relação à concentração a uma possível mudança de fase, que ocorreria ao se reduzir drasticamente a concentração do fosfato. Verificaram que esta mudança era particularmente acentuada para os óxidos de alumínio. Kafkafi et al (1967) associaram a irreversibilidade a uma mobilidade do fosfato adsorbido na superfície do adsorvente, possibilitando-o de se translocar para pontos de maior força de ligação. A mobilidade ocorreria quando a superfície estivesse com seus pontos de adsorção menos saturadas por fosfato.

Em face da teoria mais recente de adsorção de ânions em óxidos, proposta por Hingston et al (1967 e 1968), pode-se entender melhor a natureza do processo de dessorção. Segundo essa teoria, que compreende dois tipos de adsorção: específica e não específica, a dessorção do fosfato somente poderia ocorrer quando o ânion deslocante fosse especificamente adsorbido e presente em suficiente concentração para aumentar a carga negativa global ("net negative charge") da superfície dos óxidos. A adsorção específica implica na capacidade do ânion em formar ligações coordenadas como cátion metálico central, como o Al^{+++} ou Fe^{+++} . Os ânions Cl^- e NO_3^- não podem dessorver o fosfato porque estes íons são adsorvidos do especificamente (na camada difusa de Gouy-Chapman) e não podem, portanto, tornar a superfície mais negativa.

No estudo de dessorção usamos soluções diluídas de KCl daí a pe-

quena dessorção obtida. Diante dos resultados de dessorção e da discussão acima, podemos esperar que no latossolo sob cerrado o fenômeno de dessorção pouco contribuirá para a restauração da concentração inicial do fosfato na solução. Uma outra maneira de focar os dados de dessorção, que confirmará uma vez mais o que foi dito, é observar que nos níveis de fosfato mais baixos estudados, após a 4ª dessorção o teor de fosfato na solução era inferior aos limites de concentração normal do fosfato na solução do solo, ou seja, 0,1 a 1 ppm (Larsen, 1967). Mesmo nos solos com 1 mmol de P adsorvido/100g (o que corresponde a 1400 Kg P_2O_5/ha) ou mais, após a 5ª ou 6ª extração, o teor de P na solução cai abaixo de 0,1 ppm.

O fosfato adsorvido, entretanto, pode ser absorvido pelas plantas (Lewis and Quirk, 1967, citado por Hingston et al 1968); neste caso outro ânion especificamente adsorvido (por exemplo HCO_3^- , citrato) deverá ser fornecido pelas raízes. Estas provavelmente diferem em suas capacidades de fornecimento de ânions adequados e daí o fosfato "disponível" diferirá de uma planta para outra (Hingston et al, 1968). Não existe em solo sob cerrado qualquer trabalho mostrando a possibilidade de utilização do fosfato adsorvido pelas plantas, constituindo este um interessante aspecto a ser desenvolvido em continuação ao presente trabalho.

Segundo Fried e Shapiro (1956), o nível inicial do fósforo na solução do solo não é um bom critério para o suprimento do fósforo ao longo do período de crescimento das plantas. Há necessidade de se determinar um fator capacidade ou seja, a habilidade do solo em continuar suprindo fósforo à solução do solo. Nossos resultados parecem confirmar essas observações.

A comparação dos resultados de dessorção com os valores da constante de energia de adsorção, K (quadro 3) mostra uma aparente tendência de maior dessorção estar associada aos menores valores de K. Segundo Olsen e

Watanabe (1957) à medida que o valor de K aumenta, a energia de ligação do fosfato do solo aumenta. Embora a tendência observada nos nossos dados e os valores de K para os solos sob cerrado sejam equivalentes aos valores médios encontrados por aqueles autores para solos ácidos (4,39) não atribuímos muita importância a essas observações. Somos da opinião de Rennie e McKercher (1959) e Velloso (1969) de que esta constante é acentuadamente afetada por erro experimental e que pouca importância deve ser dada às diferenças obtidas.

Os valores de dessorção não mostraram em conjunto correlação com as características químicas e granulométricas dos solos, a não ser a observação isolada de que no segundo nível de saturação de fosfato (menos influenciado que o 1º pelo erro introduzido pelo procedimento de adsorção) a maior percentagem de dessorção foi observada no solo 6, juntamente aquele com menor teor de óxidos de alumínio. Também, se considerarmos o nível mais baixo de saturação de P, vamos verificar que a percentagem mínima de dessorção ocorreu no solo 5, que apresenta o 2º maior teor de óxido de alumínio. Pode-se dizer assim haver uma tendência de correlação negativa da percentagem de dessorção de fosfato com a concentração e os teores de óxidos amorfos de alumínio, o que estaria de acordo com a baixa reversibilidade observada por Muljadi et al (1966) para o fosfato adsorvido na gibsite e pseudo-boehmita.

5. REVERSIBILIDADE DO FOSFATO ADSORVIDO EM RELAÇÃO AO pH

5.1. Introdução

É ponto de vista generalizado que a adsorção do fosfato varia com o pH. Estudos recentes de dessorção de fosfato em relação ao pH, têm mostrado que parte do fosfato adsorvido se reverte à solução ao se elevar o pH da solução em equilíbrio, (Muljadi et al, 1966).

Em face dos latossolos sob cerrado, com elevada capacidade de adsorção do fosfato, serem solos ácidos, a calagem deverá se tornar prática indispensável nestas áreas. Com a conseqüente elevação do pH, parte do fosfato adsorvido poderá passar à solução e se tornar assim, disponível às plantas.

Como complementação ao estudo de adsorção realizado, resolvemos estudar a reversibilidade do fosfato adsorvido com relação ao pH em alguns daqueles solos.

Nossos objetivos são os seguintes:

- a) Avaliar a extensão da reversibilidade do fosfato adsorvido ao se variar o pH da solução de 4 para 7.
- b) Correlacionar a reversibilidade do fosfato em relação ao pH

com os componentes da fração argila dos solos.

- c) Comparar a reversibilidade do fosfato adsorvido nestes solos, com os dados encontrados na literatura.

5.2. Materiais e métodos

5.2.1. Solos

Os solos foram selecionados dentre aqueles utilizados no estudo de adsorção, correspondendo a diversos níveis de capacidade de adsorção de fósforo. Estes solos foram os seguintes:

Solo 4 - Latossolo Roxo, fase cerrado.

Solo 5 - Latossolo Vermelho-Escuro, fase cerrado.

Solo 7 - Latossolo Vermelho Amarelo, distrófico, textura argilosa, fase cerrado.

Solo 9 - Latossolo Vermelho Amarelo, fase cerrado.

As características químicas e granulométricas dos solos são apresentadas nos quadros 1 e 2; os teores de óxido de ferro, alumínio e silício são apresentados no quadro 3; os dados de análise mineralógica da fração argila encontram-se no quadro 2.

Os solos foram saturados com potássio através contacto por uma semana com solução de KCl 1M, após o que a solução foi removida, o solo lavado duas vezes, por sifonação, com água destilada e secado ao ar.

