

ADSORÇÃO DE FOSFATO EM LATOSSOLOS SOB VEGETAÇÃO DE CERRADO¹

JAIR ROCHA LEAL² e ARY CARLOS X. VELLOSO³

SINOPSE.- A equação de Langmuir foi usada para o estudo das características de adsorção de fosfato de nove latossolos coletados em cerrados do Estado de São Paulo e Goiás, incluindo o Distrito Federal.

Os solos foram equilibrados com soluções de KH_2PO_4 (25°C, pH = 5) de concentrações variando de 1×10^{-3} a $8 \times 10^{-3}\text{M}$, determinando-se o fosfato adsorvido pela diferença entre as concentrações inicial e final.

Os valores de adsorção máxima, calculados a partir da isoterma de Langmuir, foram correlacionados com as características químicas e granulométricas dos solos. Correlações lineares altamente significativas foram obtidas com os teores de óxidos amorfos de alumínio ($r = 0,867$) e com as percentagens de argila ($r = 0,922$). Entretanto, não foram obtidas correlações com os teores de óxidos amorfos de ferro e com os teores de alumínio trocável.

INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas na limitação da produtividade dos solos sob vegetação de cerrado, em particular os latossolos, é o baixo teor de fósforo disponível às plantas. Esta situação é 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 vegetação de 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^{-6}M de fosfato, e a reação dominante dos componentes do solo com o fosfato em baixas concentrações ($< 10^{-3}\text{M}$) é uma reação de adsorção (Muljadi *et al.* 1966), resolvemos estudar o fenômeno da interação dos latossolos sob vegetação de cerrado com o fosfato em soluções diluídas. O fenômeno é, pois, essencialmente de adsorção.

Nossos objetivos foram: a) estudar as características de adsorção de fosfato de alguns latossolos sob vegetação de 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 vegetação de cerrado com a de solos de outras regiões.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos

Os solos empregados neste estudo foram nove latossolos coletados nos Estados de São Paulo e Goiás, incluindo o Distrito Federal, todos sob vegetação de cerrado. São

¹ Aceito para publicação em 26 jan. 1972.

Parte da tese apresentada pelo primeiro autor para obtenção do grau de M. Sc. na Escola de Pós-Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ).

² Professor Assistente do Departamento de Solos da UFRRJ, Km 47, Campo Grande, GB, ZC-26.

³ Professor Assistente do Departamento de Química da UFRRJ.

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 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 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 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 20 GO (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 23 GO (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 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 Ex-

perimental de Brasília. Corresponde ao perfil 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 4 estudado por Braun (1962).

Descrição detalhada dos perfis típicos 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.

QUADRO 1. Características químicas dos solos

Solos	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	2,40	0,00
6	0,13	0,07	0,20	1,01	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

Solos	Composição granulométrica (%) (dispersão com NaOH)				Argila natural (%)	Componentes cristalinos predominantes da fração argila
	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.

Isoterma de adsorção

Diversas porções de 1 g de solo foram agitadas durante 48 horas com 50 ml de solução de KH_2PO_4 , com concentrações variando de 1×10^{-4} a 1×10^{-5} M. Todas as soluções eram 0,02M em KCl, para manter a mesma força iônica e as partículas floculadas. 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 0,05 M ou HCl 0,05M. A temperatura ambiente foi mantida em $25 \pm 1^\circ\text{C}$. 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 et al. 1967, Velloso 1969). Adotou-se o período de agi-

tação 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).

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfatos desses solos, empregou-se a equação de Langmuir (Olsen & Watanabe 1957).

Na dosagem do fosfato aplicou-se o método colorimétrico do molibdato de amônio reduzido pelo cloreto estanooso, em meio sulfúrico (Jackson 1958). A densidade ótica foi lida num aparelho Spectronic 20 de Bausch & Lomb.

