

# **ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM ALGUNS SOLOS LATOSSÓLICOS: RELAÇÃO ENTRE MINERALOGIA E EFEITO DA CALAGEM<sup>1</sup>**

João Carlos Ker<sup>2</sup>

Maurício Paulo Ferreira Fontes<sup>2</sup>

Antonio Raimundo de Souza<sup>3</sup>

Mauro Resende<sup>2</sup>

## **1. INTRODUÇÃO**

O fenômeno da adsorção de fósforo em solo, apesar de conhecido há mais de um século e de ser um dos temas mais estudados no campo da ciência do solo, ainda mostra vários desdobramentos a serem esclarecidos, o que sugere a necessidade de novos estudos (1, 7). Isso é particularmente válido para o Brasil, em função do grande domínio dos Latossolos (4), solos estes reconhecidamente grandes "fixadores" de fósforo.

Não obstante o reconhecimento destes solos como "fixadores" de fósforo, este comportamento é bastante diferenciado e influenciado pela composição mineralógica da fração argila dos latossolos (6, 7, 8, 9, 16, 20).

Embora seja relativamente grande a quantidade de trabalhos na literatura correlacionando mineralogia com adsorção de fósforo, muitas dúvidas ainda persistem quanto à natureza específica deste ou daquele mineral em adsorver fósforo. É conhecida, entretanto, a preponderância dos óxidos de ferro nos fenômenos de adsorção de fósforo pelo solo, ainda que com divergência na literatura a respeito de qual óxido é mais eficiente

---

<sup>1</sup> Aceito para publicação em 08.08.1995.

<sup>2</sup> Departamento de Solos da UFV. 36571-000 Viçosa (MG).

<sup>3</sup> IPA-E.E. de Serra Talhada (PE). 56900-000 Serra Talhada.

na adsorção.

Desse modo, solos mais amarelados, portanto mais goethíticos, têm sido mencionados como maiores "fixadores" de fósforo que aqueles mais vermelhos ou hematíticos (1, 2, 6, 15). Essa tendência, entretanto, não foi constatada por outros autores. REZENDE (16), por exemplo, não encontrou diferenças significativas entre goethita e hematita na adsorção de P. Os dados de adsorção de fosfato obtidos por FONTES (8) para solos do Triângulo Mineiro também não confirmam esta generalização, mesmo para solos goethíticos com alta substituição por alumínio. GUALBERTO *et al.* (17) com o seu tamanho ou grau de cristalinidade desempenha papel de destaque nos processos de adsorção de P, não descartando, aí, a participação de argilominerais (caulinita, haloisita) de menor tamanho (15, 16, 18), ou ainda gibbsita, quando em quantidades expressivas (13).

Uma tabulação de dados de capacidade máxima de adsorção de fosfato, em função da mineralogia dos solos (18), mostra a seguinte seqüência decrescente de adsorção: hematita > goethita > gibbsita > caulinita. Pela variação de valores da superfície específica encontrados na literatura para esses minerais, verifica-se ampla variação de cada espécie na capacidade máxima de adsorção de P, e as correlações, nem sempre significativas entre superfície versus adsorção (7), evidenciam a complexidade do fato e justificam novas investigações.

Foi objetivo deste trabalho avaliar a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAF) em amostras de três Latossolos e uma Terra Bruna Latossólica de diferentes características químicas e mineralógicas, com e sem calagem, visando avaliar também o efeito desta prática na CMAF.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Materiais de horizontes subsuperficiais previamente selecionados de três latossolos e uma Terra Bruna Estruturada Latossólica, provenientes de diferentes regiões do País e com diferentes características químicas e físicas, foram utilizados neste trabalho (Quadro 1).

Após secagem, destorroamento e passagem do material em peneira de malha de 2 mm de diâmetro, procedeu-se à calagem em parte da TFSA obtida. As quantidades de calcário utilizado foram calculadas de acordo com a COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS (5), com tempo de contato solo-calcário de 30 dias. Em

seguida, determinou-se a capacidade máxima de adsorção de fósforo (14) em todas as amostras. Para tanto, 2,5 g de TFSA foram colocados em contato com 25 ml de solução  $\text{CaCl}_2$  0,01M contendo 0, 10, 20, 40, 60, 80, 110, 140, 170 e 200  $\mu\text{g/l}$  de P e agitados em agitador horizontal por 24 horas. A seguir, procedeu-se à centrifugação, filtragem e determinação colorimétrica do P da solução de equilíbrio, segundo BRAGA e DEFELIPO (3). A CMAF foi obtida pela relação linear da isoterma de Langmuir, plotando  $c/q = f(c)$ , em que  $c$  é a concentração de P na solução de equilíbrio (mg/ml) e  $q$  o fósforo adsorvido (mg/g de solo). Foram considerados na determinação da CMAF os pontos de 0 a 170  $\mu\text{g/l}$  de P.