5.2.2. Isotherma de dessorção

Procedimento - Diversas porções de 1g de solo foram agitadas com 50 ml de solução de KH_2PO_4 , com concentração variando de $1 \times 10^{-4}\text{M}$ a

$8 \times 10^{-4} M$. todas as soluções eram 0,02M em KCl. Utilizou-se um agitador tipo Wagner. Cada solo teve o procedimento repetido em três condições diferentes:

- 1ª condição - Agitação por 48 horas, ajustando-se nas primeiras 24 horas o pH da solução para o valor 4.
- 2ª condição - Agitação por 48 horas, ajustando-se nas primeiras 24 horas o pH da solução para o valor 7.
- 3ª condição - Uma primeira agitação por 48 horas na qual o pH foi ajustado para o valor 4 (nas primeiras 24 horas). Em seguida um segundo período de agitação de 48 horas no qual o pH foi reajustado para 7 com solução de KOH 0,1N.

O fosfato adsorvido nas três condições foi calculado pela diferença entre as concentrações inicial e final das soluções.

Dosagem do fósforo - Adotou-se o método colorimétrico de molibdato de amônio reduzido pelo cloreto estânico em meio sulfúrico (Jackson, 1958).

Adsorção máxima - Para a obtenção de parâmetros que pudessem dar uma idéia quantitativa da dessorção obtida com o reajustamento do pH da solução em equilíbrio, aplicou-se aos dados de adsorção, nas três condições, a isoterma de Langmuir, através da qual foram calculados os valores de adsorção máxima. Estes valores foram usados para comparar a adsorção nas diversas condições, bem como avaliar a dessorção.

5.3. Resultados e discussão

As figuras 15 e 16 apresentam as isotermas de adsorção de fosfato pelos solos a pH 4, a pH 7 e a pH 4 reajustado para pH 7. O exame destas i-

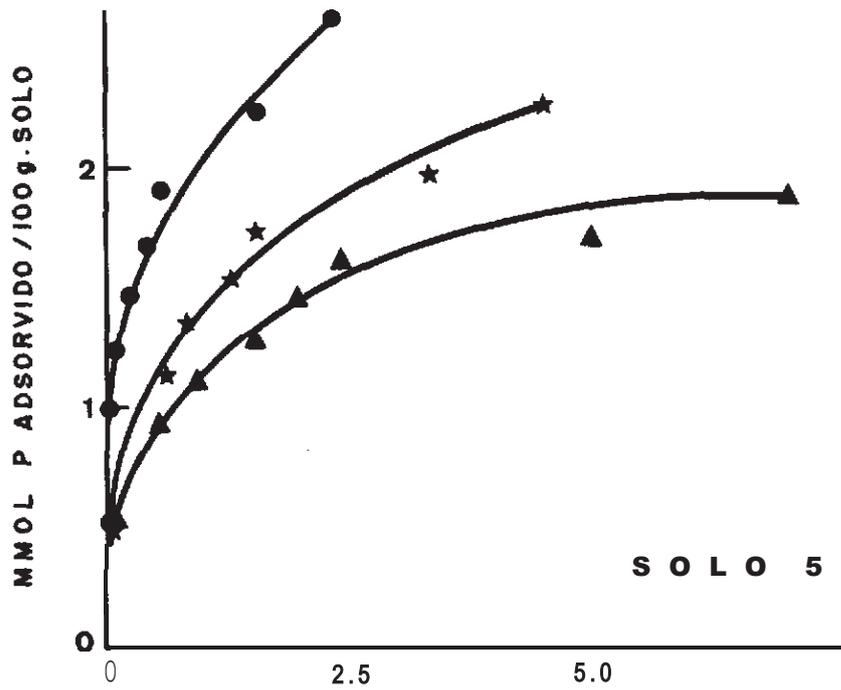
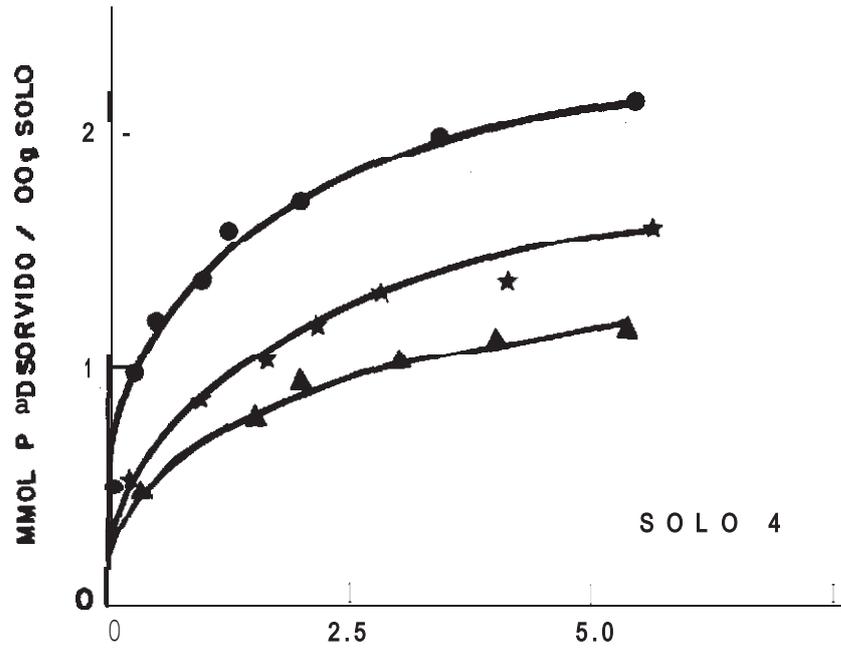


FIGURA 15. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE FOSFATO DOS SOLOS.
INFLUÊNCIA DO pH (25°C)

