

ESTUDOS DE SOLOS DO TRIÂNGULO MINEIRO E DE VIÇOSA: II — ADSORÇÃO DE FOSFATOS*

Derli Prudente Santana
Waldemar Moura Filho**

1. INTRODUÇÃO

O baixo teor de fósforo disponível para as plantas é considerado um dos principais problemas que limitam a produtividade de nossos solos. Uma das causas que contribuem para esse quadro é a elevada capacidade de retenção de fosfatos que se atribui aos solos.

A retenção de fosfatos pelo solo tem sido estudada sob dois aspectos principais: adsorção e precipitação. A adsorção, fenômeno de concentração de líquidos ou gases na superfície de um sólido (9), predomina nas concentrações de fosfatos em torno de 0,1 M (17, 21, 23). Aumentando a concentração, na faixa de 1,0 M, ocorrem reações de dissolução e precipitação (5, 9, 14, 16). Embora os dois fenômenos sejam típicos para determinadas faixas de concentrações, podem ocorrer simultaneamente no solo. Isto é visualizado com partículas de adubos, onde, próximo à superfície destas, predomina o fenômeno de precipitação, enquanto, numa maior distância, o comportamento de fosfato seria controlado por reações de adsorção-dessorção (24).

Os óxidos de ferro e de alumínio desempenham papel significante na retenção de fosfato pelo solo (5, 9, 16, 30). Esses óxidos apresentam uma natureza anfotérica, isto é, para valores superiores ao valor do pH correspondente ao pH do ponto isoelettrico têm carga negativa, enquanto para valores de pH inferiores ao do ponto isoelettrico encontram-se carregados positivamente (19). Contudo, não há uma relação direta entre carga positiva e teor de sesquióxidos. Seu grau de cristalinidade e sua superfície específica são mais importantes na determinação das cargas que as quantidades presentes (29). Essa característica anfotérica reduz a relação capacidade de troca de cátions/capacidade de troca de aníons, nos solos ácidos (aqueles com pH inferiores ao pH do ponto isoelettrico dos sesquióxidos) pelo aumento da capacidade de reter aníons, sendo os fosfatos os mais estudados até hoje (13, 21, 25).

Estudos de retenção de fosfatos em alguns solos mostram correlação linear altamente significativa para a relação fosfato retido/teor de óxidos de ferro (25). Ou-

* Trabalho baseado na tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, pelo primeiro autor, como parte das exigências para obtenção do grau «Magister Scientiae» em Fitotecnia.

Recebido para publicação em 22-10-1974.

** Respectivamente, Bolsista do CNPq e Professor Titular da Universidade Federal de Viçosa.

etros trabalhos evidenciam o papel relevante dos óxidos de ferro na retenção de fosfatos pelo solo (9, 16, 18). Por outro lado, postula-se que os óxidos de alumínio sejam bem mais reativos na retenção de fosfatos que os óxidos de ferro (3, 7, 13, 15). O hidróxido de alumínio parece cobrir mais eficientemente pontos de carga negativa que os óxidos de ferro (4).

As superfícies reativas de hidróxidos amorfos de alumínio e de ferro dominam o processo de adsorção de fosfatos, uma vez que a atividade desses não é limitada pelo efeito do pH do solo (11).

A retenção de fosfatos por argilas silicatadas foi evidenciada como sendo devida ao teor de alumínio das argilas e tem, provavelmente, pouco a ver com partículas de argilas intactas (4). Neste trabalho, a quantidade de fosfato retida pelas argilas foi proporcional à quantidade de óxidos de alumínio livre nas argilas, e a adsorção só ocorreu quando o alumínio estava presente. Realmente, há evidência da presença de um hidróxido parcialmente hidratado entre as lâminas das argilas em solos bem intemperizados (16). Por meio de estudos com argilas montmorilonita, ilita, caulinita, gibsite e goetita (10) mostrou-se que o mecanismo de retenção é semelhante em todas elas. Consiste numa reação química entre fosfatos e íons alumínio e férrico, e apresenta dois estádios de adsorção, um muito rápido e outro bem mais lento. O estádio mais rápido resulta da reação de íons fosfato e íons alumínio e férrico em solução, e o estádio mais lento resulta da reação com íons alumínio e férrico liberados por meio da intemperização dos minerais argilosos estudados.

