

ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO FÓSFORO EM SOLOS DO ESTADO DO PARANÁ

SIDIVAL LOURENÇO

ENGENHEIRO AGRÔNOMO M. S.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA

ORIENTADOR

Prof. Dr. Eurípedes Malavolta

TESE APRESENTADA À ESCOLA SUPERIOR DE
AGRICULTURA «LUIZ DE QUEIROZ», PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR.

PIRACICABA
1973

à memória de meu saudoso PAI,

e para meus filhos

CID e LÚCIO

AGRADECIMENTOS

Agradeço às seguintes pessoas e instituições:

Professor Eurípedes Malavolta, pela orientação e apoio

Professor André Martin Louis Neptune, que traçou as linhas básicas da presente investigação e a orientou em grande parte de seu desenvolvimento

Professores Eneas Salati e Carl G. Lamm

Engenheiro Agrônomo Takashi Muraoka

Senhor Osmar Ferraz de Paula

Centro de Energia Nuclear na Agricultura, ESALQ-USP, pela acolhida e facilidades oferecidas

Comissão Nacional de Energia Nuclear, pela Bolsa de Estudos concedida.

- ÍNDICE -

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
3. MATERIAL E MÉTODOS	14
3.1. Solos	14
3.2. Correção dos solos	16
3.3. Ensaio de adsorção	17
3.4. Adsorção em função do tempo	17
3.5. Ensaio de dessorção	18
3.6. Fósforo isotopicamente trocável	19
3.7. Ensaio com plantas	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1. Adsorção de fósforo	22
4.2. Adsorção em função do tempo	31
4.3. Relação entre adsorção máxima e produção de plantas	42
4.4. Relação entre adsorção máxima e fósforo isotopicamente trocável.....	44
4.5. Ensaio de dessorção	46
5. RESUMO E CONCLUSÕES	54
6. SUMMARY AND CONCLUSIONS	58
7. LITERATURA CITADA	61

1. INTRODUÇÃO

A procura do entendimento do comportamento do fósforo no solo não é recente.

MARSHALL em 1935, citado pelo mesmo MARSHALL (1964, p. 302), escrevia:

"Em vista da importância do fosfato na nutrição de plantas, era de se esperar que um conhecimento próximo ao verdadeiro do seu modo de ocorrência nos solos, tivesse sido acumulado, após 80 anos de uso generalizado de fertilizantes. Tal não acontece ... e de uma prodigiosa montanha de literatura, nós podemos colher apenas suposições cruas, uma simples pitada de fatos que apenas se aproximam do coração do problema".

A evolução do estudo do aspecto físico-químico do comportamento dos íons no solo, trouxe um melhor entendimento do status e da dinâmica dos nutrientes vegetais. Atualmente, uma série de procedimentos baseados em considerações termodinâmicas, postos em prática com as facilidades das técnicas modernas de análise instrumental, a disponibilidade de traçadores, o emprêgo de resina trocadoras de íons, entre outras coisas, permitem uma visualização mais perfeita da problemática do íon fosfato, na interfase solo - solução e no que diz respeito às relações solo-planta (JARSEN, 1967; LAMM e ANDERSEN; 1969; SUTTON e GUNARI, 1969; CHO, 1963; SOKOLOV, sem data; AMER et al. 1955).

O interesse no presente estudo, surgiu de observação que a cultura do trigo, desenvolvida em solos que acusavam alto teor de P, porque recebiam pesadas adubações fosfatadas durante anos, ainda assim respondia francamente à aplicação de pequenas doses de fosfato. Em solos virgens, pobres em fósforo, as respostas eram lineares até doses de 480 kg/ha de P_2O_5 , mas as produções, frequente -

mente, eram inferiores às obtidas em solos saturados de fósforo, com doses de 20 kg/ha de P_2O_5 . A aplicação de fertilizantes fosfatados, vem sendo prescrita em níveis elevados, com base na filosofia de a limentar o solo em primeiro lugar, e em seguida a planta. O crescimento do uso de adubos no Brasil, nos últimos anos (r LAVOLTA, 1973), fez com que a generosidade das adubações ner. ligenciasse, de certo modo, o aspecto técnico econômico.

O estudo da fixação de fósforo em nossos solos vem sendo recomendado seja com base no valor de saturação do ânion pelo solo, e que esse valor seja obtido em testes com doses crescentes de P até 600 ppm (CATE e NELSON, 1965, ANASTÁCIO, 1968). Com esses níveis, em geral, não se tem atingido a saturação, e a relação entre o fósforo aplicado e o extraído é quase sempre linear.

O presente estudo teve por objetivo determinar as características do solo envolvidas na retenção e liberação do fosfato e no seu aproveitamento pelas plantas. As hipóteses de trabalho foram que a adsorção máxima, calculada a partir da isoterma de Langmuir, fornece uma medida real da saturação do solo em fosfato; que essa adsorção está relacionada com as características do solo; que a adsorção máxima está relacionada também com a capacidade do solo de fornecer nutrientes para as plantas.

Pela própria natureza do sistema heterogêneo em que se constitui o solo, não se pode definir precisamente os límites dos fenômenos de adsorção, retenção e fixação. Por isso, muitas vezes, esses termos são usados indistintamente neste trabalho.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A fixação de fósforo pelos solos já era estudada por *CRAWLEY* em 1902, citado por *DAVIS*, (1935); *McGEORGE*, (1922); *MID - GLEY*, (1931); *McGEORGE E PPEAZFALE*, (1932); *FORD*, (1933); *HANCE*, (1933); *WEISER*, (1933) e *AYRES*, (1934), todos citados por *DAVIS*, (1935), se preocuparam com o aspecto da fixação do fósforo. *DAVIS*, (1935), parece ter sido o primeiro investigador a usar o termo sorção, que sugere o reconhecimento de um mecanismo de retenção. Em seu trabalho, *DAVIS* reconheceu a possibilidade da adsorção estar envolvida no fenômeno de retenção do ânion PO_4^{3-} , admitiu a participação dos grupos OH^- das superfícies das partículas e dos cations metálicos na sorção dos íons fosfato, e orientou sua discussão com base no equilíbrio de Donnan. Foi ainda o primeiro a adequar a sorção de fosfato aos termos da expressão de Langmuir para a adsorção de gases.

Igualmente remota é a preocupação sobre a forma e os compostos implicados na retenção do fósforo.

STOUT, (1939), observou alterações morfológicas na rede cristalina da caulinita, acusadas por difração de raios x, e causadas pela fixação de fosfato. O autor atribuiu essa fixação à troca entre os íons PO_4^{3-} e os OH^- das arestas da caulinita. *FORD*, (1933) citado por *DAVIS*, (1935), também constatou, com o auxílio de raios x, que a fixação de fosfato por goetita resultou na formação de nova estrutura cristalina.

KURTZ et al, (1946), observaram que a fixação de fosfato é um fenômeno dinâmico, cuja velocidade tende a diminuir com o tempo. A natureza dos compostos formados também tende a mudar com o tempo. Embora os processos não houvessem atingido um equilíbrio após um período de 3 anos, os autores concluem que a fixação não constitui problema do ponto de vista do aproveitamento do fósforo pelas plantas.

ELLIS E TRUOG, (1955), estudaram os **fatores** envolvidos na fixação de P pela montmorilonita, e encontraram que os óxi-dos de ferro e alumínio responderam pela maior parte de P fixado. Ob-servaram também que argilas saturadas com cálcio fixaram maiores quantidades de fósforo do que argilas saturadas com Na, K ou Mg.

BARBIER, (1956), afirma que o ferro e o alumínio livres têm papel importante na retenção do fósforo pelos solos.

CHO e CALDWELL, (1959), encontraram que fosfatos de Al, Ca e Fe podem coexistir em solos com pH 7 ou próximo deste valor.

COLEMAN, et al., (1960), estudando a sorção de P por 60 amostras de sub solo, observaram que a adsorção se correlacionava com o conteúdo de alumínio trocável. A remoção do alumínio por lixiviação diminuiu a retenção do fosfato. Sugerem que a retenção de fósforo resulta na formação de compostos do tipo da variscita.

WRIGHT e PEECH, (1960) em determinações baseadas no produto de solubilidade dos compostos formados, constataram que a a-dubação fosfatada aumentou a fração de fósforo que se ligava ao fer-ro, em 32 solos ácidos dos Estados Unidos. Em apenas dois solos a fração preponderante estava ligada ao alumínio.

HISU e JACKSON, (1960), observaram que a fração inorgânica do fósforo no solo estava relacionada com o pH. Acima de pH 7, o fósforo se unia principalmente ao cálcio; em pH menor que 7, as frações ligadas ao ferro e ao alumínio aumentaram. Compostos de fós-foro com Al, Fe e Ca, contudo podem persistir em valores de pH acima ou abaixo de pH 7.

CLARK e PEECH, (1960), estudando a influência de sais neutros na concentração do íon fosfato na solução, observaram que o produto da atividade iônica envolvendo H^+ , K^+ e Ca^{2+} e $H_2PO_4^-$ per-manecia constante em diferentes concentrações de eletrólitos, e atribuem o fato à possibilidade do íon fosfato ser co-adsorvido com os cations trocáveis, nas partículas do solo.

WILLIAMS, (1960), estudou a retenção de fosfato em solos da Escócia, e concluiu que a retenção era dependente do conteúdo de alumínio solúvel, e se relacionava também com o teor de ferro solúvel em oxalato e com o teor de carbono.

VOLK e McLEAN, (1963), aplicaram três níveis de fósforo ^{32}P em quatro solos com diferentes graus de retenção de fosfato, e observaram que, em geral, mais de 90% do P aplicado havia sido imobilizado como fosfatos de alumínio e ferro. Afirmam que esses fosfatos podem ser formados mesmo em solos com pH 7 ou superior. Solos com alto poder de fixação apresentavam maior teor de P ligado ao Fe, enquanto em solos com menores capacidades de retenção o P se ligava preferentemente ao alumínio.

HSU, (1964), em solos levemente ácidos, observou que duas reações de fixação operavam em velocidades diferentes. A primeira, que se verifica em poucas horas, deve ser relacionada com a adsorção de superfície nos hidróxidos de alumínio e ferro já existentes no solo: a reação mais lenta seria devida a adsorção sobre os hidróxidos e óxidos desenvolvidos durante o experimento. Observou ainda que a maior parte do P se uniu ao alumínio, e concluiu que o fósforo não é fixado como compostos tais como variscita ou strengita mas é adsorvido em hidróxidos de alumínio ou óxidos e hidróxidos de ferro, amorfos, existentes nos solos.