Materiais amorfos do solo

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

O ferro foi extraído do solo residual pelo método do citrato-bicarbonato-ditionito (Jackson 1965) e a dosagem efetuada pelo método colorimétrico do tiocianato (Jackson 1958).

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

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

Solos	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
1	2,47	10,39	9,47
2	2,34	11,81	4,02
3	3,02	6,81	4,55
4	3,28	11,98	12,68
5	1,78	13,89	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

Análise mineralógica da fração argila

Vinte gramas de solo foram tratados com H₂O₂ para a remoção da matéria orgânica (Kunze 1965).

Após a dispersão da amostra pela adição de 10 ml de NaOH 1N e agitação intensa por 15 minutos, a mistura foi transferida para uma proveta de 1000 ml e o volume completado com água destilada. A suspensão, depois de homogeneizada, 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 separada e suspensa em 40 ml 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 argilas isentas de matéria orgânica e argila isenta de matéria orgânica e ferro (equivalentes a 30 mg 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 acetato 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.

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 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.

Os discos com as argilas saturadas com magnésio foram levados ao aparelho de Raios X. Utilizou-se um aparelho Phillips com registrador automático para a obtenção de gráficos. A radiação empregada foi a do CuK α (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 $n\lambda = 2d \text{ sen}\theta$. Os valores de d foram comparados com dados de Brindley (1951) e Amer. Soc. for Testing Materials (1958).

Caracterização química e granulométrica dos solos

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

Para a obtenção do potássio trocável, deixaram-se 10 g de solo em contacto com 100 ml de solução 0,05 N de HCl durante 12 horas, determinando-se na solução do potássio por fotometria de chama.

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

O fósforo assimilável foi extraído com o extrator de North Carolina e o fosfato determinado pelo método colorimétrico do molibdato de amônio.

O método de Walkley-Black, descrito por Jackson (1958), foi usado para a determinação da matéria orgânica.

O método de sedimentação conjugado com o hidrômetro de Bouyoucos (Vettori & Pierantoni 1968) foi empregado para a análise mecânica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Fig. 1 e 2 apresentam as isotermas de adsorção de fosfato pelos solos. Vários gráficos foram necessários devido às diferentes capacidades de adsorção.

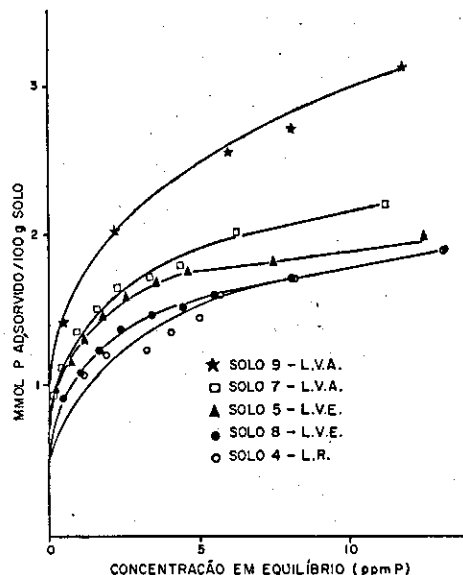


FIG. 1. Isotermas de adsorção de fosfato dos solos (pH 5; 25°C).

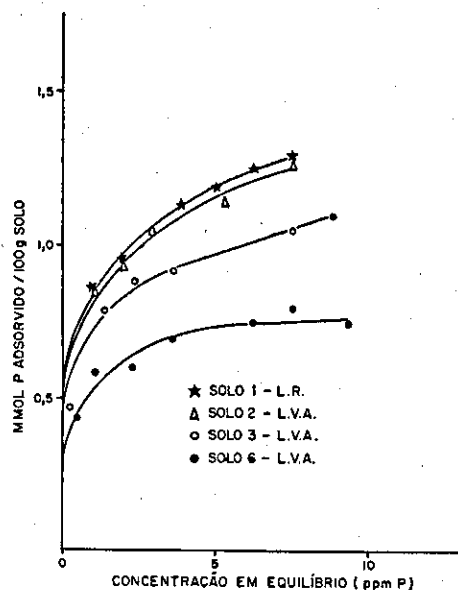


FIG. 2. Isotermas de adsorção de fosfato dos solos (pH 5; 25°C).