OLSEN e WATANABE (23) verificaram que a adsorção de fosfatos pelo solo obedeceu à isoterma de Langmuir, e, desde então, vários pesquisadores (6, 12, 17, 21, 26, 31) observaram também essa adequação. A isoterma de Langmuir apresenta a vantagem de permitir o cálculo de uma adsorção máxima que permite correlacioná-la com determinados parâmetros do material do solo, como teores de óxidos, superfície específica, etc. (23).

a) estudar as características de adsorção de fosfatos no material dos solos selecionados no Triângulo Mineiro e em Viçosa e

b) correlacionar os valores de adsorção máxima de fósforo, determinados pelo uso da isoterma de Langmuir, com parâmetros determinados anteriormente.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A caracterização do material dos solos estudados aqui foi apresentada por SANTANA (27).

Para obter as isotermas de adsorção, amostras de 2 g de material do solo foram agitadas em agitador horizontal, durante 24 horas, com 40 ml de solução de KH_2PO_4 , com concentrações que variavam de 0 a 90 ppm. Todas as soluções foram 0,1 M em KCl . Como o pH influiu na adsorção de fosfatos pelo material do solo (1, 2, 15, 21, 28), teve-se a preocupação de manter pH das soluções o mais próximo possível do pH do material dos solos, determinado n'água na proporção de 1:1. Após 24 horas de agitação, as amostras foram centrifugadas durante 30 minutos a 2000 rpm e o fósforo presente na solução em equilíbrio foi dosado pelo método do molibdato-vanadato (22). O fósforo adsorvido foi calculado pela diferença entre as concentrações inicial e final da solução (6, 12, 20). A equação da isoterma na forma linear foi calculada estatisticamente junto com seu coeficiente de correlação.

Para explicar a diferença de comportamento do material dos solos quanto à adsorção, foram feitas correlações estatísticas do material dos solos estudados. As características usadas. (Quadro 1 e 2) foram descritas por SANTANA (27). Para proceder às análises de correlações, quando necessário, os dados foram corrigidos para teor de argila do respectivo material.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

Os valores da capacidade máxima de adsorção (Figura 1 e Quadro 3) revelam a variabilidade de comportamento do material dos solos, em relação à capacidade de adsorção de fosfatos. Os altos valores do coeficiente de correlação (Quadro 11) indicam o ajustamento da equação de Langmuir para descrever a adsorção de fosfato pelo material dos solos estudados.

A capacidade máxima de adsorção segue a seguinte ordem decrescente:

QUADRO 1 - Algumas das características do material dos solos estudados

Amostra	pH (em H ₂ O)	Argila %	P-N.C.++ (ppm)
LEdm	4,6	25	0,7
LEem	5,4	30	0,2
LEd	5,6	62	-
LRd	5,8	55	0,5
LVd 1	5,0	64	0,2
PEL _{+/}	6,1	61	2,0
LVd 2 _{+/}	4,5	60	2,0
PVC _{+/}	4,8	82	2,0

+/ Solos de Viçosa; os demais são do Triângulo Mineiro.

++ Fósforo extraído pelo método de Norte Carolina.

LVd1 > Lrd > LED > PVC > LVd2 > PEL > Leem > LEdm. Estes resultados permitem reunir os solos em três grupos: solos argilosos, com maior capacidade de adsorção, estudados no Triângulo Mineiro; solos argilosos, estudados em Viçosa, com valores intermediários; solo de textura média, com menor adsorção, estudados no Triângulo Mineiro.