- ▲ pH7
- ★ pH 4 → 7
- pH4

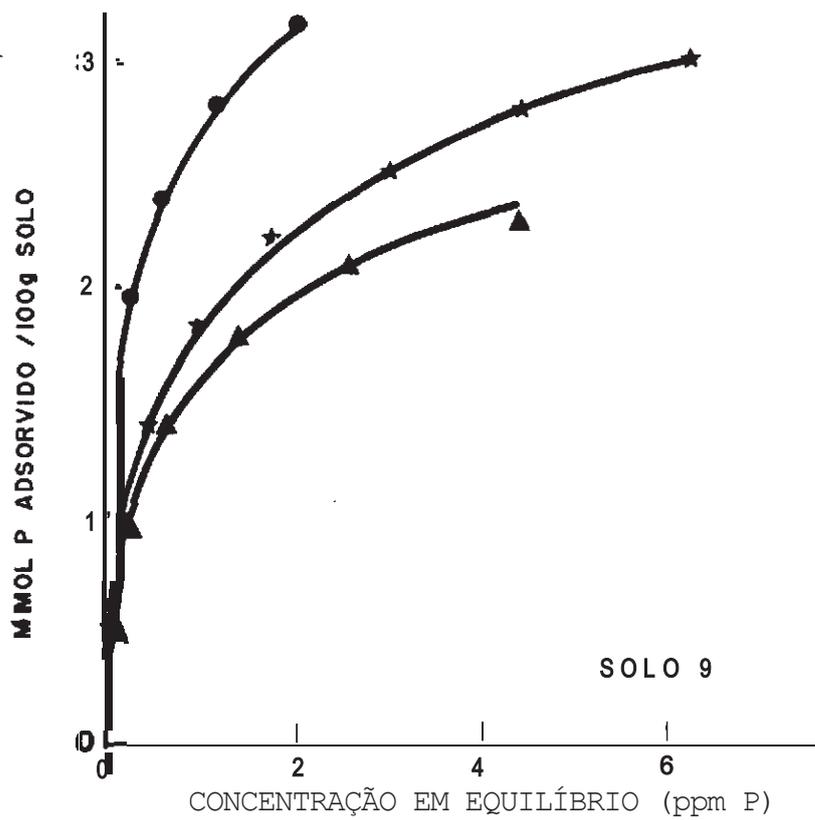
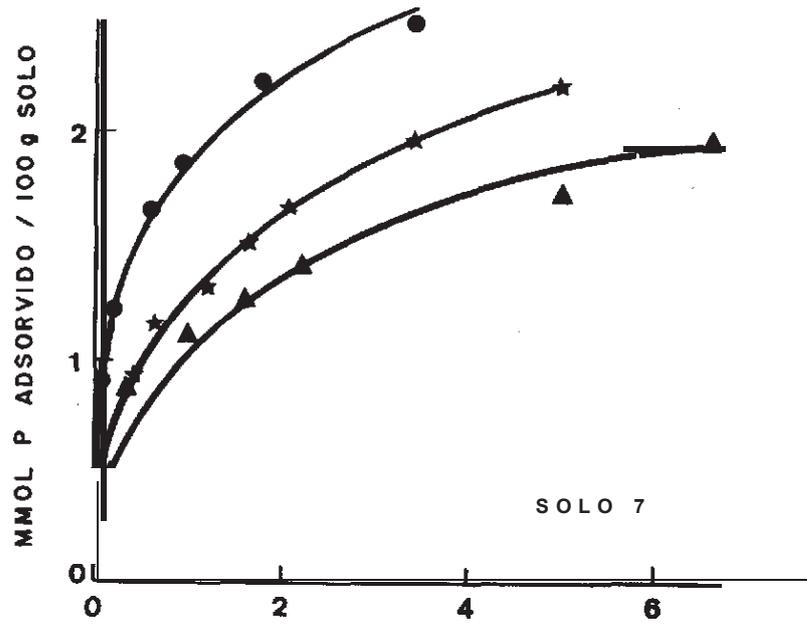


FIGURA 16. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE FOSFATO DOS SOLOS.
INFLUÊNCIA DO pH (25°C)

- ▲ pH 7
- ★ pH 4 → 7
- pH 4

sotermas revela de início, que o pH influencia a adsorção de fosfatos, principalmente nas regiões I e II da isoterma, aumentando a adsorção com o decréscimo do pH.

Muljadi et al (1966) mostraram igual comportamento para a caulinita, gibsitita e pseudoboehmita. Estes autores derivaram uma expressão, que mostra a influência da acidez, baseados na 1ª etapa do mecanismo de adsorção proposto para as regiões I e II da isoterma, ou seja, a etapa correspondente à hidrólise superficial do grupamento OH. Demonstraram que quando a concentração de fosfato em solução é adequada para preencher os pontos de fosfato em solução é adequada para preencher os pontos de adsorção nas regiões I e II, a quantidade de fosfato adsorvido (V) em uma destas regiões poderia ser determinado pela expressão:

$$\frac{1}{V_I} = \frac{1}{K_1^I} \cdot \frac{1}{V_I^M} + \frac{1}{[H]}$$

onde V_I = quantidade de fosfato adsorvido na região I (V_{II} para a região II).

K_1^I = constante de equilíbrio para a hidrólise do primeiro OH (K_1^{II} para a hidrólise do 2º grupamento OH).

V_I^M = número máximo de pontos de adsorção na região I (V_{II}^M para a região II).

A equação acima indica que (H) determina o número de pontos de adsorção. Aqueles autores verificaram ainda pelos dados obtidos que o pH pouco alterava a proporção dos pontos de adsorção nas regiões I e II, seu grande efeito sendo sobre o número de pontos de adsorção nas mesmas. Hingston et al (1967, 1968) mostraram também para a goetita que a adsorção de fosfato cai com a elevação do pH.

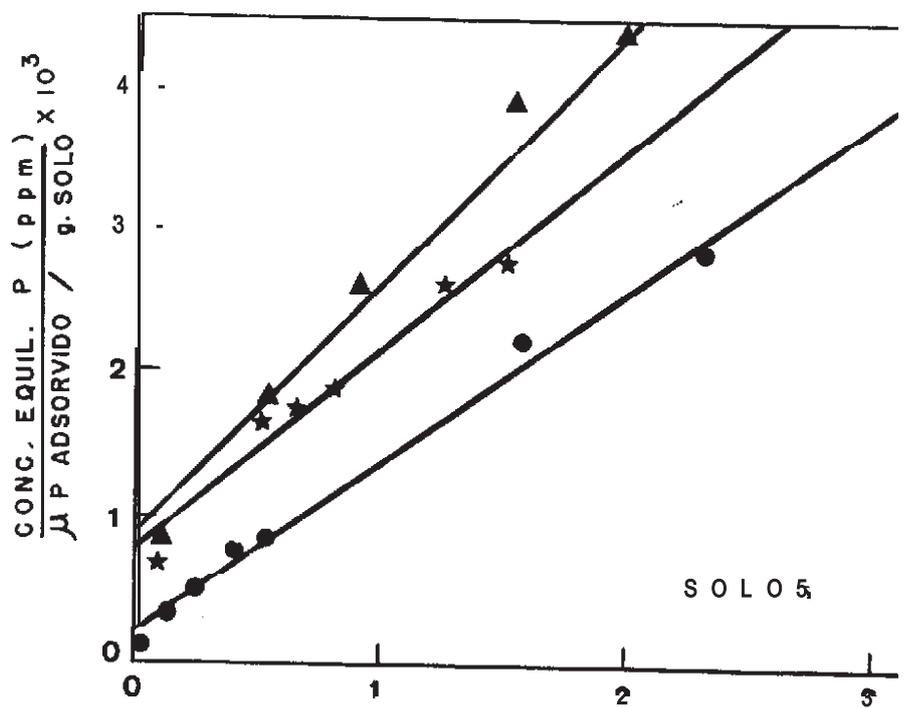
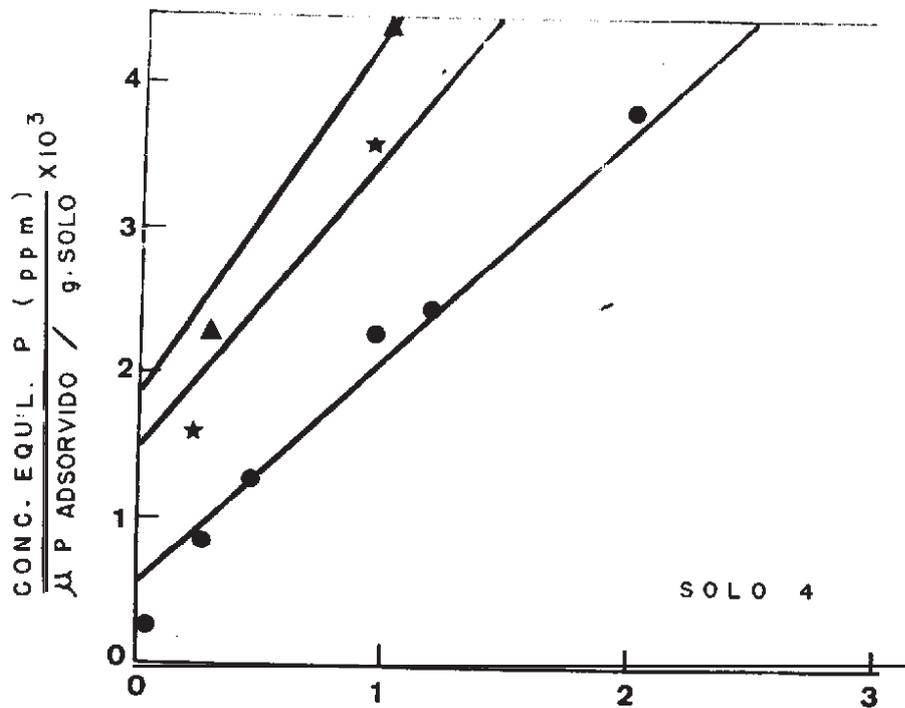
As isotermas de adsorção apresentadas permitem ainda a constatação