BROFIELD, (1964), pesquisou a contribuição relativa do ferro e alumínio na fixação de fósforo em solos da Escócia e concluiu que o alumínio era o principal responsável pela retenção do fosfato, apesar da presença de grandes porções de Fe_2O_3 existentes nos solos.

MARSHALL, (1964, p 208), admite que o átomo de fósforo, pelas suas dimensões, pode se acomodar na estrutura do tetraedro da sílica com aumento da carga negativa da argila.

HSU, (1965), admite que adsorção de fosfato por alumínio ou ferro é um caso especial de precipitação, em que o cation me

tálico permanece como constituinte da fase original, e reage com os íons fosfato por resíduos de forças na superfície das fases. A precipitação verdadeira pode ocorrer se o fosfato remover o alumínio da rede cristalina e reprecipitar como uma nova fase. Em resumo, precipitação e adsorção seriam consequências dos mesmos fenômenos químicos, dependendo exclusivamente da forma do cation presente no momento da reação.

BROMFIELD, (1965), encontrou correlação entre a adsorção de fosfato em 47 solos da Austrália e a quantidade de alumínio e ferro extraída pelo oxalato de amônio. O autor não pode, contudo, precisar a contribuição relativa de cada fração, e atribuiu a adsorção principalmente ao alumínio e aos compostos de ferro e alumínio mais resistentes aos tratamentos que visam sua remoção.

GUTNIK et al., (1967), observaram mudança no fenômeno de fixação do fósforo pela variação do pH de solos derivados de cinzas vulcânicas, com teores diferentes de alumínio trocável. A quantidade de fósforo retido se correlacionou com o teor de alumínio e a fixação diminuiu com o aumento do pH.

RODRIGUEZ e SANCHEZ, (1968), em estudos de laboratório, observaram que solos com teores altos de matéria orgânica tinham maior capacidade de fixar fósforo.

BHAT e BOUYER, (1968), em solos tropicais, constataram diminuição da fixação de P e aumento do fósforo isotopicamente trocável, pela adição de matéria orgânica. A capacidade de fixação de fósforo, entretanto, era maior nos solos com maior conteúdo de matéria orgânica original.

MAGARAJAH et al., (1968), observaram que citrato e bicarbonato provocaram redução da adsorção de fósforo pela caulinita, ou por efeito de competição, ou por mudança de carga do sistema.

FASSBENDER, (1969, 1969a), estudando a fixação de fósforo por solos da Amazônia do Brasil e de Costa Rica, concluiu que nos

solos brasileiros a imobilização era predominantemente associada com compostos de ferro, enquanto que para os solos da Costa Rica a retenção pelo alumínio predominava. O mesmo autor encontrou correlação entre a percentagem de fixação de P e os teores de carbono, Fe_2O_3 , alumínio trocável e pH. Não encontrou correlação com o teor de argila.

SUTTON e GUNARY, (1969), afirmam que a capacidade de adsorção está associada com a natureza e quantidade das argilas. Já a quantidade de sexquióxidos livres de ferro e alumínio depende da natureza do material paterno.

BARROW, (1970), encontrou correlação entre o teor de alumínio livre, e a adsorção de fosfato, molibdato e sulfato em solos com capacidades de adsorção e níveis de pH diferentes.

DABIN, (1970), estudou a fixação de fósforo em solos tropicais, e observou que para solos ácidos a fração ligada ao cálcio, ao início é desprezível, mas pode se tornar considerável com o decorrer do tempo. Solos ricos em goetita retinham fósforo mais energeticamente, contra o extrator de OLSEN, que solos ricos em hematita. Em geral o autor observou que, a curto prazo, o P se unia em maior proporção ao alumínio, ao passo que a longo termo, a participação do ferro era mais importante.

REEVE e SUMNER, (1970), em estudos com gramíneas, em casa de vegetação, com oxissolos da África, não encontraram relação entre o teor de alumínio livre e a capacidade de fixação de fósforo. Os autores concluíram que a adsorção foi fator mais importante para fixação do que a precipitação de fosfato por cations do solo.

MOURA FILHO, (1970), estudou a retenção de fosfato em solo brasileiro, em relação aos compostos da fração argila e concluiu que no solo em estudo, os óxidos de ferro livres eram os principais responsáveis pela sorção de fósforo. Parte do fósforo estava associado ao cálcio e apenas na fração oclusa aparecia fósforo ligado ao alumínio. O mesmo autor encontrou aumento da retenção pelo aumento da superfície de reação, sem que, contudo, observa-se proporci

onalidade **entre** as duas medidas.

KINJO e PRATT, (1971), após estudos com solos do Brasil, do México e da Colômbia, sugerem que os locais de adsorção de nitrato, sulfato, cloreto e fosfato devem ser os mesmos, diferindo apenas quanto à afinidade pelos diferentes ânions. Como as quantidades de fosfato que os solos podem reter são bem maiores que a dos outros ânions, os autores admitem que podem existir dois ou mais tipos de sítios de adsorção de fosfato.

SYERS et al., (1971), encontraram boa correlação entre o fosfato sorvido e o teor de alumínio trocável em 15 solos do Rio Grande do Sul. A remoção do alumínio trocável, entretanto, provocou pequena diminuição na sorção de fósforo. A remoção do alumínio e ferro, com oxalato, diminuiu a adsorção de 19 a 100%. A sorção nas amostras não tratadas correlacionou melhor com o alumínio extraído pelo oxalato do que com o ferro extraído pelo mesmo processo. Os autores concluíram que o ferro é menos ativo que o alumínio na retenção de fosfato, mas consideraram difícil identificar o parâmetro do solo responsável pela adsorção do fósforo, de vez que estes parâmetros são correlacionados entre si.

Estudos da fixação de fósforo em solos brasileiros foram conduzidos ainda por *ANASTÁCIO, (1968)*, e *CATANI e PELEGRINO, (1960)*. Os últimos propõem que a adsorção em hidróxidos de ferro e alumínio deve ser mais importante que a precipitação de fosfato por cálcio ou magnésio, em solos do tipo "terra roxa".

Em solos do Estado do Paraná, a fixação de fósforo foi estudada quantitativamente por *BODZIAK et al., (1967)*.

PRATT, (1966), afirma que a retenção de ânions pelo solo acrescenta grande interesse teórico a um aspecto essencialmente prático, desde que esse fenômeno afeta não só as propriedades químicas como também físicas do solo.

A adsorção de íons aos componentes de complexo coloidal do solo tem sido avaliada pelo emprego das isotermas de adsor -

ção, como as desenvolvidas por Freundlich, Langmuir, Gapon, Vanse-
lov, Kerr e outros (LAMA, 1973).

LARSEN, (1967), afirma que em muitos casos a isoterma de Freundlich se aplica com maior ajuste aos dados obtidos experimentalmente. Entretanto, as constantes da isoterma de Freundlich não tem significado físico, ao passo que a partir da equação de Langmuir se pode calcular a quantidade máxima que pode ser adsorvida, e a constante relacionada com a energia de retenção. Segundo ADAMSON, (1960), citado por LARSEN, (1967), a equação de Langmuir se baseia nos seguintes princípios básicos:

1. A energia de adsorção é constante, o que significa que não há interação entre as moléculas adsorvidas;
2. A adsorção se dá em locais definidos, o que significa que não há movimento da molécula na superfície do adsorvente;
3. A adsorção máxima corresponde a uma camada monomolecular.

A tentativa de dimensionar a capacidade de adsorção de fosfato com o uso de isoterma de Langmuir se generalizou a partir do trabalho de OLSEN e WATANABE, (1957), os quais demonstraram que essa capacidade máxima se correlacionava com a superfície específica dos solos medida pela retenção do etileno-glicol.

MARSHALL, (1964, pg 327-328), sustenta que existem dois tipos de adsorção em partículas, a adsorção na superfície plana e a adsorção nas arestas dos minerais, e que a adsorção de fosfato deve ocorrer principalmente nas arestas, conforme foi demonstrado com fotografias tomadas ao microscópio eletrônico, de partículas de caulinita, que não adsorviam ouro finamente disperso nas suas arestas, quando previamente impregnadas com pirofosfato.

SUBRAMANIAN, (1965), estudou a relação entre o P trocável e a adsorção de P em solos e argilas e constatou que a illita adsorvia mais fósforo que a caulinita, enquanto solos que continham caulinita como material predominante apresentavam capacidade de ad-

sorção máxima maior que solos com ilita predominante.

WOODRUFF e KAMPRATH, (1965), relacionaram a adsorção máxima de Langmuir com o aproveitamento de fósforo por painço, e concluíram que a aplicação de metade da adsorção máxima era suficiente para bom desenvolvimento das plantas.

FASSBENDER, (1966), verificou que a adsorção de fosfato em solos da América Central podiam ser descritos pela **isoterma** de Langmuir.

FULJADI et al., (1966), estudando o mecanismo de adsorção de fosfato por caolinita, gipsita e pseudoboemita propõe que três regiões de adsorção estão envolvidas na retenção do fosfato. Duas regiões estariam associadas com as arestas das argilas, enquanto a terceira região estaria localizada em algum local menos **ordenado** da superfície dos cristais.

SÁ et al., (1968), estudando a retenção de P em solos da zona da Mata, Pernambuco, observaram que a adsorção **aumentava** com a quantidade de argila e com a superfície específica **estimada a** través da percentagem de umidade equivalente. O teor de alumínio **tro**cável só foi considerado na fixação de P em teores próximos ou **supe**riores a 1 e mg por 100 gramas de solo.

PISSARIDES, et al., (1968), verificaram que a adsorção de fosfato por minerais de argila segue a isoterma de Langmuir e concluíram que as constantes de adsorção podem ser qualitativamente estimadas pelo tipo de cation **tro**cável de qualquer mineral de **ar**gila.

Os autores não acharam suporte para a hipótese de **pre**cipitação de P por cations divalentes ou pelo alumínio. A saturação das argilas com cations divalentes aumentou a adsorção de P em comparação com cations monovalentes.

HARTER, (1968), em sedimentos lacustres, observou que 72% do P adsorvido era solúvel em fluoreto de amônio e hidróxido de

sódio. Os dados de adsorção do P pelos sedimentos se ajustavam à isooterma de Langmuir.

GUNARY, (1970), propõe uma equação de isoterma onde a parece um componente igual à raiz quadrada da concentração de equilífíbrio, a fim de obter melhor linearidade da isoterma de adsorção. Ese procedimento reconhece que o solo adsorve fosfato com diferentes graus de energia, a qual decresceu com o aumento da quantidade adsorvida, até a saturação.