Encontrou-se correlação significativa entre textura e adsorção máxima de fósforo (Quadro 4). O material dos solos de textura média, LEdm e LEem, apresentou menores valores de adsorção que o dos solos de textura argilosa. SA *et alii* (26) e LEAL (17) verificaram tal ocorrência no material dos solos estudados por eles. Uma possível explicação, já que basicamente estes solos têm a mesma mineralogia, seria que, em razão do menor teor de argila, o material dos solos de textura média apresenta-se menos subdividido e, consequentemente, com menor superfície para a adsorção.

A adsorção máxima de fósforo correlacionou-se significativamente com a superfície específica (Quadro 4). OLSEN e WATANABE (23) encontraram também tal correlação, confirmando o relevante papel desempenhado pela superfície específica na adsorção, como teoricamente era de esperar, uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície.

Correlação significativa foi observada também entre material amorfos e adsorção máxima de fósforo, no material dos solos estudados em Viçosa (Quadro 4). A adsorção é mais um fenômeno de superfície e, como a contribuição desse material para a superfície específica do material dos solos estudados em Viçosa é de grande expressão (27), depreende-se seu comportamento. O material amorfos tem sido registrado como um dos mais efetivos na adsorção de fósforo (3, 11). HSU (11) afirma que os óxidos amorfos de alumínio e de ferro são os fatores reais que influem na concentração de fósforo na solução do solo. Contudo, para o material dos solos estudados no Triângulo Mineiro, não se encontrou correlação significativa entre quantidade de material amorfos e adsorção máxima de fósforo. Diante disso, conclui-se que a quantidade desses constituintes não é o fator real que contribui na adsorção máxima de fósforo.

Não se encontrou correlação significativa entre teores de óxidos de ferro livre e adsorção máxima de fósforo (Quadro 4). No material dos solos estudados no Triângulo Mineiro estes óxidos participam ativamente na variação da superfície específica (27), porém não foram correlacionados com a adsorção máxima de fósforo, apesar de a superfície específica com eles correlacionar-se. Uma explicação seria que os óxidos de ferro estariam presentes como partículas individualizadas finamente subdivididas, com alta superfície específica (8) e elevado grau de cristalinidade.

QUADRO 2 - Características mineralógicas da fração argila (diâmetro inferior a 0,002 mm) do material dos solos estudados

Amostra	Caulinita %	Fe ₂ O ₃ %	Gibbsita %	Amorfo %	Ki do mat. Amorfo	Sup. Especif. m ² /g	CTC eqmg/100g
LEdm	45	5,7	6	17	3,45	99,4	6,1
LEem	46	5,6	5	16	4,35	93,5	5,3
LEd	42	7,0	19	9	1,44	79,7	4,0
LRd	14	16,0	32	8	0,65	86,4	4,3
LVd 1	30	6,0	25	8	0,26	89,2	4,1
PEL+/-	66	6,3	X++/	14	3,06	101,6	7,0
LVd 2+/-	76	6,7	X	15	2,79	105,1	6,8
PVC+/-	58	5,3	X	16	2,77	107,3	6,9

+/ Solos de Viçosa, os demais são do Triângulo Mineiro

++/ Traços (abaixo de 5%).