de que o fosfato adsorvido foi em parte reversível em relação ao pH, quando variado de 4 para 7, nas três regiões de adsorção. Reversibilidade semelhante foi observada para a caulinita ao se variar o pH de 5 para 9 (Muljadi et al, 1966). Não encontramos na literatura dados referentes à reversibilidade com o pH para o fosfato adsorvido a óxidos de alumínio, componentes presentes em teores elevados em nossos solos. Entretanto, as isotermas distintas encontradas por Muljadi et al em diversos valores de pH, para a gibsite e pseudoboehmita, à semelhança da caulinita, permite prever certa reversibilidade.

Com os dados das isotermas de adsorção foram "plotadas" isotermas de Langmuir, apresentadas nas figuras 17 e 18. Pode-se observar a perfeita adequação dos dados à esta isoterma nas três condições estudadas: pH 4, pH 7 e pH 4 reajustado para pH 7. Evidencia-se uma vez mais a influência do pH na adsorção bem como a reversibilidade do fosfato adsorvido ao se variar o pH da solução em equilíbrio de 4 para 7. Para se ter uma avaliação quantitativa da reversibilidade, foram determinados os valores de capacidade máxima da adsorção (b) para as três condições e calculadas as percentagens de dessorção (quadro 7). Estes dados permitem observar que os solos com os maiores teores de óxidos amorfos de alumínio, solo 9 e 5, apresentaram as menores percentagens de dessorção com o pH.

Esta tendência de correlação negativa entre os teores de óxidos de alumínio e a dessorção em relação ao pH também havia sido observada com a dessorção em relação à concentração. Este fato poderia ser explicado pela maior superfície específica dos óxidos de alumínio em relação, por exemplo, à caulinita (Muljadi et al, 1966).

A comparação dos resultados de dessorção com respeito ao pH com os valores de K, mostra, à semelhança do que ocorreu com a dessorção em re-



CONCENTRAÇÃO EM EQUILÍBRIO (ppm P)

FIGURA 17. APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE LANGMUIR À ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE FOSFATO DOS SOLOS INFLUÊNCIA AO pH

- pH 4
- ★ pH 4 → 7
- ▲ pH 7

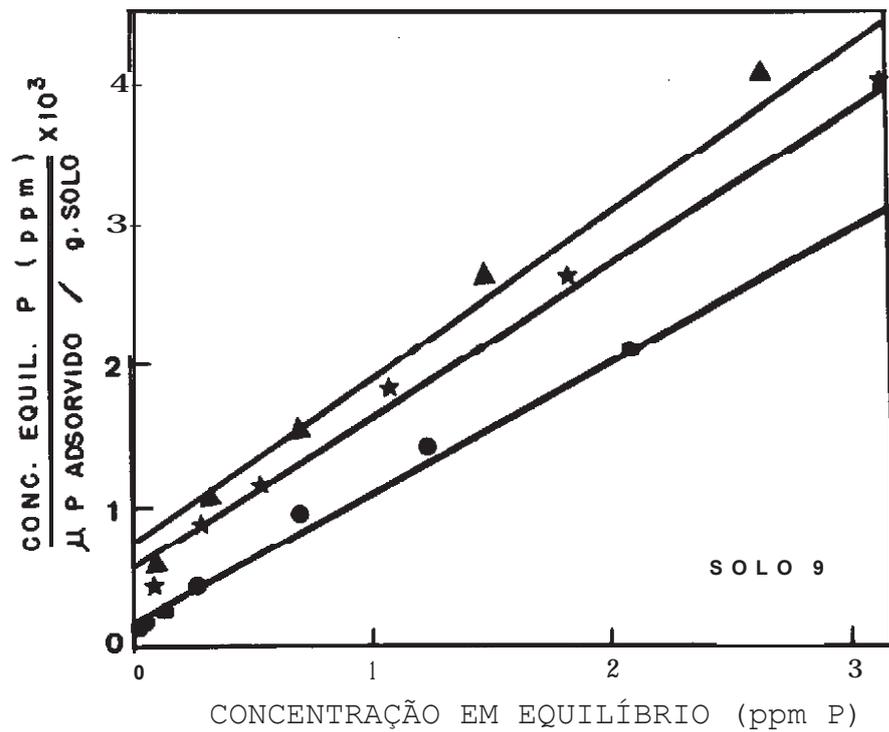
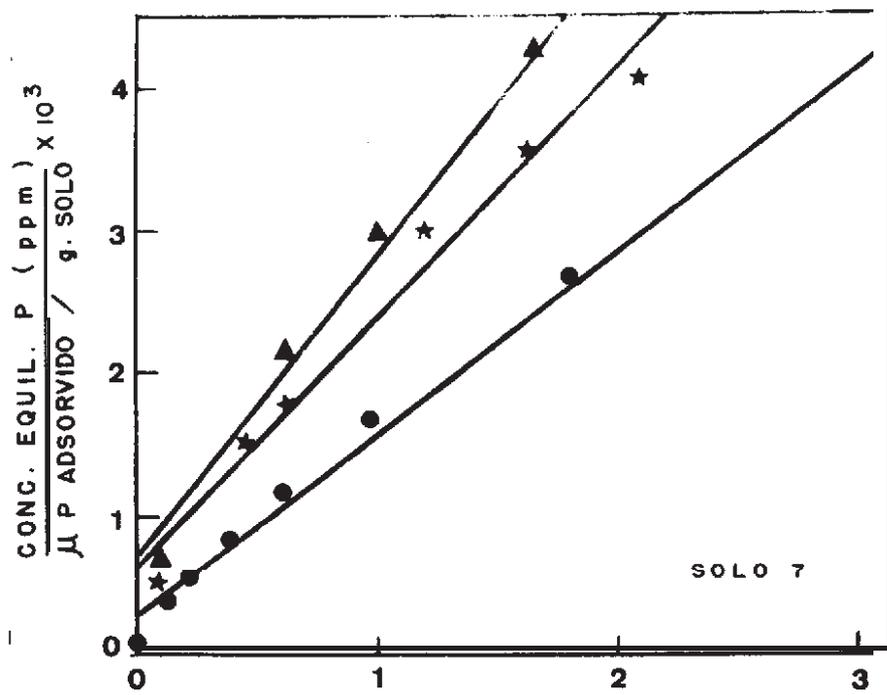