HUSSAIN e KIUMA, (1970), relacionaram a fixação de fosfato com as características de carga do complexo orgânico mineral, e mostraram que a fixação era menor em solos com menor quantidade de cargas positivas, como era de se esperar. Em consequência, a matéria orgânica e a eliminação de sexquióxidos devem diminuir a capacidade de adsorção dos fosfatos.

BACHE e WILLIAMS, (1971), discutem a adequação dos diferentes tipos de isoterma ao fenômeno de adsorção de fosfatos, e os valores relativos dos diferentes parâmetros associados às isotermas correspondentes. Constataram que para 42 solos havia boa correlação entre os índices de sorção, e concluem que pela sua simplicidade e representatividade, o método de saturação de *PIPEP, 1942*, pode ser preferido em estudos de fixação de fosfato.

PAJAN e FOX, (1972), trabalhando com solos da Índia e do Hawai, notaram que a adsorção de fosfato se dava em duas fases, uma inicial, rápida, seguida de outra mais lenta. Os autores consideram que para correlacionar adsorção de P com superfície específica, ensaios de curta duração são suficientes. Para se estabelecerem parâmetros relacionados com a nutrição de plantas, o estudo deve ser conduzido em condições de "quasi equilíbrio" que se obtém após um tempo mínimo de seis dias.

KUO e LOTSE, (1972), estudaram a adsorção de fosfato por caolinita saturada com cálcio, e por carbonato de cálcio. Os dados de adsorção se ajustam à isoterma de Langmuir, para baixas con

centrações de fosfato. Os autores verificaram que 80% da adsorção de fosfato por carbonato se completa em 10 segundos. Sugerem que o ânion substitue moléculas de água e ou ânions ligados por coordenação com a superfície das partículas.

NEPTUNE, (1966), afirma que a par do conhecimento da quantidade de um nutriente na fase sólida, (fator capacidade), e da quantidade presente na solução, (fator intensidade) é importante também conhecer a taxa de liberação do elemento da fase sólida para a solução.

SHAPIRO e FRIED, (1959), estudaram o sistema solo-fosfato do ponto de vista da competição P-OH e admitem que há pelo menos duas formas de retenção de P pelo solo, uma fracamente ligada à fase sólida, cuja liberação à fase líquida é rápida e decresce acentuadamente com o tempo, e outra fortemente ligada à fase sólida, de liberação relativamente constante com o tempo.

KAFKAFI et al., (1967), investigando a dessorção de fosfato pela caolinita, verificaram que todo o fosfato adsorvido era trocável. Quando da dessorção em água, porém, grande parte do fosfato deixava de ser trocável, significando que parte dele se relocalizava em alguma região não acessível à troca. Quando o PO_4^{3-} era adsorvido em quantidades muito pequenas, parte era convertida à forma não trocável, enquanto que na presença de grandes concentrações, todo o P adsorvido passa a ser trocável.

KAFKAFI e BAR-YOSEF, (1969), pesquisaram o efeito do pH na adsorção e dessorção de sílica e fosfato por caolinita.

A quantidade de P endogênico trocável foi independente do pH, mas o P recém adsorvido pode ser totalmente extraído a pH 11 ou próximo. A sílica pode ser readsorvida pela caolinita e por óxidos de ferro que originalmente não contém sílica. A adsorção de fosfato provocou dessorção de sílica e os autores obtiveram evidências que, na faixa de pH 7 a pH 9, a sílica e o fosfato competem pelos

mesmos locais de adsorção.

PEEVE E SUMNER, (1970), em experimentos conduzidos com solos da África, concluem que a facilidade de dessorção do fósforo pelos solos é determinada pelo grau de saturação do complexo pelo nutriente.

SYERS et al., (1970), observaram que a adsorção de fosfato estava relacionada com o teor de óxidos livres de ferro. Os solos que adsorveram muito fósforo, dessorveram pequenas quantidades do elemento numa etapa posterior, enquanto solos com baixa capacidade de adsorção liberavam quase a totalidade do fósforo retido.

DAUGHTREY, et al., (1973), encontraram três padrões de dessorção de fosfato em solos da Carolina do Norte, e discutem as possibilidades de fornecimento do nutriente às plantas de acordo com cada um dos padrões estabelecidos.

A medida do fósforo isotopicamente trocável, no solo, através do valor E, fornece uma boa indicação do fator intensidade, com vantagem de que sua determinação é feita sem alterar o sistema com extratores químicos, (*BARBIER, 1963*).

RUSSEL et al., (1954), desenvolveram o conceito de valor E, ressaltando que a técnica de determinação varia com o tipo de solo e deve ser estudada para cada caso.

AMER, (1962), apresentou um estudo comparativo das diferentes técnicas de determinações do fósforo isotopicamente trocável, e recomenda o emprego de carregadores e tempos de equilíbrio de curta duração.

ULRICH, et al., (1962), discutem o significado do fósforo isotopicamente trocável no solo e afirmam que essa forma de fosfato deve estar, de alguma maneira, relacionada com a velocidade de solubilização dos compostos fosfatados do solo.

A par dos volumes e artigos anteriormente citados, as revisões de *DEAN, (1949)*; *KURTZ, (1953)*; *OLSEN (1953)*; *HFMALL, (1957)*; *LARSEN, (1967)*, e *SOKOLOV (sem data)*, contém a evolução dos conceitos envolvidos no estudo do fósforo do solo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Solos

O estudo foi realizado em amostras coletadas nos 20 centímetros superiores, em seis solos que ocorrem nas regiões sul, centro-oeste e oeste do Estado do Paraná. A área amostrada, para cada solo foi aproximadamente um hectare.

Os tipos de solos, e a localização dos mesmos são as que seguem:

Solo 1: Latosol roxo eutrófico. (Oxisol). (1). Município de Toledo.

Solo 2: Latosol vermelho escuro distrófico. (Oxisol). (1). Município de Cascável.

Solo 3: Cambisol latosólico distrófico, textura argilosa (Inceptisol). (1). Município de Guarapuava.

Solo 4: Cambisol distrófico, substrato folhelho. (1). Litosol fase substrato folhelho. (2). Município de Lapa.

Solo 5: Latosol vermelho escuro distrófico, textura média (1). Município de Ponta Grossa.

Solo 8: Latosol vermelho amarelo, textura argilosa com horizonte A proeminente. (1). Rubrozêm intergrade latosol húmico, unidade Piraquara. (2). Município de Curitiba.

(1) Equipe da Divisão de Pesquisas Pedalógicas do Ministério da Agricultura-Curitiba. RAUEN, M.J., A.P.CARVALHO, P.J.FASOLO, D. HOCHMULLER e A.CARDOSO. Comunicação particular.

(2) Projeto de recursos do solo, CERENA, Areas 4 e 5. (Não publicado). PAULA SOUZA, D.M., L.C.N.TOURINHO e H.O.ROCHA. Comunicação particular de Paula Souza.

Tabela 1 - Características físicas e químicas dos solos estudados

Análise mecânica						
	Solo 1	Solo 2	Solo 3	Solo 4	Solo 5	Solo 8
Areia %	11,1	24,3	29,4	41,7	65,9	46,2
Limo %	32,6	27,7	40,7	12,9	6,7	27,7
Argila %	56,3	48,0	34,4	45,9	27,4	26,1
Análise química						
pH em H ₂ O	5,3	4,4	4,7	4,4	5,5	4,7
pH em KCl	4,3	3,9	4,3	3,7	4,0	3,9
N e. mg%	0,22	0,40	0,21	0,31	0,18	0,22
C %	1,40	3,48	3,54	2,22	1,26	3,96
P ppm	3,0	1,9	0,8	5,5	1,2	5,8
Al ³⁺ e.mg %	0,4	2,4	1,0	6,2	1,0	3,7
H ⁺ e.mg %	5,0	16,3	14,5	16,8	8,6	19,6
Ca ²⁺ e.mg %	4,2	1,0	0,6	0,3	0,4	0,8
Mg ²⁺ e.mg %	1,0	0,6	0,8	0,3	0,4	0,4
K ppm	113,0	30,0	34,0	48,0	58,0	50,0
Fe ₂ O ₃ %	16,8	13,1	8,5	2,1	3,2	3,4

O Solo 1 suportava originalmente mata tropical, e recebia exploração agrícola não intensiva há 15 anos. O solo 2 tinha revestimento de mata sub tropical, e vinha sendo explorado há menos de 10 anos. Os solos 3, 4, 5 e 8 são solos com vegetação de gramíneas nativas, com exploração extensiva de pastoreio. Nenhum dos solos em estudo havia recebido adubação mineral. As características físicas e químicas dos solos constam da Tabela 1.

A análise mecânica foi feita nos laboratórios do Centro de Estudos de Solos.

O pH em água e KCl N, foi medido em suspensão com relação 1: 2,5, em potenciômetro. O carbono orgânico foi determinado pelo método descrito por *MELLO et al.*, (1965). O fósforo solúvel foi analisado pelo método de Carolina do Norte (*VITTORI, 1969*). A acidez titulável foi determinada pelo método referido por *CATANI et al.*, (1955). O cálcio e o magnésio foram determinados em extrato com ácido nítrico 0,05 N, (*MELLO et al.*, 1965), por espectrometria de absorção atômica em espectrômetro E.E.L., modelo 140 (3). O potássio foi determinado por fotometria de chama (*MELLO et al.*, 1965). O Fe_2O_3 foi analisado segundo o método de *KILMER*, (1960). O alumínio livre foi determinado pelo método citado por *BRAINER et al.*, (1966). O nitrogênio total foi determinado pelo método semi-micro Kjeldahl, descrito por *MELLO et al.*, (1965).

3.2. Correção dos solos

Para os ensaios de adsorção, os solos foram tratados com carbonato de cálcio p.a.. Quantidades convenientes de solo fo-

(3) E.E.L. (sem data). Evans Eletroselenium Limited. Atomic Absorption Analytical Methods vol. 1. HALSTEAD, ESSEX, ENGLAND.

ram misturadas com porções de CaCO_3 , correspondentes a uma, duas e três vezes o número de equivalentes miligramas de acidez titulável extraída com KCl N e titulada com NaOH 0,02 N. Em seguida as amostras foram umedecidas até 30% do peso com água e incubadas por um período de 60 dias.