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 (Quadros 1 e 2).

As isotermas de adsorção de fosfato obtidas podem, através de exame cuidadoso, ser divididas nas três regiões de adsorção de 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 de aproximadamente $1 \times 10^{-4}M$. A região III, parte onde a isoterma se torna linear, ocorre a uma concentração mais elevada; em nosso caso começou em concentração de 3 a $5 \times 10^{-4}M$.

A Fig. 3 apresenta os resultados da aplicação da equação de Langmuir aos dados de adsorção de fosfato dos solos. Podemos, assim, estudar o comportamento de fosfato adsorvido por esses solos e obter parâmetros numéricos que possibilitam correlacionar a capacidade de adsorção com as características químicas, granulométricas e mineralógicas dos solos. Como fizeram outros autores (Olsen & Watanabe 1957, Rennie & McKercher 1959, Hsu 1964, Woodruff & Kamprath 1965, Fassbender 1966, Sá Jr. *et al.* 1968, 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 $\mu g P/g$ solo. Ao se trocar a isoterma, a

concentração C foi "plotada" contra $\frac{C}{x/m} \times 10^3$.

A Fig. 3 mostra uma boa adequação dos dados da 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 (1962a,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 de P, que é em nosso caso, também o limite para a linearidade da isoterma de Langmuir.

Verificada a conformidade dos dados à isoterma de Langmuir, os parâmetros b e K foram calculadas (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 interseção das retas e dos valores

de b (interseção = $-\frac{1}{kb}$). 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. 3) 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.

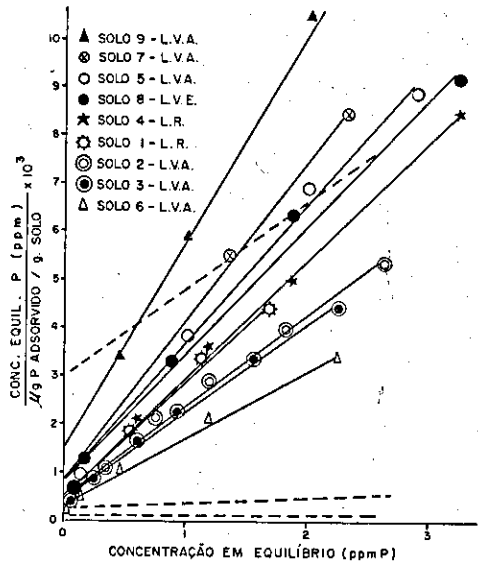


FIG. 3. Aplicação da equação de Langmuir à isoterma de adsorção de fosfato dos solos (pH 5; 25°C).

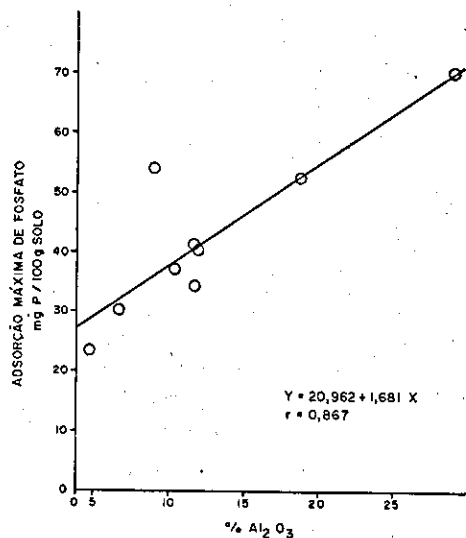


FIG. 4. Relação entre o teor de Al_2O_3 extraído com $NaOH$ 0,5N e a adsorção máxima de fosfato pelos solos.