FIGURA 18 APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE LANGMUIR À ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE FOSFATO DOS SOLOS INFLUÊNCIA DO pH

- pH 4
- * pH 4 → 7
- ▲ pH 7

Quadro 7. Adsorção máxima de fosfatos pelos solos a pH 4, pH 7 e pH 4 reajustado para pH 7

Solo	pH	Adsorção máxima	Dessorção com o pH %	K
4	4	64		0,31
	7	40		
	4-7	48	25,0	
	4	84		0,56
	7	58		
	4-7	72	14,31	
7	4	79		0,42
	7	48		
	4-7	57	27,8	
9	4	109		0,46
	7	86		
	4-7	94	13,8	

lação a concentração, uma tendência da maior dessorção estar associada nos menores valores de K.

A dessorção em relação ao pH poderia ser explicada em face da teoria moderna de adsorção de Hingston et al (1967, 1968). Segundo esta teoria para que haja dessorção de ânion especificamente adsorvido é essencial tornar a carga da superfície do adsorvente mais negativa do que o valor em que ocorreu a adsorção daquele ânion. Ânions capazes de adsorção específica em maior quantidade do que o ânion adsorvido pode tornar a superfície mais negativa. O aumento da carga negativa produzida pela nova adsorção possibilita a dessorção do ânion presente por hidrólise superficial. O mesmo efeito de aumento da carga negativa global ("net negative charge") é causado pela elevação do pH, que aumenta assim a adsorção de íons hidroxílicos. Dessa forma, o fosfato adsorvido em um pH mais baixo poderia ser dessorvido ao se elevar o pH.

Os resultados apresentados e a discussão decorrentes evidenciam que os valores da capacidade máxima de adsorção a pH 7 encontrados nesse experimento de dessorção não se coadunam com os valores encontrados a pH 5 no experimento de adsorção (quadro 4). De fato, com base naqueles dados, não seria de se esperar que a capacidade máxima de adsorção a pH 7 fosse equivalente ou superior àquela a pH 5, como foi encontrado para os solos 4, 5 e 9. Entretanto, os diferentes tratamentos a que foram submetidos os solos para o experimento da reversibilidade com o pH, tais como: contacto prolongado com solução 1M de KCl, lavagens com água e secagem, poderiam de algum modo modificar as propriedades adsorventes dos solos.

6. SUMÁRIO E CONCLUSÕES

Foram estudadas as características de adsorção de fosfato, em nove latossolos sob cerrado. Investigou-se ainda, a reversibilidade do fosfato adsorvido em relação ao pH e à sua concentração na solução em equilíbrio.

Correlações foram estabelecidas entre essas características e a composição química e mineralógica dos solos.

Os resultados obtidos permitem as observações e conclusões a seguir:

(1) As isotermas de adsorção de fosfato evidenciaram três regiões de adsorção, como já observado para solos, óxidos e argilas silicatadas. As regiões I e II, onde o fosfato é fortemente retido, foram convenientemente descritas pela equação de Langmuir. Em acordo com a variabilidade dos solos, foi verificada grande diversidade nas características de adsorção.

(2) Os latossolos estudados mostraram, de uma maneira geral, elevados teores de óxidos amorfos de ferro e de alumínio, com o máximo de 29,2% de Al_2O_3 ocorrendo em um Latossolo Vermelho Amarelo coletado em Brasília (solo 9) e o máximo de 12,7% de Fe_2O_3 em um Latossolo Roxo, coletado em Rio Verde, Goiás (solo 4). Os menores teores de óxidos de ferro e alumínio correspondem a um Latossolo Vermelho Amarelo coletado na Estação Experi-

mental de Brasília (solo 6), contendo 4,7% de Al_2O_3 e 2,7% de Fe_2O_3 .

(3) A análise mineralógica da fração argila dos solos, por difração de raios-X, mostrou que a caulinita e a gibsitita são constituintes comuns a todos os solos, tendo alguns apresentado ainda goetita e hematita.

(4) A adsorção máxima de fosfato dos solos, calculada pela equação de Langmuir, apresentou uma correlação linear altamente significativa com os teores de óxidos amorfos de alumínio presentes ($r = 0,867$); entretanto, não foi encontrada qualquer correlação entre os teores de óxidos amorfos de ferro e a adsorção de fosfato ($r = 0,417$). Estes resultados sugerem que os óxidos amorfos de alumínio, nos Latossolos sob cerrado estudados, predominam sobre os óxidos amorfos de ferro no estabelecimento das características de adsorção do fosfato.

(5) Correlações lineares altamente significativas foram encontradas entre a adsorção máxima de fosfato e os teores de argila ($r = 0,938$) e os teores da matéria orgânica ($r = 0,922$), o que ressalta a importância da superfície específica do solo nas reações de adsorção.

(6) Nas condições experimentais usadas, onde a hidrólise do Al^{+++} não foi estimulada, não foi obtida qualquer correlação entre os teores de Al^{+++} trocável e a adsorção de fosfato.

(7) Foi observado que os solos com as maiores capacidades de adsorção de fosfato apresentavam a gibsitita como componente em destaque na fração argila. Entretanto, esses solos são também os que apresentam os teores mais elevados de óxidos amorfos de alumínio. Ambos devem participar ativamente no processo de adsorção de fosfato.

(8) A adsorção máxima de fosfato dos latossolos sob cerrado são valores intermediários entre aqueles encontrados na literatura. Quando comparados aos solos alofânicos, os nossos valores são baixos; entretanto, ele-

vados em relação a dados obtidos para alguns solos alcalinos norte americanos. Observamos correspondência entre os valores médios de adsorção dos latossolos com solos ácidos de North Carolina (U.S.A.).

Nos latossolos sob cerrado, os valores mais elevados de adsorção máxima foram da ordem de 70, 54 e 52 mg P/100g, para os solos 9, 7 e 5, respectivamente. A menor capacidade de adsorção, 23 mg P/100g, foi encontrada no solo 6.

(9) O pH teve grande influência sobre a adsorção máxima de fosfato dos latossolos, diminuindo a adsorção com a elevação do pH. Além disso, a elevação do pH de 4 para 7, da solução em equilíbrio com o solo, resultou em dessorção do fosfato anteriormente adsorvido, tendo-se obtido percentagens de dessorção de 14 a 28%. Isto indica que a neutralização da acidez desses lotossolos ácidos resultaram não só numa redução da capacidade atual de adsorção de fosfato como também implicará numa certa reversibilidade do fosfato adsorvido.