3.3. Ensaio de adsorção

Quantidades de solos (terra fina seca ao ar), correspondentes a cinco gramas de terra fina seca em estufa, que passou em peneira de 1 mm., eram colocadas em presença de 50 ml de soluções com concentrações crescentes de fosfato, em erlenmeyer de 250 ml, e deixadas em equilíbrio por nove dias, com agitações diárias de 30 minutos, em agitador rotatório horizontal. Em todos os frascos adicionava-se 1 gota de tolueno. O fósforo estava na forma de KH_2PO_4 . A solução oferecida tinha pH 7, ajustado com NaOH 0,5 N. Após o equilíbrio a suspensão era centrifugada, por 20 minutos a 3.000 RPM, recebia uma gota de H_2SO_4 N, era centrifugada por mais 10 minutos a 3.000 RPM, e o fósforo no sobrenadante era determinado colorimetricamente em alíquotas, em presença de reativo sulfo-bismuto-molibdico, usando ácido ascorbico como redutor (CATANI e BATAGLIA, 1968). As soluções de fósforo usadas no ensaio com solo sem CaCO_3 , continham 5, 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200 e 250 ppm de P. Nos ensaios em que os solos haviam sido tratados com CaCO_3 , os tratamentos com 5 e 10 ppm foram omitidos. Todos os ensaios foram feitos com quatro repetições.

3.4. Adsorção em função do tempo

Quantidades de TFSA correspondente a 5 g de TFSE, peneiradas em tamiz de 0,5 mm, eram colocadas em presença de 50 ml de soluções contendo 30, 60, 120 e 240 ppm de P, e deixadas em equilí-

brío por tempos variáveis, sob agitação contínua. Em todos os erlenmeyers era adicionada uma gota de tolueno. A solução oferecida, de KH_2PO_4 , tinha pH 7, ajustado com NaOH, 0,5 N. Os tempos de equilíbrio foram 5, 10, 20, 30, 60 e 120 minutos, 6, 12 e 24 horas e 10 dias. No tratamento 10 dias usou-se uma agitação diária de 30 minutos, como no ensaio de adsorção.

Após o tempo determinado, a suspensão era centrifugada e o fósforo no sobrenadante determinado colorimetricamente da forma descrita em 3.3. O tratamento 10 dias foi feito com quatro repetições. Os demais com três repetições.

3.5. Ensaio de dessorção

Porções de T.F.S.A., que passava em malha menor que 0,5 mm, correspondentes a 3 gramas de T.F.S.E. eram colocadas em tubos de centrífuga de 50 ml, em contato com 30 ml soluções de KH_2PO_4 ajustadas a pH 7 com NaOH 0,5 N e contendo 30, 60, 120 e 240 ppm de P, receberam 1 gota de tolueno e foram agitadas continuamente por 24 horas, na forma descrita no item 3.3. Após o equilíbrio a suspensão foi centrifugada por 30 minutos. O sobrenadante foi filtrado e o conteúdo de fósforo foi analisado colorimetricamente do modo descrito em 3.3. Ao separado no tubo de centrífuga eram adicionados 30 ml de água, o resíduo era ressuspensionado por agitação com bastonete de vidro, adicionava-se 1 gota de tolueno, e o conjunto era deixado em equilíbrio por mais 24 horas, com dois turnos de agitação e dois de repouso, cada turno com 6 horas de duração. Após esse período, a suspensão era centrifugada, o sobrenadante filtrado e analisado, o resíduo ressuspensionado em 30 ml de água, e o processo reiniciado até a oitava dessorção em água, quando as quantidades des-sorvidas se tornaram insignificantes. Para o cálculo da quantidade de fósforo na solução que permanecia embebendo o resíduo no tubo de centrífuga, ao fim de cada processo, após o descarte do sobrenadan-

te, o tubo era pesado, calculava-se o volume retido e o teor de P era descontado do total encontrado na dessorção seguinte. Após a oitava dessorção o P restante foi extraído e analisado pelo método da Carolina do Norte (VETTORI, 1969). Todo o ensaio de dessorção foi conduzido com duas repetições.

3.6. Fósforo isotopicamente trocável

Para determinação do **fósforo** isotopicamente trocável, porções de 3 g de T.F.S.A. foram postas em contato com 30 ml de soluções de KH_2PO_4 , contendo 25 ppm e a concentração correspondente à adsorção máxima, calculada pela isoterma de Langmuir, para cada solo. As soluções eram anteriormente ajustadas a pH 7 com NaOH 0,5 N. Adicionou-se 1 gota de tolueno e o conjunto foi agitado por 24 horas em agitador horizontal. Depois de 24 horas adicionaram-se 100 microlitros de uma solução de fosfato de sódio contendo 4,5 micro-Curies de ^{32}P . Em seguida a suspensão foi deixada em equilíbrio, por mais 24 horas, sob agitação, e decorrido esse tempo, a solução foi separada por centrifugação, a 3.000 RPM, por 20 minutos. O sobrenadante foi filtrado, o fósforo inerte foi analisado colorimetricamente, e a atividade de alíquotas de 1 ml colocadas em planchetas de aço inoxidável, após evaporada em estufa a 50 graus, foi determinada em contador Geiger Muller, acoplado a escalímetro Nuclear Chicago. O ensaio constou de 2 repetições.

Todos os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente do laboratório que variou de 25 a 28°C.

3.7. Ensaio com plantas

Plantas de painço (*Pennisetum glaucum*) foram cultivadas em 500 g de solo, em vasos de polietileno, em casa de vegetação. Os vasos eram pintados externamente com tinta à base de alumínio e

internamente com neutrol. No fundo dos recipientes foram colocadas 50 g de quartzo lavado. Sobre o quartzo era colocada uma tela de nylon e sobre essa tela repousava um tubo de polietileno de 0,5 cm de diâmetro e altura que permitia sua projeção cerca de 1 cm acima do bordo superior do vaso. O solo foi peneirado em tamiz de 2 mm. Foram semeadas 10 sementes por vaso e após a germinação, fez-se desbaste para 5 plantas. Após a semeadura, adicionou-se um volume de água correspondente a 60% da capacidade de campo, pesaram-se os vasos que foram cobertos com plástico até a germinação. Sempre que necessária, a água foi repostada nos vasos até o peso anotado.

Os tratamentos do ensaio consistiram em três doses de fósforo, correspondentes à ausência (P_0), metade da adsorção máxima para o solo considerado (P_1) e dose correspondente à adsorção máxima (P_2), e duas doses de calcário, respectivamente ausência, (Ca_0), e duas vezes o número de equivalentes de acidez titulável constantes da Tabela I (Ca_1). O fósforo foi adicionado como KH_2PO_4 , e o calcário na forma de $CaCO_3$ puro. Após a aplicação do calcário os solos foram umedecidos e incubados por 60 dias. As porções que não receberam calcário foram também umedecidas e deixadas por igual período. Todos os vasos receberam adubação complementar correspondentes às seguintes concentrações: N: 210 ppm, nas formas de NH_4NO_3 e $Ca(NO_3)_2$; Ca: 100 ppm, na forma de $Ca(NO_3)_2$; Mg: 120 ppm, na forma de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ e S 175 ppm, correspondentes ao sulfato de magnésio. O potássio, no tratamento sem fósforo, foi adicionado à razão de 200 ppm, em solução de KCl. A solução de micronutrientes resultou nas seguintes concentrações finais. B: 1,2 ppm Cu: 2,5 ppm; Fe, 5 ppm, Mn: 1,4 ppm e Mo, 0,5 ppm (LOPEZ, 1972).

As plantas foram colhidas após 40 dias, secas em estufa e pesadas. O delineamento experimental foi experimento inteiramente casualizado, com quatro repetições, e a análise **estatística** feita segundo PIMENTEL GOMES, (1970).

A adsorção máxima foi calculada pela isoterma de Langmuir, na forma linear, (OLSEN e MATANABE, 1957),

$$C/x/m = 1/Kb + C/b,$$

onde \underline{C} é a concentração de equilíbrio, \underline{x} a quantidade de íon adsorvido por unidade de peso \underline{m} , do adsorvente, \underline{K} e \underline{b} são constantes. Na reta de $C/x/m$ versus \underline{C} , $1/b$ é a inclinação e $1/Kb$ a intersecção com o eixo das ordenadas. A adsorção máxima é fornecida por \underline{b} , e \underline{K} é uma constante relacionada com a energia de retenção dos íons à fase sólida. As constantes foram determinadas estatisticamente por regressão linear.

O fósforo isotopicamente trocável, E, foi determinado pela relação;

$$E = \frac{P_0 - (S_1 \times P_1)}{S_1},$$

onde:

P_0 , é a atividade inicial fornecida

P_1 , é a quantidade de P na solução após o equilíbrio e

S_1 , é a atividade específica da solução após o equilíbrio.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1. Adsorção de Fósforo

A adsorção de fósforo, observada após nove dias de contato, em seis solos, na ausência e após o tratamento com calcário, para todas as concentrações usadas, constam na Tabela II.

A Tabela III, mostra as equações de Langmuir, com os valores de adsorção máxima (b), e a constante (K) relacionada com a energia de retenção para os seis solos, em quatro níveis de calcário, e obtidas após nove dias de contato entre o solo e a solução oferecida. As retas das isotermas constam da Figura 1.

Como se observa na Tabela III os valores de adsorção máxima encontrados foram elevados. *FASSBENDER*, (1966), trabalhando com solos tropicais e concentrações menores, *RAJAN* e *FOX*, (1972), com solos calcários de Hawaii, e *HARTER*, (1968), com sedimentos lacustres, encontraram valores da mesma dimensão.

Os solos que apresentaram menores capacidades de adsorção foram os de números 1, 4 e 5. O solo 1 é o que possui originalmente menor teor de acidez titulável. Mas o solo 4 possui alto teor de acidez titulável, e visto por este aspecto, deveria apresentar capacidade de adsorção comparada aos solos 2 e 8.

A análise estatística mostrou tendência de associação entre a adsorção máxima, pH e C%, e adsorção máxima, pH e acidez titulável, do solo original, mas os coeficientes de correlações múltiplas apenas se aproximaram da significância.

A adsorção máxima apresentou correlação com o teor de carbono do solo ($r = 0,99^{**}$).

A mesma relação é notada no trabalho de *FASSBENDER*, (1966), para 3 solos e no de *RAJAN* e *FOX* (1972), para 3 solos.

Tabela II - Adsorção de Fósforo em seis solos do Estado do Paraná, em reação à concentração de P oferecida, em ausência e presença de calcário. Tempo: nove dias; Temperatura +25-28°C; CaCO₃=1 x Al, 2 x Al e 3 x Al significam uma, duas e três vezes, respectivamente, a quantidade de CaCO₃ equivalente à acidez extraída com KCl N, e titulada com NaOH 0,02 N.