Correlação linear altamente significativa (ao nível de 1%) foi obtida entre a adsorção máxima de fosfato e os teores de óxidos amorfos de alumínio (Fig. 4). Em contraste, não se obteve qualquer correlação com os teores de óxidos amorfos de ferro.

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) 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 Franklin 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 & Scarseth 1942, modificado por Bromfield & Willians 1963). Este método, que utiliza o meio redutor desenvolvido durante a decomposição microbiológica 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 de alterações nas condições de incubação, combinadas com extração química, Bromfield (1964) pôde 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/100 g de solo, em consequência da remoção de mais de 20 mmol de óxido de ferro era, em parte, talvez a metade, devido aos 2 mmols de óxido de alumínio removidos simultaneamente com o ferro.

Diante das conclusões de Bromfield (1964), 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-

-iam levantar outros argumentos em face das diferentes correlações obtidas por aqueles autores. O esclarecimento final ficaria prejudicado porque Ramulu *et al.* (1967) não estudaram o alumínio extraído pelos métodos utilizados e não discutiram as conclusões de Bromfield (1964).

Os resultados nos latossolos sob vegetação de cerrado, aqui apresentados, estão em inteiro acordo com Bromfield (1964). 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 Fig. 5 e 6 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 de 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 etileno-glicol. Igualmente, Sá Jr. *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 Mc Kercher (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.

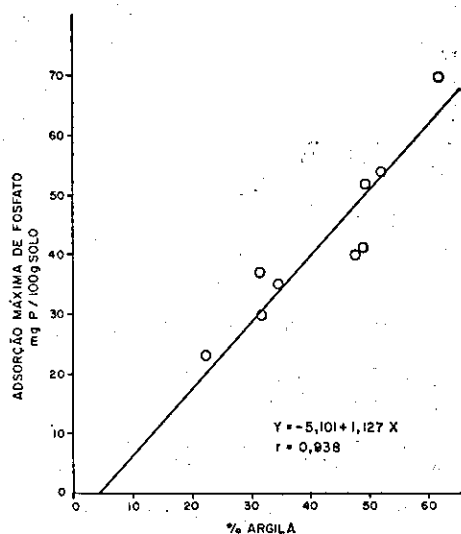


FIG. 5. Relação entre o teor de argila e a adsorção máxima de fosfato pelos solos.

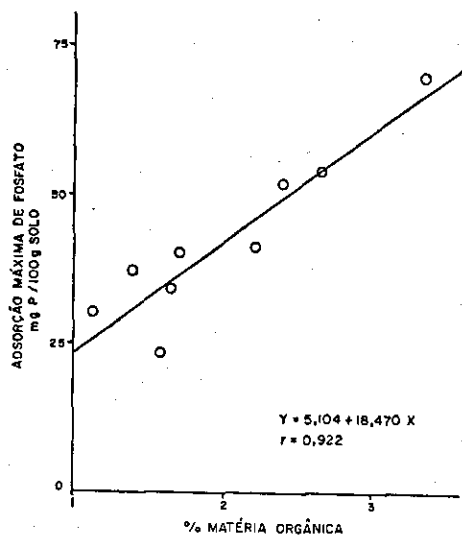


FIG. 6. Relação entre o teor de matéria orgânica e a adsorção máxima de fosfato pelos solos.

A adsorção de fosfato nos latossolos estudados não apresentou qualquer correlação com o teor de alumínio trocável. 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 de 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 de 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 existem 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/100 g, à exceção do solo 6) e, concomitantemente, às quan-

tidades elevadas de óxidos de alumínio. Deve-se acrescentar que, nas condições do experimento, o Al^{+++} trocável pode não ter sofrido hidrólise, condição essencial, segundo Coleman e Thomas (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 gibsita como componente cristalino em destaque na fração argila. Essa correlação pode ser facilmente entendida porque os solos em que predomina a gibsita são também os que apresentam os maiores teores de óxidos amorfos de alumínio. Nestes solos, tanto a gibsita com 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 gibsita 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 sobressairam.