(10) Foi observado que tanto a reversibilidade com o pH como a reversibilidade com a concentração (extração com solução de sais neutros) mostraram tendência de correlação negativa com os teores de óxidos amorfos de alumínio devido provavelmente, à grande afinidade destes óxidos pelo fosfato adsorvido.

(11) Extração sucessivas dos solos por 48 horas com solução diluída de KCl mostraram uma influência da região da isoterma na dessorção de fosfato, decrescendo na ordem: região III > região II > região I. Para os níveis menos saturados com fosfato adsorvido, a dessorção obtida após 6 extrações foi da ordem de 20%. Os teores de fosfato dessorvido caem rapidamente nas extrações sucessivas; em geral as duas primeiras extrações dessorveram 50% do total dessorvido. As extrações sucessivas do solo com so-

lução de sais neutros, podem se constituir em um meio de se medir um fator capacidade de fosfato do solo, ou seja, sua habilidade em continuar suprindo fosfato à solução do solo. Os resultados obtidos sugerem que o teor de fosfato na solução do solo não constitui um bom critério para avaliar o suprimento de fosfato ao longo do período de crescimento das plantas.

7. BIBLIOGRAFIA

- Adamson, A. W. 1960. Physical chemistry of surfaces, p. 470. Wiley (Interscience) New York.
- Allison, L. E. and Scarseth, G. D. 1942. A biological reduction method for removing free iron oxides from soils and colloidal clays. J. Amer. Soc. Agron. 34:616-623.
- Alvahydo, R. 1959. Influência da composição coloidal inorgânica do solo na diferença de pH determinado em água e KCl. Tese - Escola Nacional de Agronomia - Universidade Rural do Brasil.
- Alvim, P. de T. e Araújo, W. 1952. El suelo como fator ecológico en el desarrollo de la vegetación em el centro-oeste del Brasil. Turrialba 2:153-160.
- American Society for Testing Materials. 1958. Index to the x-ray powder date file. ASTM. Philadelphia.
- Arens, K. 1963. As plantas lenhosas dos campos cerrados como flora adaptada às deficiências minerais do solo. In: Simpósio sobre o cerrado. Ed. Universidade de São Paulo. p. 285-303.
- Askew, G. P.; Moffatt, D. J.; Montgomery, R. F. and Searl, P. L. 1970. Soil landscapes in North eastern Mato Grosso. Geogr. J. 136:211-227.
- Bache, B. W. 1964. Aluminum and iron phosphate studies relating to soils. II. Reactions between phosphate and hydrous oxides. J. Soil Sci. 15:110-116.
- Barnhisel, R. I. and Rich, C. I. 1963. Gibbsite formations from aluminum-interlayers in montmorillonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27:632-635.
- Barrow, N. J. 1970. Comparison of adsorption of molybdate, sulfate and phosphate by soils. Soil Sci. 109:282-288.

- Bennema, J. 1963. Características químicas e físicas de latossolos sob vegetação de cerrado. Boletim 15. Departamento de Pesquisas e Experimentação Agropecuária. Ministério da Agricultura. Rio de Janeiro.
- Bornemisza, E. and Igue, K. 1967. Óxidos libres de hierro y aluminio en suelos tropicales. Turrialba. Vol. 17 N. 1 p. 23-30.
- Bramo, J. J. R. 1963. Observações sobre a geologia de área do cerrado. Boletim do Departamento de Pesquisa e Experimentação Agropecuária. N. 15.
- Braun, R. H. G. 1962. Os solos de Brasília e suas possibilidades de aproveitamento agrícola. Revista Brasileira de Geografia 1:43-78.
- Brindley, G. M. 1951. X-ray identification and crystal structures of clay minerals. The London Mineralogical Society, London.
- Bromfield, S. M. and Willians, E. G. 1963. An examination of the biological reduction method for estimating active iron in soils. J. Soil Sci. 14:346-359.
- Bromfield, S. M. 1964. Relative contribution of iron and aluminum in phosphate sorption by acid soils. Nature. Vol. 201 p. 321-322.
- Camargo, M. N. e Bennema, J. 1966. Delineamento esquemático dos solos do Brasil. Pesquisa Agropecuária Brasileira. 1:47-54. 1966.
- Castro, A. F. 1962. Características analíticas e de fertilidade do solo Latossolo Vermelho Escuro sob vegetações de floresta e cerrado. Tese. Escola Nacional de Agronomia. Universidade Rural do Brasil.
- Coleman, R. 1944. Phosphorus fixation by the coarse and fine clay fractions of kaolinitic and montmorillonitic clays. Soil Sci. 58:71-77.
- Coleman, N. T.; Thorup, J. T. and Jackson, W. A. 1960. Phosphate-sorption reactions that involve exchangeable aluminum. Soil Sci. 90:1-7.
- Coleman, N. T. and Thomas, G. W. 1964. Buffer curve S of acid clays as affected by the presence of ferric iron and aluminum. Soil Sci. Amer. Proc. 28:187-190.
- Coleman, N. T. and Thomas, G. W. 1967. The basic chemistry of soil acidity. p. 1-41. In: Pearson, R. W. and Adams, F. (ed.) Soil acidity and liming. Agronomy Monographs n° 12. American Society of Agronomy, Publisher. Madison, Wisconsin. p. 274.
- Comissão de solos do CNEPA. 1960. Levantamento de reconhecimento dos solos do estado de São Paulo. S.N.P.A. Boletim 11. Ministério da Agricultura.
- Davis, L. E. 1935. Sorption of phosphate by non-calcareous Hawaiian soils. Soil Sci. 40:129-158.