Níveis de Calcário		CaCO ₃ =NINIL			CaCO ₃ =1 x Al			CaCO ₃ =2 x Al			CaCO ₃ =3 x Al		
Solo	P oferecido	P adsorvido	Concentração de e- quilíbrio	Conc.eq. mg Pads. g solo	P adsorvido	Conc. equilib.	Conc.eq. mg Pads. g solo	P adsorvido	Conc. equil.	Conc.eq. mg Pads. g solo	P adsorvido	Conc. equil.	Conc.eq. mg Pads. g solo
	µgP/g solo	µgP/g solo	µgP/ml		µgP/g solo	µgP/ml		µgP/g solo	µgP/ml		µgP/g solo	µgP/ml	
1	50	47,30	0,27	5,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	100	90,80	0,92	10,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	250	216,40	3,36	15,5	236,40	1,36	5,7	229,40	2,06	8,9	219,20	3,08	14,0
	500	383,00	11,70	30,5	443,00	5,70	12,8	410,00	9,00	21,9	378,00	12,20	32,2
	750	503,80	24,62	48,8	605,00	14,50	23,9	534,50	21,55	40,3	503,00	24,70	49,0
	1000	609,40	39,06	64,0	738,00	26,20	35,5	640,00	36,00	56,2	584,00	41,60	71,2
	1250	618,80	63,12	102,0	770,00	48,00	62,3	734,00	51,60	70,3	704,00	56,40	82,2
	1500	827,40	67,26	81,2	900,00	60,00	66,6	1004,00	49,60	66,6	752,00	74,80	99,4
	2000	910,00	109,00	119,7	1010,00	99,00	98,0	1006,00	99,40	89,4	800,00	120,00	150,0
	2500	1210,00	129,00	106,0	1170,00	133,00	113,6	1170,00	133,00	113,6	1364,00	154,00	160,4
2	50	48,50	0,15	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	100	97,90	0,21	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	250	244,00	0,59	2,4	248,34	1,66	7,1	248,90	0,11	0,4	247,70	0,23	0,9
	500	482,60	1,74	3,6	464,30	3,57	7,6	494,10	0,59	1,2	492,60	0,74	1,5
	750	706,80	4,32	6,1	645,50	10,45	16,1	737,40	1,26	1,7	729,40	2,06	2,8
	1000	947,40	5,26	5,5	708,00	29,20	41,2	981,20	1,88	1,9	962,60	3,74	3,8
	1250	1140,00	11,00	9,6	918,00	33,20	36,1	1216,20	3,38	2,7	1172,00	7,80	6,6
	1500	1336,00	16,40	12,2	998,00	50,20	50,3	1442,50	5,75	3,9	1386,00	11,40	8,2
	2000	1692,00	30,80	18,2	1150,00	85,00	73,9	1898,00	10,20	5,3	1759,00	24,10	13,7
	2500	2052,00	44,80	21,8	1300,00	120,00	92,3	2322,00	17,80	7,6	2084,00	41,60	19,9
3	50	49,40	0,06	1,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	100	99,50	0,05	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	250	244,00	0,60	2,4	249,20	0,08	0,4	249,20	0,08	0,3	249,10	0,09	0,3
	500	497,20	0,28	0,5	497,00	0,30	0,6	498,20	0,18	0,4	498,00	0,20	0,4
	750	732,00	1,80	2,4	744,90	0,51	0,6	746,20	0,38	0,5	743,70	0,63	0,8
	1000	972,40	2,76	2,8	984,20	1,58	1,6	992,60	0,74	0,7	987,80	1,22	1,2
	1250	1205,40	4,46	3,7	1271,00	2,10	1,7	1238,00	1,20	0,9	1225,20	2,48	2,0
	1500	1448,40	5,16	3,5	1469,60	3,04	2,0	1483,00	1,70	1,1	1458,80	4,12	2,8
	2000	1758,60	24,14	13,7	1923,30	7,65	3,9	1960,50	3,95	2,0	1912,00	8,80	4,6
	2500	2186,80	31,32	14,3	2369,00	13,10	5,5	2424,00	7,60	3,1	2320,00	18,00	7,7
4	50	48,70	0,13	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	100	97,20	0,28	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	250	242,60	0,74	3,0	246,80	0,32	1,3	246,00	0,40	1,6	247,80	0,22	0,8
	500	472,20	2,78	5,8	485,40	1,46	3,0	491,10	0,89	1,8	491,90	0,81	1,6
	750	691,20	5,88	8,4	710,00	4,00	5,6	729,60	2,04	2,7	734,10	1,59	2,1
	1000	869,00	13,10	15,0	899,00	10,10	11,1	966,20	3,38	3,4	968,20	3,18	3,2
	1250	974,00	27,60	28,3	1187,00	6,30	5,2	1187,00	6,30	5,3	1155,00	9,50	8,2
	1500	1136,00	36,40	32,0	1251,00	24,90	19,9	1380,00	12,00	8,7	1367,00	13,30	9,7
	2000	1380,00	62,00	44,9	1551,00	44,90	28,9	1701,00	29,90	17,5	1670,00	33,00	19,7
	2500	1460,00	104,00	71,2	1810,00	69,00	38,1	2028,00	47,20	23,2	1820,00	68,00	37,3
5	50	49,50	0,05	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	100	98,70	0,13	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	250	243,10	0,69	2,8	242,20	0,78	3,2	247,10	0,29	1,1	245,10	0,49	2,0
	500	463,60	3,64	7,8	448,80	5,12	11,4	472,20	2,78	5,8	463,40	3,66	7,9
	750	634,00	11,60	18,2	597,00	15,30	25,6	672,40	7,76	11,5	663,80	8,62	12,9
	1000	769,00	23,10	30,0	700,00	30,00	42,8	851,50	14,85	17,4	803,00	19,70	24,5
	1250	870,00	38,00	43,6	868,00	38,20	44,0	957,00	29,30	30,6	942,00	30,80	32,7
	1500	1032,00	46,80	45,3	848,00	65,20	76,8	1070,00	43,00	40,1	1092,00	40,80	37,3
	2000	1076,00	92,40	85,8	992,00	100,80	101,6	1208,00	79,20	65,5	1144,00	85,60	74,8
	2500	1150,00	135,00	117,3	1040,00	146,00	140,3	1220,00	128,00	104,9	1260,00	124,00	98,4
8	50	49,60	0,04	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	100	98,90	0,11	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	250	248,20	0,18	0,7	248,80	0,12	0,4	248,50	0,15	0,6	248,80	0,12	0,5
	500	493,30	0,67	1,3	496,80	0,32	0,6	495,40	0,46	0,9	496,60	0,34	0,6
	750	733,80	1,62	2,2	742,80	0,72	0,9	742,60	0,74	1,0	741,90	0,81	1,1
	1000	973,00	2,70	2,7	987,80	1,22	1,2	986,40	1,36	1,3	979,20	2,08	2,1
	1250	1205,60	4,44	3,6	1220,80	2,92	2,4	1233,80	1,62	1,3	1214,00	3,60	2,9
	1500	1424,00	7,60	5,3	1454,50	4,55	3,1	1472,50	2,75	1,8	1449,00	5,10	3,5
	2000	1804,00	19,60	10,8	1889,00	11,10	5,8	1924,00	7,60	3,9	1889,00	11,10	5,8
	2500	2308,00	19,20	8,3	2274,00	22,60	9,9	2374,00	12,60	5,3	2252,00	24,80	11,0

Tabela III - Equação das isotermas de Langmuir, adsorção máxima (b) e constante (K) relacionada com a energia de retenção, obtidas para seis solos em 4 níveis de calcário (4). Temperatura: 25-28°C.

Solo	CaCO ₃	Isoterma	r	b(mgP/g solo)	K
1	NIHIL	$y=19,58 + 0,866x$	0,938**	1,16	0,044
	1	$y=12,12 + 0,829x$	0,986**	1,21	0,068
	2	$y=19,18 + 0,737x$	0,938**	1,36	0,038
	3	$y=22,84 + 0,977x$	0,987**	1,02	0,043
2	NIHIL	$y= 3,25 + 0,451x$	0,986**	2,22	0,139
	1	$y=10,30 + 0,727x$	0,986**	1,38	0,070
	2	$y= 1,11 + 0,386x$	0,985**	2,59	0,348
	3	$y= 1,98 + 0,453x$	0,990**	2,21	0,229
3	NIHIL	$y= 1,27 + 0,455x$	0,987**	2,20	0,358
	1	$y= 0,66 + 0,389x$	0,989**	2,57	0,589
	2	$y= 0,39 + 0,369x$	0,995**	2,71	0,937
	3	$y= 0,66 + 0,408x$	0,991**	2,45	0,618
4	NIHIL	$y= 4,66 + 0,662x$	0,993**	1,51	0,142
	1	$y= 3,18 + 0,541x$	0,986**	1,85	0,169
	2	$y= 1,98 + 0,473x$	0,994**	2,11	0,239
	3	$y= 1,71 + 0,532x$	0,998**	1,88	0,310
5	NIHIL	$y= 5,15 + 0,858x$	0,995**	1,17	0,166
	1	$y= 9,46 + 0,922x$	0,995**	1,08	0,097
	2	$y= 4,56 + 0,788x$	0,988**	1,27	0,173
	3	$y= 6,19 + 0,768x$	0,996**	1,30	0,124
8	NIHIL	$y= 1,18 + 0,444x$	0,980**	2,25	0,377
	1	$y= 0,76 + 0,419x$	0,994**	2,39	0,552
	2	$y= 0,72 + 0,378x$	0,996**	2,64	0,523
	3	$y= 0,94 + 0,416x$	0,994**	2,40	0,443

(4) CaCO₃=1, 2 e 3 significam uma, duas e três vezes, respectivamente, a quantidade de CaCO₃ equivalente à acidez extraída com KCl e titulada com NaOH 0,02 N.