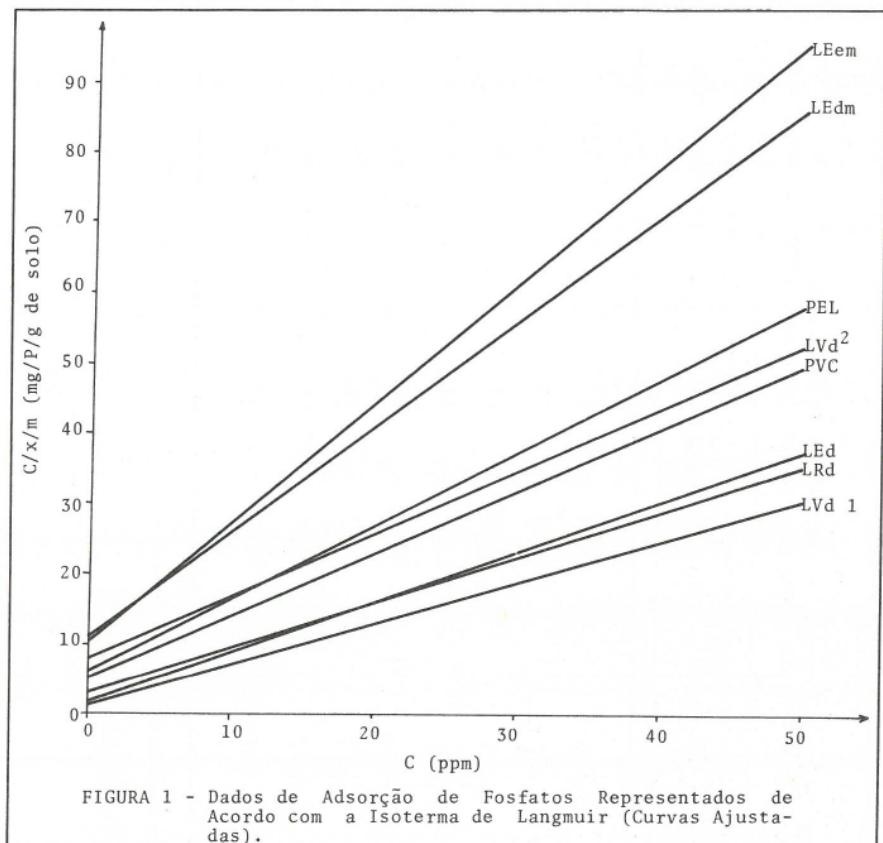


FIGURA 1 - Dados de Adsorção de Fosfatos Representados de Acordo com a Isoterma de Langmuir (Curvas Ajustadas).

dade (20), o que os torna menos eficientes na adsorção. Por outro lado, a correlação significativa encontrada entre gibsite e adsorção máxima de fósforo, nos solos estudados no Triângulo Mineiro (Quadro 4), assim como verificado por outros pesquisadores (17, 21), salienta o papel dos óxidos de alumínio. Acredita-se que haja esta correlação significativa, porque, associados à presença de gibsite, sempre encontramos óxidos amorfos de alumínio (17), reputados como os principais responsáveis pela adsorção de fosfatos (3, 11). Isso explica a correlação significativa negativa entre K_i do material amorfo e adsorção máxima de fósforo nos solos estudados no Triângulo Mineiro (Quadro 4).

O alto valor encontrado para a correlação entre textura e adsorção máxima de fósforo (Quadro 4) sugere a idéia de usá-la como indicador de características e de comportamento para estes solos, justificando sua inclusão como um dos critérios na formulação de recomendações de uso de fertilizantes.

4. RESUMO E CONCLUSÕES

O estudo da adsorção de fosfato no material dos solos selecionados no Triângulo Mineiro e em Viçosa e a correlação da adsorção de fósforo, determinada pelo uso da isoterma de Langmuir, com características e propriedades dos solos estudados permitem concluir:

- há uma correlação significativa entre teor de argila e adsorção máxima de fósforo;
- o material amorfo correlacionou-se significativamente com a adsorção má-

QUADRO 3 - Capacidade máxima de adsorção e energia de retenção de fósforo do material dos solos estudados

Amostra	Ads. Máx. (mg P/g de solo)	Energ. de Ret. (k)	Equação Ajustada (y)	Coef. de Correl. (r)
LEdm	0,604	0,160	1,66x + 10,32	0,991++
LEem	0,619	0,187	1,61x + 8,64	0,965++
LEd	1,570	0,206	0,64x + 3,10	0,989++
LRd	1,617	0,213	0,62x + 2,93	0,976++
Lvd 1	1,830	0,243	0,55x + 2,24	0,991++
PEL+/-	1,015	0,158	0,92x + 6,24	0,978++
Lvd 2+/-	1,044	0,172	0,96x + 5,56	0,992++
PVC+/-	1,293	0,061	0,77x + 12,63	0,980++

+/ Solos de Viçosa, os demais são do Triângulo Mineiro.