- Day, P. R. 1965. Particle fractionation and particle size analysis. In: Black, C. A. (ed.). Methods of soil analysis. Part I. Agronomy Monograph n° 9. American Society of Agronomy, Publisher. Madison, Wisconsin. p. 545-566.
- Dean, L. A. and Rubins, E. J. 1947. Anion Exchange in soils. I. Exchangeable phosphorus and the anion exchange capacity. Soil Sci. 63:377-387.
- Dean, L. A. 1949. The fixation of soil phosphorus. Advances in Agronomy. 1:390-411.
- Ellis, R. Jr. and Truog E. 1955. Phosphate fixation by montmorillonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19:451-454.
- Equipe de Pedologia e Fertilidade do solo. 1969. Levantamento semidetalhado dos solos de áreas do Ministério da Agricultura no Distrito Federal. Boletim Técnico. Ministério da Agricultura. Rio de Janeiro.
- Equipe de Pedologia e Fertilidade do solo. No prelo. Mapa esquemático dos solos das regiões norte, meio norte e centro-oeste do Brasil. Texto explicativo.
- Fassbender, H. W. 1966. La adsorción de fosfatos en suelos fuertemente ácidos y su evaluación usando la isoterma de Langmuir. Fitotecnia Latinoamericana Vol. 3 Nos. 1 y 2. p. 203-216.
- Ferri, M. G. 1963. Histórico dos trabalhos botânicos sobre o cerrado. In: Simpósio sobre o cerrado. Ed. Universidade de São Paulo. p. 15-50.
- Follett, E. A. C. 1965. The retention of amorphous colloidal "ferric hydroxide" by kaolinites. J. Soil Sci. 16:334-341.
- Ford, M. C. 1933. The nature of phosphate fixation in soils. J. Amer. Soc. Agron. 25:134-144.
- Franklin, W. T. and Reisenauer, H. M. 1960. Chemical characteristics of soil related to phosphorus fixation and availability. Soil Sci. 90:192-200.
- Fried, M. and Dean, L. A. 1955. Phosphate retention by iron and aluminum in cation exchange systems. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19:143-147.
- Fried, M. and Shapiro, R. E. 1956. Phosphate supply pattern of various soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20:471-475.
- Freitas, L. M. M. McClung A. C. e Lott, W. L. 1960. Experimentos de adubação em dois solos de campo cerrado. IBEC Research Institute. Boletim 21.
- Greenland, D. J.; Oades, J. M. and Sherwin, T. W. 1968. Electron microscope observations of iron oxides in some red soils. J. Soil Sci. 19:123-126.

- Grim, R. E. 1968. Clay mineralogy. 2nd ed. McGraw-Hill Book Co., New York. 596 P.
- Harward, M. E. and Coleman, N. T. 1954. Some properties of H- and Al-clays and exchange resins. Soil Sci. 78:181-188.
- Hemwal, J. B. 1957. The fixation of phosphorus by soils. Advances in Agronomy. 9:95-112.
- Hendricks, S. B. and Fry, W. H. 1930. The results of x-ray and microscopical examinations of soil colloids. Soil Sci. 29:457-478.
- Hingston, F. J. Atkinson, R. J.; Posner, A. M. and Quirk, J. P. 1967. Specific adsorption of anions. Nature 215:1459-1461.
- Hingston, F. J.; Atkinson, R. J.; Posner, A.M. and Quirk, J. P. 1968 on 9th. Specific adsorption of anions on goethite. Trans. Int. Congr. Soil Sci. Vol. 1:669-678.
- Hsu, P. H. and Rennie, D. A. 1962a. Reactions of phosphate in aluminum systems. I. Adsorption of phosphate by x-ray amorphous "aluminum hydroxide". Canad. J. Soil Sci. 42:197-209.
- Hsu, P. H. and Rennie, D. A. 1962b. Reactions of phosphate in aluminum systems. II. Precipitation of phosphate by exchangeable aluminum on cations exchange resin. Canad. J. Soil Sci. 42:209-221.
- Hsu, P. H. 1964. Adsorption of phosphate by aluminum and iron in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 28:474-478.
- Hsu, P. H. 1965. Fixation of phosphate by aluminum and iron in acidic soils. Soil Sci. 99:398-402.
- Huffman, E. O. 1962. Reactions of phosphate in soils. Recent research by TVA. The Fertilizer Society. 44 Russel Square, London, W.C.1.
- Jackson, M. L. 1958. Soil chemical analysis. Prentice-Hall. New Jersey. 498 P.
- Jackson, M. L. 1960. Structural role of hydronium in layer silicates. during soil genesis. Trans. 7th Int. Congr. Soil Sci. (Madison, Wisc.) II. 445-455.
- Jackson, M. L. 1963. Aluminum bonding in soils; A unifying principle in soil science. Soil Sci. Amer. Proc. 27:1-10.
- Jackson, M. L. 1964. Chemical composition of soils. In: F. E. Bear (ed.). Chemistry of soil. 2nd ed. Reinhold Publ. Corp., New York. P. 71-141.
- Jackson, M. L. 1965. Free iron hydroxide and amorphous aluminum silicates. In: Black, C. A. (ed.). Methods of soil analysis. Part I. Agronomy Monograph 9. American Society of Agronomy, Publisher. Madison, Wisconsin. p. 578-603.

- Jacomine, P. K. T. 1963. Considerações gerais sobre alguns solos de cerrado. Boletim técnico 15. Ministério da Agricultura. Rio de Janeiro. p. 131-136.
- Jacomine, B. K. T. 1969. Descrição das características morfológicas, físicas, químicas e mineralógicas de alguns perfis de solos sob vegetação de cerrado. Boletim técnico 11. Ministério da Agricultura. Rio de Janeiro. p. 45-68.
- Kafkafi, U.; Posner, A. M. and Quirk, J. P. 1967. Desorption of phosphate from kaolinite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31:348-353.
- Kanwar, J.S. 1956. Phosphate retention in some Australian soils. Soil Sci. 82:43-50.
- Kargin, V. A. and Rabionowitsch, A. J. 1935. Some electrochemical properties of colloidal silica. Trans. Faraday Soc. 31:284-297.
- Kelley, W. P.; Dore, W. H. and Brown, S. M. 1931. The nature of the base-exchange materials of bentonites, soils, and zeolites as revealed by chemical and x-ray analysis. Soil Sci. 31:25-45.
- Kinjo, T. 1970. Nitrate adsorption By acid soils of tropical regions. A Dissertation. University of California, Riverside.
- Kittrick, J. A. and Jackson, M. L. 1954. Electron-microscope observations of the formation of aluminum phosphate crystals with kaolinite as the source of aluminum. Science 120:508-509.
- Kittrick, J. A. and Jackson, M. L. 1957. Electron-microscope observation of the reaction of phosphate with minerals leading to a unified theory of phosphate fixation in soils. J. Soil Sci. 7:81-89.
- Kolthoff, I. M. 1936. Adsorption in ionic lattices. J. Phys. Chem. 40:1027-1040.
- Kunze, G. W. 1965. Pretreatment for mineralogical analysis. In: Black, C. A. (ed.). Methods of soil analysis. Part I. Agronomy Monograph nº 9. American Society of Agronomy, Publisher. p. 568-577.
- Kurtz, T.; De Turk, E. E. and Bray, R. H. 1946. Phosphate adsorption by illinois soils. Soil Sci. 61:111:124.
- Laboriau, L. G. 1963. Problemas de fisiologia ecologica dos cerrados. In: Simpósio sobre o cerrado. Ed. Universidade de São Paulo. p. 233-276.
- Larsen, S. 1967. Soil phosphorus. Advances in Agronomy 19:151-209.
- Lewis, D. G. and Quirk, J. P. 1967. Phosphate diffusion in soil and uptake by plants: II. ^{31}P movement and uptake by plants, as indicated by ^{32}P autoradiography. Plant Soil XXVI:445-453.