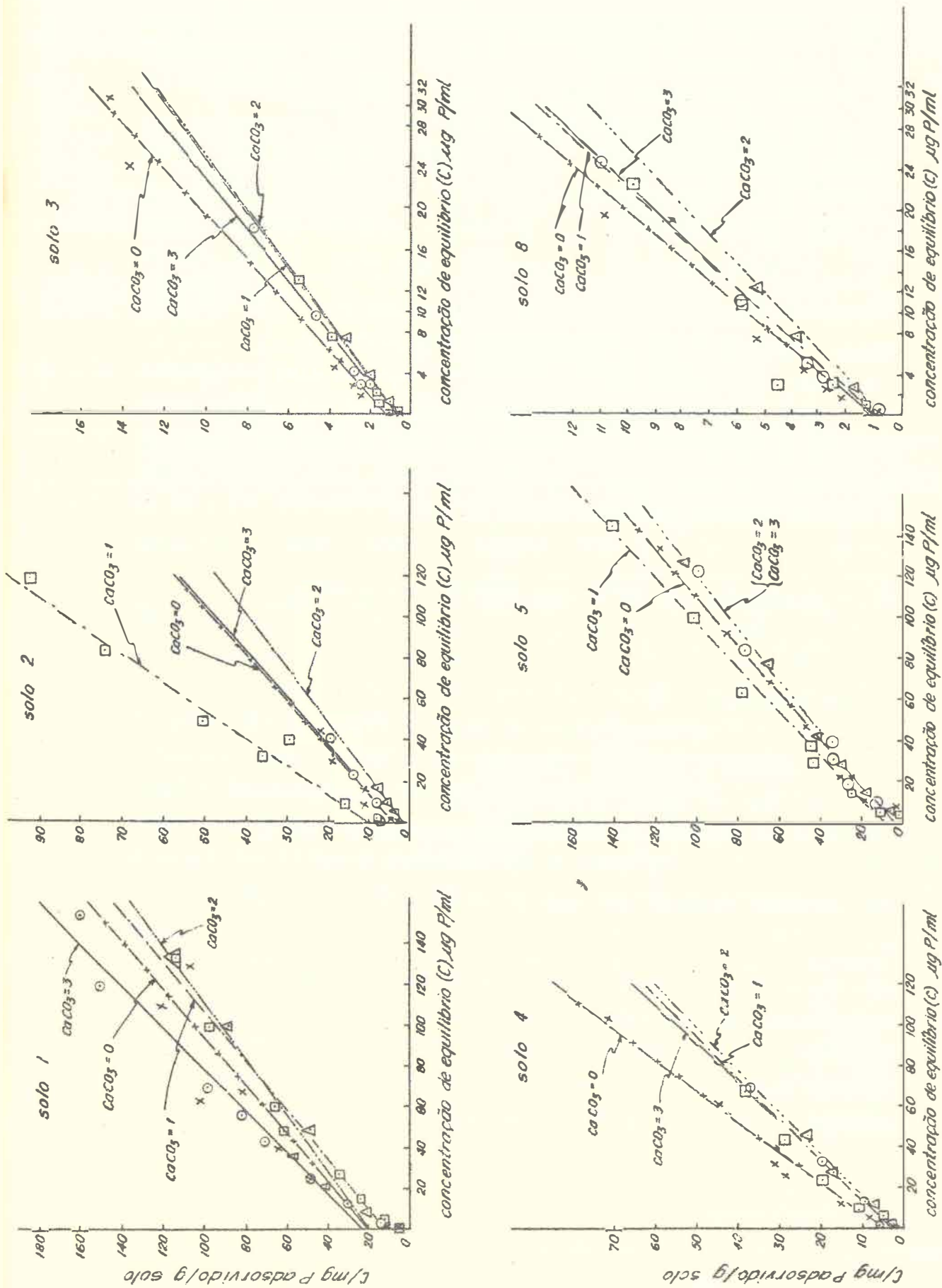


Figura 1. Isotermas de adsorção de fosfato em seis solos do Estado do Paraná, obtidas em experimentos com nove dias de contato entre o solo e a solução. Os pontos são médias de quatro repetições.

Igual tendência se pode verificar no trabalho de *WOODROFF e KAMPATH*, (1965), mas não só ocorreu em valores extremos no experimento de *SÁ et al.*, (1968). *WILLIAMS*, (1960), encontrou correlação entre a capacidade de retenção de fósforo determinado pelo método de *PIPER*, (1942), e o C orgânico do solo. *RODRIGUEZ e SANCHEZ*, (1968), verificaram que solos com alto teor de matéria orgânica tinham alto poder de fixar fósforo. O mesmo se nota no trabalho de *BHAT e BOUYER*, (1968), para solos tropicais, e foi encontrado por *FASSBENDER*, (1969).

A matéria orgânica, em geral, não é apontada como responsável pela retenção de fósforo, muito embora essa retenção possa ocorrer nas suas cargas positivas. (*FASSBENDER*, 1969a). Na realidade o efeito deveria ser no sentido do decréscimo da retenção de P, uma vez que, a matéria orgânica, complexando os compostos de Fe e Al, diminui o número de cargas positivas do solo. (*HUSSAIN e KIUMA*, 1970, *BHAT e BOUYER*, 1968).

O fósforo adicionado pode ainda ser imobilizado na fase orgânica do solo pela ação de microrganismos, (*LARSEN*, 1964). Poucos estudos visando esclarecer o destino do P incorporado ao solo, se preocupam com a fração imobilizada na fase orgânica, provavelmente devido às dificuldades de ordem analítica (*CATANI e BATAGLIA*, 1968). No presente trabalho, tomou-se o cuidado de prevenir o desenvolvimento de microrganismos. Desde que não se pode atribuir à matéria orgânica a participação na retenção de fosfatos, parece provável que a capacidade de adsorção esteja associada a algum dos fatores que condicionam o teor de matéria orgânica do solo.

Tem sido postulado que a isoterma de Langmuir não se mostra linear para altas concentrações de soluções de equilíbrio. (*LARSEN*, 1967; *PRATE*, 1966; *BACHE e WILLIAMS*, 1971 e *GUNAPY*, 1970). Mesmo em baixas concentrações, nem sempre os pontos mostram linearidade absoluta. (*LARSEN*, 1967, *SÁ et al.*, 1968, *GUNAPY*,

1970), significando que a adsorção máxima não pode ser corretamente estimada.

Essas restrições, contudo, não invalidam o uso das constantes de Langmuir, que permitem se tenha uma medida relativa da energia de retenção do íon fosfato na fase sólida, e também da capacidade de saturação do solo pelos íons fosfato. *OLSEN e MATSUNABE, (1957)*, encontraram que a isoterma de Langmuir não deve ser linear em concentrações de equilíbrio acima de 30 ppm. No presente trabalho a concentração de equilíbrio muitas vezes ultrapassou esse limite, mas os coeficientes de correlação foram satisfatórios.

O tratamento com carbonato de cálcio não teve efeito consistente sobre a adsorção máxima.

A adição de cálcio foi feita com o objetivo de precipitar o alumínio livre no solo. Se o alumínio livre fosse responsável por grande parte da adsorção, as amostras tratadas deveriam apresentar menor capacidade de adsorção. Isto só se verificou, acentuadamente, para o nível 3, no solo 1, e nível 1, no solo 2.

Em geral foi observado um acréscimo na adsorção máxima, que não se alterou em ordem de grandeza, exceto nos solos 3, 4 e 8, mas esse acréscimo não foi proporcional à quantidade de calcário aplicada. *WOODRUFF e KAMPFATH, (1965)*, observaram diminuição de adsorção máxima de fosfato pela calagem. *COLEMAN et al., (1960)*, obtiveram correlação entre a adsorção de P e o conteúdo de Al trocável em 60 solos da Carolina do Norte. Observaram ainda diminuição de sorção de P em consequência da remoção do Al solúvel. A relação entre o alumínio trocável e a retenção de fosfato tem sido apontada por diversos autores (*WILLIAMS, 1960; VOLK e MC LEAN, 1963; HSU, 1964; GUTNIK et al., 1967; SÁ et al., 1968 e SYERS et al., 1971*).

Em todos os solos estudados, no presente trabalho a incorporação de calcário diminuiu ou precipitou completamente o alumínio livre. A Tabela IV mostra a variação do pH, acidez titulável, e dos teores de alumínio e cálcio em função do tratamento com calcário.

O aumento da adsorção de fósforo com aumento do nível de cálcio poderia ser explicado admitindo-se a precipitação do fosfato, pelos íons Ca^{2+} incorporados ao meio. Esta precipitação pode ocorrer em solos com pH maior que 7 ou com alto conteúdo de cálcio (AGRI DIGEST, 1964).

PISSARIDES *et al.*, (1968), afirmam que os cátions podem aumentar a retenção de fosfato por minerais de argila, pelo deslocamento dos íons Al^{3+} que iriam precipitar o fosfato. CLARK e PEECH, (1960), sugerem que o cálcio pode ser co-adsorvido com o fosfato, aumentando a retenção do último. A retenção simultânea de fosfato com cátions, foi constatada por DAVIS, (1935).

LARSEN, (1966), verificou diminuição da concentração do fosfato no meio, com o aumento da concentração de cálcio originário de solução de cloreto de cálcio, em solos com pH superior a 7,2. O mesmo autor admite a formação de um complexo solúvel CaHPO_4 . Não encontrou evidência da existência desse complexo em solos com pH 5,5. BARBIER *et al.*, (1946), citado por SEQUEIROS, (1949), encontraram fixação de fosfato pelo cálcio trocável em condições que excluem a possibilidade de precipitação.

Tabela IV - Variação do pH, da acidez titulável e dos teores de alumínio e cálcio em função da aplicação de CaCO_3 (5).

	CaCO_3	Solo 1	Solo 2	Solo 3	Solo 4	Solo 5	Solo 8
pH	-	5,3	4,4	4,7	4,4	5,5	4,7
	1	5,7	5,1	4,9	5,0	5,5	4,7
	2	5,7	5,1	4,9	5,9	5,5	4,9
	3	6,0	5,1	4,9	7,2	5,6	5,3
Acidez titulável e . mg %	-	0,4	2,4	1,0	6,2	1,0	3,7
	1	0,2	0,2	0,7	0,8	0,6	1,7
	2	0,2	0,2	0,7	0,2	0,5	0,6
	3	0,2	0,2	0,7	0,2	0,1	0,3
Al ppm	-	3,2	180,0	57,6	545,0	60,0	302,0
	1	0,4	4,0	46,0	42,4	39,2	144,0
	2	0,4	3,8	30,0	0,6	0,5	3,0
	3	0,0	3,6	26,4	0,0	0,0	2,8
Ca e . mg %	-	4,2	1,0	0,6	0,3	0,4	0,8
	1	5,3	5,0	1,4	5,8	1,4	3,9
	2	5,3	5,2	1,7	11,2	1,5	6,9
	3	5,6	7,9	2,4	9,3	3,0	18,5

(5) CaCO_3 =1, 2 e 3, significam uma vez, duas e três vezes, respectivamente, a quantidade de CaCO_3 equivalente a acidez extraída com KCl N e titulada com NaOH 0,02 N.

A solução de fosfato oferecida, ao início do experimento tinha pH 7. Após nove dias, o extrato apresentava valores de pH que cresciam linearmente com o incremento da concentração de P, de 5,8 a 6,5, para o solo 1; pH 5,0 a 6,3 para o solo 2. 5,4 a 6,2 no solo 3: 4,7 a 5,6 no solo 4; 5,4 a 6,3 para o solo 5 e 4,7 a 6,0 para o solo 8. Quando o experimento era feito em presença de calcário, o pH cresceu de 5,6 - 5,8 em 250 ppm para 6,3 - 6,4 em 2500 ppm, para todos os solos, exceto os solos 4 e 8, em que o pH cresceu de 6,2 a 6,4, para as mesmas concentrações. Essas variações também não foram consistentes com a adsorção máxima.