Quando comparamos a adsorção máxima de fosfato dos latossolos sob vegetação de 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 vegetação de cerrado com as maiores capacidades de adsorção equivalem aos solos colombianos com menores capacidades de adsorção. Entretanto, em relação aos solos dos Estados Unidos estudados por Olsen e Watanabe (1957), os latossolos sob vegetação de cerrado adsorvem muito mais fosfato. De maneira geral, também, apresentam maior capacidade de adsorção em relação aos solos de Pernambuco estudados por Sá Jr. *et al.* (1968). Nossos resultados equivalem, em sua maioria, aos obtidos por Woodruff e Kamprath (1965) em solos ácidos de North Carolina, U.S.A., e aos obtidos por Rennie e McKercher

QUADRO 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

Solos	Interseção	Coefficiente angular	Adsorção máxima (mg P/100g solo)	Constantes de energia (K)
1. Latossolo Roxo, fase cerrado	0,766	2,725	37	3,56
2. Latossolo Vermelho—Amarelo, fase arenosa	0,743	2,937	34	3,96
3. Latossolo Vermelho—Amarelo, fase arenosa	0,796	3,342	30	4,20
4. Latossolo Roxo, fase cerrado	0,472	2,489	40	5,27
5. Latossolo Vermelho—Escuro, fase cerrado	0,505	1,909	52	3,78
6. Latossolo Vermelho—Amarelo, distrófico, textura média fase cerrado	1,474	4,314	23	2,82
7. Latossolo Vermelho—Amarelo, distrófico, textura argilosa, fase cerrado	0,413	1,843	54	4,46
8. Latossolo Vermelho—Escuro, distrófico, fase cerrado	0,473	2,431	41	5,14
9. Latossolo Vermelho—Amarelo, fase cerrado	0,291	1,419	70	4,88

(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 vegetação de 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.

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

Solo	Adsorção máxima
North Carolina, U.S.A. (Woodruff & Kamprath 1965)	
Norfolk	3,8
Hyde	45,2
Cecil	23,2
Georgeville	34,8
Watauga	54,8
Colorado, U.S.A. (Olsen & Watanabe 1957)	
Quay	11,0
Owyhee	12,7
Pierre	24,9
Canadá (Rennie & McKercher 1959)	
Elatow	14,1
Weyburn	23,5
Oxbow	27,7
Melfort	41,8
Costa Rica (Fassbender 1966)	
El Banco (aluvial)	88
Cervantes (latossolo)	166
Colorado (antossolo)	195
Colômbia (Velloso 1960)	
La Selva (subsuperf.)	715
La Libertad (subsuperf.)	64
Potrerito (subsuperf.)	196
Niquia (subsuperf.)	144
La Libertad (superficial)	62
Potrerito (superficial)	100
Niquia (superficial)	106
Pernambuco — Brasil (Sá Jr. et al. 1968)	
Ribeirão	17,1
Boa Vista	61,4
Divisa	34,8
Utinga	36,9
Cabo	17,6
Moreno	28,4
Fleixira	40,6
Muzambo	19,1
Água Preta	15,9
També	14,3
S. Vicente Ferrer	17,8
Timbaúba	15,8
Nazaré da Mata	18,0
Solos Aluviais	7,8
Bom Jardim	21,5
Igarauá	41,6

CONCLUSÕES

Estudadas as características de adsorção de fosfato, em nove latossolos sob vegetação de cerrado, correlações foram estabelecidas entre essas características e a com-

posição química e mineralógica dos solos. Os resultados obtidos permitem as observações e conclusões seguintes:

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 Experimental 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 gibsita 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 vegetação de cerrado estudados, predominam sobre os óxidos amorfos de ferro no estabelecimento das características de adsorção de fosfatos;