A caracterização mineralógica foi feita na fração argila do material, sendo a mesma obtida por sifonagem após dispersão com NaOH 0,5N e submetida à irradiação de raios X no intervalo de 4 a 40 graus  $2\theta$ , utilizando radiação Cu- $K\alpha$  com filtro de Ni. A quantificação da caulinita, gibbsita e goethita foi realizada por meio da análise térmica diferencial (ATD), após tratamento com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), conforme MEHRA e JACKSON (12) com a técnica de alocação (17), a partir dos dados do ataque sulfúrico (21).

Alguns resultados químicos e físicos dos solos estudados são apresentados no Quadro 1.

QUADRO 1- Classificação, procedência e algumas características físicas e químicas de amostras de subhorizontes B dos solos estudados

Solo	Procedência	Argila	$\text{Al}^{+++}$	pH $\text{H}_2\text{O}$	
		- % -	$\text{cmol}(\frac{1}{3}\text{Al}^{3+})/\text{kg}$	sc	cc
LV	AM	61	0,9	4,4	5,7
LV	MG	58	0,2	5,2	6,0
TBL	SC	60	3,9	4,7	6,3
LB	SC	80	2,3	4,5	6,1

sc = sem calagem; e cc = com calagem.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Mineralogia

A composição mineralógica dos solos estudados é apresentada no Quadro 2.

QUADRO 2 - Resultados do ataque sulfúrico e mineralogia da fração argila em materiais de horizontes B dos solos estudados

Solos	Ataque Sulfúrico			Mineralogia 1/			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ct	Gb	Gt	VHE
LV-AM	208	207	225	540	0	460	0
LV-MG	183	320	179	430	220	340	0
TBL	359	321	139	490	30	230	250
LB	240	219	207	590	0	280	130

g/kg

1/ - Ct = Caulinita; Gb = Gibbsita; Gt = Goethita; e VHE = Vermiculita com hidróxi entre camadas.

A análise do Latossolo Vermelho-Amarelo, da Amazônia (LV-AM), revelou mineralogia essencialmente caulinítico-goethítica. A análise do Latossolo Vermelho-Amarelo, UNA, do Planalto Central de Minas Gerais (LV-MG), apresentou diferenciação mineralógica com a presença marcante da gibbsita, além da presença da caulinita e goethita. Os dois últimos solos, Terra Bruna Estruturada Latossólica (TBL) e Latossolo Bruno (LB), ambos de Santa Catarina, são constituídos de caulinita e goethita em quantidades apreciáveis, mas uma distinção clara pela presença da vermiculita com hidroxí-entrecamadas (VHE) com 25 e 13%, respectivamente.

### 3.2. Capacidade Máxima de Adsorção de Fosfato (CMAF)

Os solos são de comportamento diferente em termos de retenção de fósforo. Levando-se em consideração a adsorção de fósforo pela TFSA, observa-se que dois grupos distintos podem ser considerados: o primeiro, representado pelo LV-AM, em que se verificou o menor valor de CMAF (1,35 mg/g solo), e o segundo, representado pelos solos LV-MG (1,72 mg/g solo), TBL (1,68 mg/g solo) e LB (1,74 mg/g solo), que têm capacidade máxima de adsorção de fosfato muito similar (Quadro 3).

**QUADRO 3 - Resultados de capacidade máxima de adsorção de fosfatos (CMAF) para os solos e corrigidos para fração argila e de energia de adsorção de fosfatos (EAF) em materiais de horizontes B dos solos estudados**

Solos	CMAF				EAF	
	Solo		Argila		sc	cc
	sc	cc	sc	cc		
	mg/g				kg/mg	
LV-AM	1,35	1,32	2,21	2,16	1,80	7,41
LV-MG	1,72	1,71	2,97	2,95	27,28	29,47
TBL	1,68	1,63	2,80	2,72	3,97	9,73
LB	1,74	1,64	2,18	2,05	3,83	3,91

sc = sem calagem; e cc = com calagem.