Pela Tabela IV, observa-se que apenas os solos 4 e 8, no nível 3 de calcário, apresentaram pH 7,2 e 18,5 equivalentes miligrama de cálcio, respectivamente. Nos demais solos e níveis o pH e o teor de cálcio não teriam favorecido a hipótese da precipitação. Se houve formação de complexos solúveis do tipo CaHPO_4 ou $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ as condições do presente experimento também não permitiram esclarecer.

A hipótese baseada em *BARBIER, (1958); SUTTON e GUNARY, (1969); HSU, (1964); VOLK e McLEAN, (1963), PRATT (1966)* e outros, da correlação entre a adsorção máxima e o teor de ferro livre, não encontrou apoio nos resultados.

Com referência à constante K, relacionada com a energia de retenção do fosfato, observa-se que ela acompanhou os valores da capacidade de adsorção máxima. Não se observou relação com os teores de alumínio trocável, ferro livre, ou com quaisquer outras das características, físicas ou químicas, do solo, que foram determinadas.

4.2. Adsorção em função do tempo

Os resultados obtidos no estudo da adsorção de fósforo, em distintos tempos de reação entre o solo e a solução de fosfato, aparecem na Tabela V.

Como se observa na Tabela V, a adsorção de fosfato aumenta com o tempo de reação, e com o aumento da concentração de fósforo na solução oferecida.

A retenção que se observa após 5 minutos de contato é surpreendentemente alta, e em muitos casos superior àquela que se deu aos 10 minutos. A adsorção verificada em 24 horas, em relação à observada aos 10 dias, no nível 300 ppm, variou de 85 a 97%, o que mostra que, em concentrações desta grandeza, e nas presentes condições, o tempo de 24 horas pode ser admitido como suficiente para se atingir um "quasi-equilíbrio".

No tratamento 600 ppm, a adsorção em 24 horas alcançou 75 a 95% daquela que se observou aos 10 dias. Nos tratamentos 1200 e 2400 ppm, a variação nos mesmos percentuais foi de 67,5 a 91% e de 56 a 84%, respectivamente, observando-se um valor anômalo de 123% para o solo 4.

Em todos os casos, menos o apontado, os solos com menor capacidade de adsorção (1, 4 e 5) apresentam percentuais mais baixos do que solos com maior capacidade de adsorção (2, 3 e 8). Isto é, se considerarmos a adsorção aos 10 dias como sendo de saturação, solos com maior capacidade de adsorção se aproximam mais rapidamente da saturação do que solos que retêm menos P.

Ainda mais, os solos 2, 3 e 8, adsorvem, após 10 dias, mais de 90% do P oferecido, até o nível 1200 ppm e mais de 80% de P oferecido no tratamento 2400 ppm. Os solos 1, 4 e 5, embora retenham de 86 a 95% do P oferecido no tratamento 300 ppm, adsorvem apenas 40 a 50% no tratamento 2400 ppm.

Tabala V - Adsorção de fósforo em função do tempo de contato entre o solo e a solução oferecida. Dados em microgramas de fósforo por grama de solo. Médias de 3 repetições. Temperatura -25-28°C.

Solo	fósforo oferecido - ppm	MINUTOS										DIAS	$\frac{1440 \times 100}{10 \text{ dias}}$
		5	10	20	30	60	120	360	720	1440	10		
1	300	72,0	91,0	104,0	98,0	119,0	130,0	156,0	165,0	220,0	258,5	85,3	
	600	130,0	158,0	174,0	154,0	242,0	210,0	246,0	270,0	340,0	452,0	75,2	
	1200	190,0	252,0	288,0	264,0	328,0	360,0	388,0	400,0	490,0	726,0	67,5	
	2400	420,0	390,0	450,0	400,0	530,0	580,0	590,0	630,0	660,0	1170,0	56,4	
2	300	140,0	163,5	182,5	176,5	199,0	214,5	257,0	254,5	286,0	294,9	97,0	
	600	244,0	262,0	287,0	293,0	321,0	353,0	427,0	481,0	540,0	582,3	92,7	
	1200	428,0	500,0	528,0	592,0	556,0	660,0	692,0	864,0	940,0	1099,0	85,5	
	2400	810,0	912,0	980,0	1010,0	1010,0	1090,0	1160,0	1370,0	1450,0	1932,0	75,0	
3	300	126,0	151,0	179,0	181,5	198,0	218,0	254,5	282,5	285,6	298,0	95,8	
	600	244,0	268,0	319,0	301,0	332,0	356,0	421,0	542,0	556,4	593,6	93,7	
	1200	468,0	468,0	564,0	548,0	584,0	592,0	744,0	956,0	1050,0	1168,6	89,9	
	2400	900,0	860,0	960,0	910,0	1010,0	1060,0	1230,0	1560,0	1768,0	2240,0	78,9	
4	300	126,0	146,0	180,5	179,5	193,5	243,5	259,0	255,5	263,4	284,6	92,6	
	600	186,0	316,0	302,0	302,0	294,0	420,0	469,0	462,0	478,0	543,6	87,9	
	1200	468,0	448,0	508,0	460,0	508,0	704,0	748,0	780,0	780,0	945,0	82,5	
	2400	910,0	750,0	810,0	810,0	770,0	1070,0	1170,0	1150,0	1170,0	952,0	122,9	
5	300	84,0	94,0	112,0	121,0	139,0	183,0	192,0	221,0	270,0	286,0	94,4	
	600	136,0	152,0	167,0	182,0	206,0	265,0	319,0	327,0	386,5	515,0	75,0	
	1200	280,0	264,0	320,0	360,0	344,0	368,0	468,0	492,0	545,0	750,0	72,7	
	2400	480,0	470,0	510,0	530,0	500,0	560,0	650,0	700,0	790,0	1200,0	65,8	
8	300	176,0	150,0	159,5	181,0	217,5	278,5	284,0	283,0	281,3	292,7	96,1	
	600	331,0	239,0	267,0	298,0	318,0	520,0	540,0	550,0	549,4	576,2	95,3	
	1200	604,0	440,0	508,0	520,0	604,0	880,0	936,0	981,5	1027,0	1125,0	91,3	
	2400	960,0	900,0	760,0	940,0	1040,0	1380,0	1490,0	1560,0	1708,0	2032,0	84,1	

Embora tenha sido anotado que a adsorção, em números absolutos, aumenta com a concentração do íon na solução oferecida, vê-se que os valores relativos diminuem com o aumento da concentração.

A adsorção medida após 10 dias de contato, para o tratamento 2400 ppm, atingiu de 86 a 100% da adsorção máxima calculada em ensaio de nove dias de duração.

Reações de adsorção podem ter velocidade inicial elevada. *KUO e LOTSE, (1972)*, verificaram que o CaCO_3 adsorveu, em 10 segundos, 80% do fosfato adicionado. O fato da adsorção aos 5 minutos apresentar valores muito altos, algumas vezes maiores que os observados aos 10 minutos, leva a admitir que uma forma de adsorção ou precipitação ou imobilização muito rápida possa ocorrer nos solos. Os íons retidos nessa forma seriam passíveis de voltar à solução em pouco tempo, em consequência da hidratação ou da agitação da suspensão, ou de ambas as coisas. Essa forma de retenção seria, em sua natureza, diferente das que ocorrem com o aumento do tempo. Não se encontram na literatura, exemplos de compostos que apresentam esse tipo de comportamento.

Os tempos de 9 e 10 dias usados no presente estudo, foram escolhidos para estimar o comportamento do fosfato em condições de campo, ressalvadas, é evidente, as limitações impostas pela metodologia empregada. Assim os tempos 9 e 10 dias foram admitidos como "tempo infinito".

Essa limitação foi necessária, desde que trabalhos de outros autores mostram que a adsorção de fosfato é um fenômeno dinâmico, onde um verdadeiro equilíbrio nem sempre é atingido, (*KURTZ et al 1946, BARBIER 1956*), ou jamais ocorre (*AMER, 1962*). *PAJAN e FOX, (1972)*, propõem que estudos que visem comparar adsorção com nutrição de plantas, devem ser conduzidos em condições de "quasi-equilíbrio", que se alcançam em tempos maiores que seis dias.

SHAPIRO e FRIED, (1959), acusam duas formas de retenção de fosfato. *HSU*, (1964), (1965), encontrou duas reações envolvendo a fixação de fósforo. *MULJADI et al.*, (1966), determinaram três regiões de adsorção de fosfato por minerais de argila.

As reações e as formas de retenção citadas por *HSU*, (1964) e (1965) e *RAJAN e FOX*, (1972), e por *SHAPIRO e FRIED*, (1959), respectivamente, se caracterizam por apresentarem duas velocidades de reação, uma mais rápida, atribuída por *HSU* à reação com óxidos de alumínio e ferro já existentes no solo, e a mais lenta devida aos mesmos compostos precipitados ou desenvolvidos no meio, no decorrer do experimento. *SHAPIRO e FRIED*, (1959), citam formas fortemente e fracamente adsorvidas. *MULJADI et al.*, (1966) sugerem que duas regiões de fixação com diferentes graus de afinidade por fosfato são situadas nas arestas dos minerais de argila, e o número de locais de adsorção nestas regiões aumenta com a diminuição do pH, enquanto que a terceira região estaria associada à penetração dos íons em algum local menos ordenado na superfície dos cristais.

No presente estudo a curva de adsorção em relação ao tempo mostra três regiões de velocidades; uma rápida, que se completa, em geral até 2 horas, outra mais lenta, no intervalo de 2 a 24 horas e finalmente uma muito lenta, a partir de 24 horas. Com base nos conceitos relacionados com a retenção do fósforo, e nos trabalhos de *OLSEN e WATANABE*, (1957), *VOLK e MC LEAN*, (1963), *HSU*, (1964 e 1965), *BROMFIELD*, (1965), *FASSBENDER* (1969), *SYERS et al.*, (1971), e outros, pode-se admitir que as reações mais rápidas envolvam a retenção de fosfato na superfície das partículas e nos íons monômeros de alumínio livre e por polímeros de Al de baixo grau de polimerização, e em óxidos livres de Fe e Al. Essa reação rápida se dá com as formas ou lugares com alta afinidade com o íon fosfato e que são satisfeitos em baixas concentrações do íon na solução de equilíbrio.