++/ Significativo, ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 4 - Correlações entre adsorção máxima de fósforo e características do material dos solos estudados

Função f (x)	Solos a/ (y)	Equação (y)	Coef. de corre- lação (r)
Ads. máx. = f (sup. específica)	1	$0,04x - 0,46$	$0,981^{++}$
	2	$0,01x + 0,39$	$0,997^{++}$
Ads. máx. = f (argila)	1	$0,03x - 0,24$	$0,964^{++}$
	2	$0,01x + 0,29$	$0,992^{+}$
Ads. máx. = f (amorfo)	1	$0,54x - 1,34$	$0,260$
	2	$0,06x - 0,50$	$0,997^{+}$
Ads. máx. = f (gibbsita)	1	$0,07x + 0,54$	$0,936^{+}$
	2	-	-
Ads. máx. = f (Ki mat. amorfo)	1	$-0,32x + 1,90$	$-0,974^{++}$
	2	$-0,59x + 2,82$	$-0,633$
Ads. máx. = f (CTC)	1	$1,32x - 1,36$	$0,987^{++}$
	2	$0,20x - 0,30$	$0,949$

a/ 1 - Solos estudados no Triângulo Mineiro.

2 - Solos estudados em Viçosa.

+/ Significativo, ao nível de 5% de probabilidade.

+/- Significativo, ao nível de 1% de probabilidade.

- xima de fósforo nos solos estudados em Viçosa;
- c) o K_f do material amorfócorrelacionou-se significativa e inversamente com a adsorção máxima de fósforo nos solos estudados no Triângulo Mineiro;
 - d) a gibbsita correlacionou-se significativamente com a adsorção máxima de fósforo nos solos estudados no Triângulo Mineiro;
 - e) a característica da fração argila principal responsável pela adsorção máxima de fósforo nos dois grupos de solos estudados é o material amorfócorrelacionou-se significativamente com a adsorção máxima de fósforo nos solos estudados em Viçosa;

5. SUMMARY

Phosphorus adsorption of fire soil samples from the Triângulo Mineiro and three from Viçosa, Minas Gerais, Brazil, was studied and its correlations with other characteristics investigated.

There was a significant correlation between the clay content and P adsorption. The amorphous materials content was the main clay fraction characteristic responsible for P adsorption.

In the soil materials from the Triângulo Mineiro, the Gibbsite was positively correlated with P adsorption and the silica to alumina ratio in the amorphous material gave a negative correlation with P adsorption.

The amorphous material was correlated with P adsorption in the Viçosa soil materials.

6. LITERATURA CITADA

1. BACHE, B.W. Aluminum and ion phosphate studies related to soils. 2. Reactions between phosphate and hydrous oxides. *Jour. Soil Sci.*, 15: 110-116. 1964.
2. BLACK, C.A. Phosphate fixation by Kaolinite and other clays as affected by pH, phosphate concentration, and time of contact. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 7: 123-133. 1942.
3. BROMFIELD, S.M. Relative contribution of iron and aluminum in phosphate sorption by acid soils. *Nature*, 201: 321-322. 1964.
4. COLEMAN, R. Phosphorus fixation by the coarse and fine clay fractions of kaolinitic and montmorillonitic clays. *Soil Sci.*, 58(1):71-77. 1944.
5. DEAN, L.A. The fixation of soil phosphorus. *Advances in Agronomy*, 1: 390-411. 1949.
6. FASSBENDER, H.W. La adsorción de fosfatos en suelos fuertemente ácidos y su evaluación usando la isoterma de Langmuir. *Fitotecnia Latinoamericana*, 3 (1/2): 203-216. 1966.
7. FRANKLIN, W.T. & REISENAUER, H.M. Chemical characteristics of soil related to phosphorus fixation and availability. *Soil Sci.*, 90 (3):192-200. 1960.
8. GREENLAND, D.J., OADES, J.M. & SHEWIN, T.W. Electronmicroscope observations of iron oxides in some red soils. *Jour. Soil Sci.*, 19(1):123-126. 1968.
9. HEMWALL, J.B. The fixation of phosphorus by soils. *Advances in Agronomy*, 9: 95-112. 1957.
10. HASEMAN, J.F., BROWN, E.H. & WHITT, C.D. Some reactions of phosphate with clays and hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil Sci.*, 70 (4):257-271. 1950.
11. HSU, Pa Ho. Fixation of phosphate by aluminum and iron in acidic soils. *Soil Sci.*, 99 (6):398-402. 1965.