5) correlações lineares altamente significativas foram encontradas entre a adsorção máxima de fosfato e os teores de argila ($r = 0,938$) e os teores de 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 gibsita 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 vegetação de cerrado são valores intermediários entre aqueles encontrados na literatura; quando comparados aos solos alofânicos, os nossos valores são baixos; entretanto, são elevados em relação a dados obtidos para alguns solos alcalinos norte-americanos; foi observada correspondência entre os valores médios de adsorção dos latossolos com solos ácidos de North Carolina, U.S.A. Nos latossolos sob vegetação de cerrado, os valores mais elevados de adsorção máxima foram da ordem de 70, 54 e 52 mg P/100 g, para os solos 9, 7 e 5, respectivamente. A menor capacidade de adsorção, 23 mg P/100 g, foi encontrada no solo 6.

REFERÊNCIAS

- Allison, L.E. & Scarseth, G.D. 1942. A biological reduction method for removing free iron oxides from soils and colloidal clays. *J. Am. Soc. Agron.* 34:616-623.
- American Society for Testing Materials. 1958. Index to the X-ray powder data file. ASTM, Philadelphia.
- Barrow, N.J. 1970. Comparison of adsorption of molybdate, sulfate and phosphate by soils. *Soil Sci.* 109:282-288.
- Braun, R.H.G. 1962. Os solos de Brasília e suas possibilidades de aproveitamento agrícola. *Rvta bras. Geogr.* 1:43-78.
- Brindley, G.M. 1951. X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London Mineralogical Society, London.
- Bromfield, S.M. & Williams, 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, Lond.*, 201:321-322.
- Coleman, N.T., Thorup, J.T. & Jackson, W.A. 1960. Phosphate-sorption reactions that involve exchangeable aluminum. *Soil Sci.* 90:1-7.
- Coleman, N.T. & Thomas, G.W. 1964. Buffer curves of acid clays as affected by the presence of ferric iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28:187-190.
- Comissão de Solos do CNEPA 1960. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo. *Bolm* 12, Serv. Nac. Pesq. Agronômicas, Min. Agricultura, Rio de Janeiro.
- Day, P.R. 1965. Particle fractionation and particle size analysis, p. 545-566. In Black, C.A. et al. (ed.), *Methods of soil analysis*. Part I. Agronomy, Monograph n.º 9, American Society of Agronomy, Madison, Wis.
- Dean, L.A. 1949. The fixation of soil phosphorus. *Adv. Agronomy* 1:390-411.
- Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo 1969. Levantamento semidetalhado dos solos de áreas do Ministério da Agricultura no Distrito Federal. *Bolm* téc., EPPS, Min. Agricultura, Rio de Janeiro.
- Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. Mapa esquemático dos solos das regiões norte, meio norte e centro-este do Brasil. Texto explicativo. (No prelo)
- Fassbender, H.W. 1966. La adsorción de fosfatos en suelos fuertemente ácidos y su evaluación usando la isoterma de Langmuir. *Fitotec. lat-am.* 3(1,2):203-216.
- Franklin, W. T. & Reisenauer, H.M. 1960. Chemical characteristics of soil related to phosphorus fixation and availability. *Soil Sci.* 90:192-200.
- Hemwall, J.B. 1957. The fixation of phosphorus by soils. *Adv. Agronomy* 9:95-112.
- Hsu, P.H. & Rennie, D.A. 1962a. Reactions of phosphate in aluminum systems. I. Adsorption of phosphate by X-ray amorphous "aluminium hydroxide". *Canad. J. Soil Sci.* 42:197-209.
- Hsu, P.H. & Rennie, D.A. 1962b. Reactions of phosphate in aluminium systems. II. Precipitation of phosphate by exchangeable aluminium 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. Am. Proc.* 28:474-478.
- Hsu, P.H. 1965. Fixation of phosphate by aluminium and iron in acidic soils. *Soil Sci.* 99:398-402.