Em se tratando de solos com teores diferentes de argila e partindo-se do princípio de que a adsorção se dá, principalmente, na fração argila, uma correção dos valores fez-se necessária. Assim, corrigindo-se a capacidade máxima de adsorção para os teores relativos de argila, em cada

solo, ainda se observa a divisão dos solos em dois grupos distintos. Entretanto, o primeiro, em que se verifica a menor adsorção máxima de fosfato, tem, além do solo LV-AM (2,21 mg/g argila), o solo LB (2,18 mg/g argila). No segundo, observa-se a presença de LV-MG (2,97 mg/g argila) e TBL (2,80 mg/g argila) com maiores capacidades máximas de adsorção de fosfato (Quadro 3).

A calagem das amostras de solo praticamente não alterou a capacidade máxima de adsorção de fosfato. Os resultados, apesar de consistentemente mais baixos, foram muito similares antes e após calagem (Quadro 3). Pela tendência de queda da CMAF após a calagem, ainda que não significativa, sugere que essa prática pode induzir a uma redução na eficiência dos diferentes minerais em adsorver o fósforo. Esse resultado está em consonância com o trabalho clássico de HINGSTON *et alii* (11), que mostraram que a adsorção de fosfatos em goethita decrescia com a elevação do pH, em razão do desenvolvimento de cargas negativas na superfície desse óxido e dos óxidos em geral.

A partir dos dados de capacidade máxima de adsorção de fosfatos corrigida para a quantidade de argila, antes e após a calagem (Quadro 3), dos teores de argila (Quadro 1) e dos teores dos diversos minerais que compõem a fração argila (Quadro 2), fez-se um estudo de regressão entre essas variáveis, cujos resultados são apresentados no Quadro 4. Deve-se salientar que o pequeno número de solos utilizados neste estudo não é o ideal para a formulação de um modelo genérico, mas é muito importante por colocar a descoberto tendências que, de outra forma, poderiam ficar mascaradas quando se utiliza elevado número de solos em estudos de regressão ou correlação. Analisando-se as equações de regressão em que a capacidade máxima de adsorção de fosfato é variável dependente, observa que a argila e a goethita como variáveis explicativas não apresentaram significância para seus coeficientes, enquanto a caulinita teve coeficiente significativo, mas numa relação inversa. Ou seja, com o aumento da quantidade de caulinita, a adsorção de fosfato tende a decrescer. À primeira vista pode parecer paradoxal um relacionamento como esse, em que os teores de argila e de goethita não afetaram e os maiores teores de caulinita significaram menor adsorção de fósforo. Na literatura, inúmeros trabalhos já demonstraram a adsorção específica de fosfato por superfícies hidroxiladas de minerais argilosos, particularmente caulinita e óxidos de Fe e Al (10). Na realidade, esses coeficientes estão indicando que não existe uma relação de causa versus efeito direto entre quantidade de argila ou quantidade dos diversos minerais no solo e adsorção de fosfato. Eles mostram que existem outras características nesses minerais argilosos que são suficientes para alterar o relacionamento que poderia existir entre quantidade e adsorção. O que fica demonstrado, então, é a necessidade de

se desenvolverem mais trabalhos no campo da mineralogia de solos com ênfase na determinação de características como superfície específica, tamanho e forma dos cristais, superfícies mais acessíveis etc. para estabelecer o mais provável relacionamento entre os diversos minerais e a adsorção de fósforo.

**QUADRO 4 - Equações de regressão linear e,ou, quadrática entre capacidade máxima de adsorção de fosfatos para as amostras com calagem (CMAFcc) e sem calagem (CMAFsc) e teores de argila, caulinita, goethita e gibbsita em materiais de horizontes B dos solos estudados**

Amostras	Equação	R <sup>2</sup>
CMAFcc	4,45 - 0,031 <sup>ns</sup> Argila	0,525
CMAFsc	4,27 - 0,027 <sup>ns</sup> Argila	0,455
CMAFcc	5,61 - 0,061* Ct	0,936
CMAFsc	5,39 - 0,056° Ct	0,887
CMAFcc	2,91 - 0,13 <sup>ns</sup> Gt	0,094
CMAFsc	3,06 - 0,016 <sup>ns</sup> Gt	0,150
CMAFcc	2,11 + 0,231° Gb - 0,009 <sup>ns</sup> Gb <sup>2</sup>	0,968
CMAFsc	2,20 + 0,228* Gb - 0,009* Gb <sup>2</sup>	0,997

° e \* = Significativos a 10 e 5%, respectivamente.

A equação de regressão, na qual os teores de gibbsita são a variável explicativa para a adsorção máxima de fosfatos, teve seus coeficientes significativos numa relação quadrática que parece indicar maior importância relativa desse mineral na adsorção de fosfatos nos solos estudados. Também, pelo resultado, verifica-se que, além de outros fatores, a quantidade desse mineral tem um papel importante na adsorção de fósforo.