12. KAFKAFI, U., POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. Desorption of phosphate from kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31 (3):348-353. 1967.
13. KANWAR, J.S. Phosphate retention in some Australian soils. *Soil Sci.*, 82 (1): 43-50. 1956.
14. KITTRICK, J.A. & JACKSON, M.L. Electron microscope observations of the reactions of phosphate with minerals leading to a unified theory of phosphate fixation in soils. *Jour. Soil Sci.*, 7 (1):81-89. 1956.
15. KLAGES, M.G. & WHITE, J.L. A chlorite-like mineral in Indiana soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21 (1):16-20. 1957.
16. LARSEN, S. Soil phosphorus. *Advances in Agronomy*, 19:151-209. 1967.
17. LEAL, J.R. *Adsorção de fosfato em latossolos sob cerrado*. Rio de Janeiro, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 1971. 96 p. (Tese M.S.).
18. LOW, P.F. & BLACK, C.A. Reactions of phosphate with kaolinite. *Soil Sci.*, 70 (4):273-290. 1950.
19. MACEDO, J.M.B. & FRANCO, E.P.C. Nota acerca do comportamento dos óxidos de ferro e de alumínio nos solos. *Garcia de Orta*, 6 (1):175-180. 1958.
20. MOURA FILHO, W., BUOL, S.W. & KAMPRATH, E.J. Studies of a Latossolo Roxo (Eutrastox) in Brazil: Phosphate reactions. *Experientiae*, 13(7):235-247. 1972.
21. MULJADI, D., POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. Part I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. *Jour. Soil Sci.*, 17 (2):212-229. 1966.
22. OLSEN, S.R. & DEAN, L.A. Phosphorus. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1965. p. 1035-1049 (Agronomy series n.º 9).
23. OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21 (2):144-149. 1957.
24. PRATT, P.F. *Química do solo; — Curso intensivo*. (s.e.) Convênio MA/OPES, USAID/BRASIL. 1966. 88 p.
25. RAMULU, U.S., PRATT, P.F. & PAGE, A.L. Phosphorus fixation by soils in relation to extractable iron oxides and mineralogical composition. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31 (2):193-196. 1967.
26. SA Jr., J.P.M., GOMES, I. F. & VASCONCELOS, A.L. Retenção de fósforo em solos da Zona da Mata de Pernambuco. *Pesq. Agrop. Bras.*, 3: 183-188. 1968.
27. SANTANA, D.P. *Estudo de Solos do Triângulo Mineiro e de Viçosa: I. Mineralogia; II. Adsorção de fosfatos*. Viçosa, U.F.V. Imprensa Universitária: 1973. 56 p. (Tese M.S.).
28. SAUNDERS, W.H.M. Phosphate retention and pH. *New Zealand Jour. of Agric. Res.*, 2 (4): 659-663. 1959.
29. SUMMER, M.E. & DAVITZ, J.C. Positive and negative charges in some Natal soils. *Jour. Agric. Sci.*, 8: 1045-1050. 1965.
30. WILD, A. The retention of phosphate by soil. A review. *Jour. Soil Sci.*, 1 (2): 221-238. 1950.
31. WOODRUFF, J.R. & KAMPRATH, E.J. Phosphorus adsorption maximum as

measured by the Langmuir isotherm and in relationships to phosphorus availability. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29 (1):148-150. 1965.