- Jackson, M.L. 1958. *Soil chemical analysis*. Prentice-Hall, New Jersey. 498 p.
- Jackson, M.L. 1965. Free iron hydroxide and amorphous aluminium silicates, p. 578-603. In Black, C.A. et al. (ed.), *Methods of soil analysis*. Part I. Agronomy Monograph 9, American Society of Agronomy, Madison, Wis.
- Kafkafi, U., Posner, A.M. & Quirk, J.P. 1967. Desorption of phosphate from kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31:348-353.
- Kanwar, J.S. 1956. Phosphate retention in some Australian soils. *Soil Sci.* 82:43-50.
- Kunze, G.W. 1965. Pretreatment for mineralogical analysis, p. 568-577. In Black, C.A. et al. (ed.), *Methods of soil analysis*. Part I. Agronomy Monograph n.º 9, American Society of Agronomy, Madison, Wis.
- Larsen, S. 1967. Soil phosphorus. *Adv. Agronomy* 19:151-209.
- Muljadi, D., Posner, A.M. & Quirk, J.P. 1966. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudo-boehmite. Part I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. *J. Soil Sci.* 17:212-229.
- Olsen, S.R. & Watanabe, F.S. 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 21:144-149.
- Ramulu, U.S., Pratt, P.F. & Page, A.L. 1967. Phosphorus fixation by soils in relation to extractable iron oxides and mineralogical composition. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31:193-196.
- Rennie, D.A. & Mc Kercher, -. 1959. Adsorption of phosphorus by four Saskatchewan soils. *Canad. J. Soil Sci.* 39:64-75.
- Sá Jr., J.P.M., Gomes, I.F. & Vasconcellos, A.L. 1968. Retenção de fósforo em solos da Zona da Mata de Pernambuco. *Pesq. agropec. bras.* 3:183-188.
- Velloso, A.C.X. 1969. Phosphate solubility in andosols and oxisols. A Thesis. Univ. California, Riverside.
- Vettori, L. & Pierantoni, H. 1968. Análise granulométrica. Novo método para determinar a fração argila. *Bolm* téc. 3, Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, Min. Agricultura, Rio de Janeiro.
- Whittig, L. D. 1965. X-ray diffraction techniques for mineral identification and mineral composition, p. 671-696. In Black, C. A. et al. (ed.), *Methods of soil analysis*. Part I. Agronomy Monograph n.º 9, American Society of Agronomy, Madison, Wis.
- Wild, A. 1950. The retention of phosphate by soil. A review. *J. Soil Sci.* 1:221-238.
- Williams, E.G., Scott, N.M., & McDonald, M.J. 1958. Soil properties and phosphate sorption. *J. Soil. Fd. Agric.* 9:551-559. (Citado por Bromfield 1964)
- Woodruff, J.R. & Kamprath, E.J. 1965. Phosphorus adsorption maximum as measured by the Langmuir isotherm and its relationship to phosphorus availability. *Soil Sci. Soc. Am.* 29:148-150.

ABSTRACT.- Leal, J.R.; Velloso, A.C.X. [*Phosphate adsorption in oxisols by humid brushland (savannah)*]. Adsorção de fosfato em latossolos sob vegetação de cerrado. *Pesquisa Agropecuária Brasileira, Série Agronomia* (1973) 8, 81-88 [Pt, en] Univ. Fed. Rural do Rio de Janeiro, Km 47, Rio de Janeiro, GB, ZC-26, Brazil.

Adsorption of phosphate by nine oxisols collected in cerrados (savannah) of São Paulo and Goiás, showed a close relationship with the Langmuir isotherm. Calculated maximum adsorption (25°C; pH 5) for the nine soils varied from 23 to 70 mg P per hundred grams of soil. These maxima are intermediate among values found in the literature for other countries.

The adsorption maxima were closely correlated with the amounts of amorphous aluminum oxides ($r = 0,867$), clay content ($r = 0,938$) and percentage organic matter ($r = 0,922$), respectively. Differences in exchangeable aluminium and differences in the amounts of amorphous iron oxides were not correlated with the adsorption maxima.