A influência do Al trocável não foi marcante na adsorção de fosfato. Tanto os solos com relativamente baixos teores desse elemento (0,6 e 2,7 cmol/kg) quanto os com altos teores (6,9 e 11,7 cmol/kg) tiveram o mesmo tipo de comportamento. A tendência de maior capacidade de adsorção de fosfatos em função da precipitação desse elemento na forma de grupamentos Al(OH)<sub>3</sub>, inicialmente amorfos, e de grande capacidade de retenção de fósforo, conforme sugerem SIMS e ELLIS (19), não foi constatada neste trabalho.

### 3.3. *Energia de Adsorção*

Os resultados de energia de adsorção foram obtidos a partir dos dados da isoterma de Langmuir e são apresentados no Quadro 3. Pode-se notar uma diferenciação bastante marcante deste parâmetro entre o solo LV-MG e os demais. Esse solo é o de maior teor de gibbsita, com isso de maior contribuição desse mineral na energia de adsorção. É interessante notar que na análise de regressão a única variável explicativa significativa e positiva para a capacidade máxima de adsorção de fosfato foi o teor de gibbsita na fração argila dos solos. Após a calagem, observa-se tendência de aumento na energia de adsorção, mostrando que essa prática pode exercer certa influência na força com que os íons fosfatos são adsorvidos pelo solo. Da mesma forma que aconteceu com a adsorção máxima de fosfato, não houve tendência de influência do teor de Al trocável na variação da energia de adsorção com a calagem.

## 4. CONCLUSÕES

Pelos resultados encontrados verifica-se a necessidade premente de intensificar os trabalhos que relacionam a adsorção de fosfatos com a mineralogia dos solos brasileiros. Os dados obtidos sugerem que, mais que a quantidade e, possivelmente, o tipo de mineral presentes, o tamanho dos cristais e a superfície específica irão determinar a maior ou menor capacidade de adsorver fósforo apresentada pelo solo.

Pela similaridade dos resultados obtidos antes e após a calagem concluiu-se que, nas condições experimentais em que foi desenvolvido o presente trabalho, a calagem não foi um fator que influenciou a capacidade máxima de adsorção desses solos.

## 5. RESUMO

Estudou-se a capacidade máxima de adsorção de fosfatos (CMAF) em materiais de horizontes B de três latossolos e uma Terra Bruna Estruturada Latossólica (TBL) de diferentes ambientes brasileiros, com e sem calagem. A mineralogia das amostras foi determinada por meio das técnicas de raios X, ATD e alocação a partir dos dados de ataque sulfúrico. Os solos LV-MG, com a mineralogia da fração argila composta por caulinita, goethita e gibbsita, e TBL, com minerais como caulinita, goethita, vermiculita com hidroxí-entrecamadas (VHE) e gibbsita, apresentaram os maiores valores de CMAF: 2,9 e 2,80 mg/g de argila, respectivamente. Os solos LV-AM, que apresentam os minerais argilosos caulinita e goethita, e LB, com caulinita, goethita e VHE como principais

minerais na fração argila, tiveram as menores CMAF: 2,21 e 2,18 mg/g de argila, respectivamente. Pela análise de regressão tendo como variável dependente a capacidade máxima de adsorção de fosfato, observaram-se relações não significativas para quantidades de argila e goethita e relação significativa, mas inversa, com a quantidade de caulinita, todas como variáveis explicativas individualizadas.

Pelos resultados verifica-se a forte necessidade de estudar outras características da fração argila que não apenas a quantidade e o tipo de minerais presentes. Apenas a regressão entre a CMAF e o teor de gibbsita foi significativa e positiva. A calagem influenciou pouco nos valores da capacidade máxima, mas houve tendência consistente de menores valores da capacidade máxima de adsorção de fósforo com o aumento do pH. O maior valor de energia de adsorção foi encontrado para o solo com maior teor de gibbsita, e houve tendência de aumento dessa variável com a calagem, porém de magnitude variável entre os solos estudados.