- Low, P. F. and Black, C. A. 1950. Reactions of phosphate with kaolinite. Soil Sci. 70:273-290.
- Magalhães, G. M. 1963. Fitogeografia do estado de Minas Gerais. Boletim 15. Departamento de Pesquisa e Experimentação Agropecuárias. Ministério da Agricultura. Rio de Janeiro. p. 69-82.
- Marshall, C. E. 1964. The physical chemistry and mineralogy of soils. Vol. I: Soil Materials. John Wiley & Sons, Inc: New York.
- Mattson, S. 1927. Anionic and cationic adsorption by soil colloidal material of varying $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ratios. Trans. 1st. Int. Cong. Soil Sci. (Washington) 2:199-211.
- Mattson, S. 1930. The laws of soil colloidal behavior. III. Isoelectric precipitates. Soil Sci. 30:459-495.
- Mattson, S. 1931. The laws of soil colloidal behavior. VI. Amphoteric behavior. Soil Sci. 32:343-365.
- Mattson, S. 1932. The laws of soil colloidal behavior. IX. Amphoteric reactions and isoelectric weathering. Soil Sci. 34:209-239.
- McAuliffe, C. D.; Hall, N. S.; Dean, L. A. and Hendricks, S. B. 1948. Exchange reactions between phosphates and soils: Hydroxylic surfaces of soil minerals. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 12:119-123.
- McClung, A. C.; Freitas, L. M. M. de; Gallo, J. R.; Quinn, L. R. e Mott, G. O. 1958. Alguns estudos preliminares sobre possíveis problemas de fertilidade em solos de diferentes campos cerrados de São Paulo e Goiás. IBEC Research Institute. Boletim 13.
- McClung, A. C.; Freitas, L. M. M. de; Mikkelsen, D. S. e Lott, W. L. 1961. A adubação do algodoeiro em solos de campo cerrado no estado de São Paulo. IBEC Research Institute. Boletim 27.
- Mikkelsen, D. S.; Freitas, L. M. M. de e McClung, A. C. 1963. Effects of liming and fertilizing cotton, corn and soybeans on campo cerrado soils - States of São Paulo. Brazil. IBEC Research Institute. Bulletin 29.
- Mitchell, B. D.; Farner, V. C. and McHardy, W. J. 1964. Amorphous inorganic materials in soils. In: Norman, A. G. Advances in Agronomy, Academic Press, New York. 16:327-328.
- Mukerjee, J. N.; Chatterjee and Bannerjee, B. M. 1947; Liberation of H^+ , Al^{+++} from hydrogen clays by neutral salts. J. Colloid Sci. 1:247-254.
- Muljadi, D.; Posner, A. M. and Quirk, J. P. 1966a. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. Part I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. J. Soil Sci. 17:212-229.

- Muljadi, D.; Posner, A. M. and Quirk, J. P. 1966b. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. Part I. The location of the adsorption sites. J. Soil Sci. 17:230-237.
- Muljadi, D.; Posner, A. M. and Quirk, J. P. 1966c. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. Part III. The effect of temperature on adsorption. J. Soil Sci. 17:239-247.
- Nagarajah, S.; Posner, A. M. and Quirk, J. P. 1968. Desorption of phosphate from kaolinite by citrate and bicarbonate. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 32:507-510.
- Olsen, S. R. and Watanabe, F. S. 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as of soils as measured by Langmuir isotherm. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21:144-149.
- Pratt, P. F. 1965. Química do solo - Curso intensivo. Convênio MA/DPFS. USAID/BRASIL.
- Ramulu, U. S.; Pratt, P. F. and Page, A. L. 1967. Phosphorus fixation by soils in relation to extractable iron oxides and mineralogical composition. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31:193-196.
- Ranzani, G. 1963. Solos do cerrado. In: Simpósio sobre o cerrado. Ed. Universidade de São Paulo. p. 51-92.
- Ravikovitch, S. 1934. Anion Exchange. I. Adsorption of the phosphoric acid ions by soils. Soil Sci. 38:219-239.
- Rawitcher, F.; Ferri, M. G. e Rachio M. 1943. Profundidade dos solos e vegetação em campos Cerrados do Brasil meridional. An. Acad. Bras. Cienc. XV(4):267-294.
- Rennie, D. A. and McKercher, 1959. Adsorption of phosphorus by four Saskatchewan soils. Canad. J. Soil Sci. 39:64-75.
- Rich, C.I. 1968. Applications of soil mineralogy in soil chemistry and fertility investigations. In: SSSA Special Publication n°3, Mineralogy in Soil Science and Engineering.
- Rizzini, C. T. 1963. Contribuição ao conhecimento e aproveitamento dos cerrados de Minas Gerais. Boletim 15. Ministério da Agricultura. Rio de Janeiro.
- Russel, G. C. and Low, P. F. 1954. Reaction of phosphate with kaolinite in dilute solution. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 18:22-25.
- Sá, J. P. M., Jr.; Gomes, I. F.; Vasconcellos, A. L. 1968. Retenção de fósforo em solos da Zona da Mata de Pernambuco. Pesquisa Agropecuária Brasileira. 3:183-188.

- Schofield, R. K. 1949. Effect of pH on the electric charge carried by clay particles. *J. Soil Sci.* 1:1-8.
- Schofield, R. K. and Sampson, H. R. 1953. The deflocculation of kaolinite suspensions and the accompanying change-over from positive to negative chloride adsorption. *Clay Minerals Bull.* 2:45-51.
- Setzer, J. 1949. Os solos do estado de São Paulo. IBGE. Cons. Nac. de Geogr. Rio de Janeiro. 387 p.
- Sherman, G. D.; Matsusaka, Y.; Ikawa, H. and Wehara, G. 1964. The role of amorphous fraction in the properties of tropical soils. *Agrochimica* 8:146-161.
- Summer, M. E. and Reeve, N. G. 1966. The effect of iron oxide impurities on the positive and negative adsorption of chloride by Kaolinites. *J. Soil Sci. Vol:* 17:274-279.
- Taylor, A. W. and Gurney, E. L. 1965. Precipitation of phosphate by iron oxide and aluminum hydroxide from solution containing calcium and potassium. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 29:18-22.
- Van Olphen, H. 1963. An introduction to clay colloid chemistry. Interscience Publishers, New York, 302 p.
- Velloso, A. C. X. 1969. Phosphate solubility in andosols and oxisols. A Thesis. University of California, Riverside.
- Vettori, L. e Pierantoni, H. 1968. Análise granulométrica. Novo método fração argila. Equipe de Pedologia e Fertilidade do solo. Boletim Técnico nº 3.
- Weiser, H. B. 1949. *Colloid Chemistry* 2nd. ed. John Wiley and Son. New York. 444p.
- Whittig, L. D. 1965. X-ray diffraction techniques for mineral identification and mineral composition, p. In: Black, C. A. (ed.). *Methods of soil analysis. Part I. Agronomy Monograph nº 9.* American Society of Agronomy, Publisher. p. 671-696.
- Wild, A. 1950. The retention of phosphate by soil. A review. *J. Soil. Sci.* 1:221-238.
- Willians, E. G.; Scott, N. M. and McDonald, M. J. 1958. Soil properties and phosphate sorption. *J. Sci. Fd. Agric.* 9:551-9.
- Woodruff, J. R. and Kamprath, E. J. 1965. Phosphorus adsorption maximum as measured by the Langmuir isotherm and its relationship to phosphorus availability. *Soil Sci. Soc. Amer.* 29:148-150.