## 6. SUMMARY

### (PHOSPHATE ADSORPTION IN SOME BRAZILIAN SOILS: RELATIONSHIPS WITH MINERALOGY AND EFFECT OF LIMING)

Phosphate maximum adsorption capacity ( $P_{max}$ ) was studied in B horizons of four soils from different Brazilian environments with and without liming. The samples mineralogy was determined by X-ray diffraction, DTA techniques and allocation from sulfuric acid attack data. The soil LV-MG whose mineralogy of the clay fraction was composed of kaolinite, goethite and gibbsite and the soil TBL with kaolinite, goethite, hydroxi-interlayer-vermiculite and gibbsite as clay minerals, showed the highest  $P_{max}$ : 2.97 and 2.80 mg/g of clay, respectively. The soil LV-AM with clay minerals as kaolinite and goethite and the soil LB with kaolinite, goethite and HYV showed the smallest  $P_{max}$ : 2.21 and 2.18 mg/g of clay, respectively. Regression analysis studies demonstrated that clay and goethite contents indicated no significant relationship and kaolinite content showed significant but negative relationship with phosphate maximum adsorption capacity. These results indicate the strong need for studying characteristics of the clay fraction of Oxisols other than only amount and type of minerals present. Only the regression between  $P_{max}$  and gibbsite content showed significant and positive relationship. Liming influenced very little in the adsorption capacity values but there was a consistent trend of decreasing  $P_{max}$  with the increase of the pH. The highest value for adsorption energy was found for the gibbsitic soil and

there was a tendency for the increase of this variable with liming but it was quite variable among soils.

## 7. LITERATURA CITADA

1. BAHIA FILHO, A.F.C. *Índices de disponibilidade de fósforo em Latossolos do Planalto Central com diferentes características texturais e mineralógicas*. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1982. 179p. (Tese de Doutorado).
2. BIGHAM, J.M.; GOLDEN, D.C.; BUOL, S.W.; WEED, S.B. & BOWEN, L.H. Iron oxide mineralogy of well - drained Ultisols and Oxisols: II. Influence on color, surface area, and phosphate retention. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:825-830, 1978.
3. BRAGA, J.M. & DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e plantas. *Revista Ceres*, 21:73-85, 1974.
4. CAMARGO, M.N.; JACOMINE, P.T.K.; CARVALHO, A.P. & OLMOS, J.I.L. The Brazilian Classification of Latosols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8, Rio de Janeiro, 1986. Proceedings, Rio de Janeiro, EMBRAPA, 1988. Part 1, p. 190-200.
5. COMISSÃO DE FERTILIZANTES DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais*. 4ª Aproximação. Lavras, 1989. 176p.
6. CURI, N. *Lithosequence and toposequence of Oxisols from Goiás and Minas Gerais States, Brazil*. West Lafayette, Purdue University, 1983. 158p. (Ph.D. Thesis).
7. DICK, D.D. *Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos*. Porto Alegre, UFRGS, 1986. 196p. (Tese M.S.).
8. FONTES, M.P.F. *Iron oxide mineralogy in some Brazilian Oxisols*. Raleigh, North Carolina State University, 1988. 175p. (Ph.D. Thesis).
9. GUALBERTO, V.; RESENDE, M. & CURI, N. Química e mineralogia de Latossolos com altos teores de ferro da Amazônia e Planalto Central. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 11:245-252, 1987.
10. GOLDBERG, S. & SPOSITO, G. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: a review. *Comm. in Soil Sci. Plant Anal.*, 16:801-821, 1985.
11. HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M. & QUIRK, J.D. Anion adsorption goethite and gibbsite. I. The role of the proton determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.*, 23:177-191, 1971.
12. MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAY MINERALS, 7, Washington, 1960. Anais. New York, Pergamon Press, 1960. p.317-327.
13. MESQUITA FILHO, M.V. & TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from Cerrado Region (Brazil). *Geoderma*, 58:107-123, 1993.
14. OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21:144-149, 1957.
15. PALMIERI, F. *A study of a climosequence of soils derived from volcanic rock parente material in Santa Catarina and Rio Grande do Sul States, Brazil*. West Lafayette, Purdue University, 1986. 259p. (Ph.D. Thesis).

16. RESENDE, M. *Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil*. West Lafayette, Purdue University, 1976. 237p. (Ph.D. Thesis).
17. RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A.F.C. & BRAGA, J.M. Mineralogia da argila de latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. *R. Bras. Ci. Solo*, 11:17-23, 1987.
18. RESENDE, M.; CURI, N. & SANTANA, D.P. *Pedologia e fertilidade do solo: interações e aplicações*. Brasília, Ministério da Educação, 1988. 81p.
19. SIMS, J.T. & ELLIS, B.G. Adsorption and availability of phosphorus following the application of limestone to on acid aluminous soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:888-893, 1983.
20. SYERS, J.K.; EVANS, T.D.; WILLIAMS, J.D.H. & MURDOCK, J.T. Phosphate sorption parameters of representative soils from Rio Grande do Sul, Brazil. *Soil Sci.*, 112:267-275, 1971.
21. VETTORI, L. *Métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura. 1969. 24p. (Bol. Técn. nº 7).