As reações mais lentas devem interessar polímeros de maior grau de complexidade, óxidos de alumínio e ferro menos solu-

veis ou recém expostos, das camadas subjacentes das partículas cimentadas por esses compostos, enquanto a reação muito lenta, poderia ser atribuída a adsorção do fosfato na superfície dos novos compostos formados e à penetração do íon em regiões menos acessíveis, nas deformações da rede cristalina.

Dos resultados experimentais de adsorção em função do tempo, colocando-se em gráfico, a quantidade de fósforo adsorvida, nas ordenadas, e o tempo em segundos, nas abcissas, obtém-se uma curva do tipo:

$$P = c \cdot x^b$$

onde:

P, é a quantidade de fósforo adsorvida

x, é o tempo em segundos, e

c e b são constantes.

Então o gráfico em que o logaritmo da quantidade adsorvida é colocado contra o logaritmo do tempo em segundos, fornece uma linha reta.

A Figura 2 apresenta as retas obtidas para os seis solos, nas diferentes concentrações estudadas.

A Tabela VI fornece as equações de regressão das retas correspondentes.

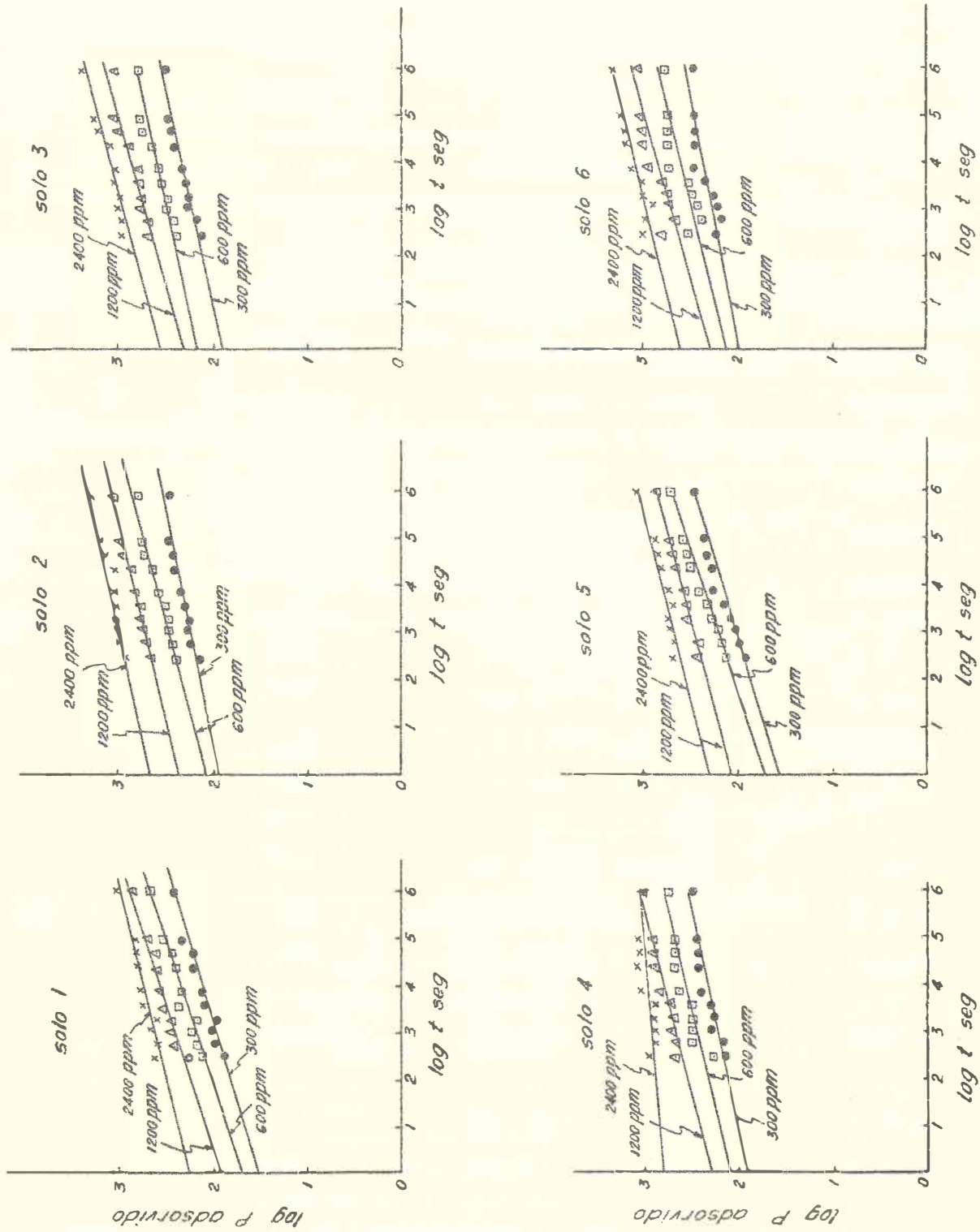


Figura 2. Adsorção de fósforo em solos em função do tempo de reação. Tempos: 5, 10, 20, 30, 60, 120 minutos; 6, 12 e 24 horas e 10 dias. Os dados para 10 dias são médias de 4 repetições. Os demais, médias de 3 repetições.

Tabela VI - Equações das retas de regressão entre o logaritmo da quantidade de P adsorvido (y) e o logaritmo do tempo em segundo (x), para seis solos, em quatro concentrações de fósforo.

Solo	P oferecido	Equação	r
1	300	$y=1,4979 + 0,1596x$	0,984**
	600	$y=1,7590 + 0,1510x$	0,968**
	1200	$y=1,9595 + 0,1488x$	0,978**
	2400	$y=2,2616 + 0,1238x$	0,941**
2	300	$y=1,9448 + 0,0976x$	0,958**
	600	$y=2,0812 + 0,1231x$	0,978**
	1200	$y=2,3550 + 0,1192x$	0,977**
	2400	$y=2,6595 + 0,1019x$	0,980**
3	300	$y=1,8888 + 0,1113x$	0,942**
	600	$y=2,0938 + 0,1238x$	0,961**
	1200	$y=2,2803 + 0,1400x$	0,968**
	2400	$y=2,5842 + 0,1271x$	0,965**
4	300	$y=1,9146 + 0,1029x$	0,912**
	600	$y=2,0983 + 0,1181x$	0,892**
	1200	$y=2,3786 + 0,1053x$	0,938**
	2400	$y=2,8063 + 0,0422x$	0,594
5	300	$y=1,5373 + 0,1693x$	0,968**
	600	$y=1,6992 + 0,1766x$	0,990**
	1200	$y=2,0991 + 0,1291x$	0,982**
	2400	$y=2,3469 + 0,1132x$	0,951**
8	300	$y=1,9821 + 0,0943x$	0,857**
	600	$y=2,1348 + 0,1195x$	0,846**
	1200	$y=2,3792 + 0,1237x$	0,890**
	2400	$y=2,6095 + 0,1225x$	0,927**

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade

Dessas equações, a velocidade de adsorção, em qualquer tempo, pode ser calculada a partir da expressão:

$$v = a \cdot b \cdot x^{b-1}$$

onde:

v , é a velocidade de adsorção em $\mu\text{gP}/\text{grama de solo}/\text{segundo}$;

a , intersecção da reta de regressão com a ordenada;

b , é a inclinação da reta de regressão e

x , o tempo em segundos.

Os cálculos demonstram que a velocidade diminui exponencialmente com o tempo e aumenta linearmente com o acréscimo da concentração oferecida. A Tabela VII, exemplifica o exposto.

Tabela VII - Variação da velocidade de adsorção em seis solos, em relação à concentração empregada e em diferentes tempos de reação. Dados em microgramas de fosfato, por grama de solo, por segundo.

Tempo	P oferecido ppm	Solos					
		1	2	3	4	5	8
5 min. (a)	300	4,20	5,03	5,45	5,10	5,10	5,20
	600	5,46	13,46	10,44	9,74	7,57	10,80
	1200	10,60	13,57	19,89	15,39	11,36	20,11
	2400	15,36	27,90	33,80	11,50	16,12	33,62
24 hs (b)	300	3,58	3,02	3,53	3,15	4,62	3,06
	600	5,58	9,30	7,26	6,56	7,10	7,34
	1200	8,51	9,20	15,20	9,64	8,14	13,90
	2400	10,70	17,10	23,90	5,05	10,50	23,20
10 dias (c)	300	0,52	3,80	4,50	3,90	6,80	3,80
	600	7,90	12,30	9,60	8,60	10,60	9,70
	1200	12,00	12,00	20,90	12,20	10,90	18,60
	2400	14,20	21,70	32,10	5,50	13,60	30,80

a. Dados multiplicados por 1×10^2

b. Dados multiplicados por 1×10^4

c. Dados multiplicados por 1×10^5

Para concentrações mais baixas, a velocidade de adsorção não varia muito de solo para solo. Em concentrações maiores, solos com menor capacidade de adsorção apresentam velocidades menores e os solos com maior capacidade de adsorção, ritmos maiores.

O cálculo da velocidade permitiu definir perfeitamente que em 24 horas, duas formas distintas de reação estão envolvidas no processo de adsorção, uma que se completa em 120 minutos e outra de 120 minutos para tempos mais longos. A Figura 3 dá exemplo das curvas obtidas, para tempos até 24 horas.

Na Figura 3 constam apenas duas concentrações, para maior clareza. As curvas correspondentes às demais concentrações têm a mesma forma e se situam em posição intermediária às traçadas.

Com os dados obtidos no ensaio de adsorção em tempos diferentes, calcularam-se as isotermas de Langmuir para 5, 10, 20, 30, 60, 120 minutos, 6, 12 e 24 horas e 10 dias. Os dados constam da Tabela VIII.

Nota-se que a adsorção máxima calculada com base em quatro concentrações, em experimentos de 10 dias de duração, tem valor bem próximo à calculada com dez concentrações para 9 dias, em ausência de CaCO_3 . Essa observação permite que se possam comparar as adsorções calculadas em outros intervalos de tempos, nos solos em estudo. A adsorção máxima obtida em ensaios com 5 minutos de duração em geral apresentou valores acima da média dos demais tempos, até 24 horas. O mesmo ocorreu em três solos (2, 3 e 8) para ensaios de 10 minutos. Os resultados não permitem que se estabeleça um tempo ideal para o estudo, mas é relevante o fato que, com exceção dos quatro tempos extremos, não ocorreu grande variação nos valores.

A constante relacionada com a energia de retenção esteve positivamente correlacionada com o tempo de reação.

Dai resulta provável que as reações envolvidas na retenção sejam no sentido da formação de precipitados menos solúveis; a força de retenção é sensivelmente maior em solos com maior capacidade máxima de adsorção, fato evidente nos tempos de contato mais prolongados.

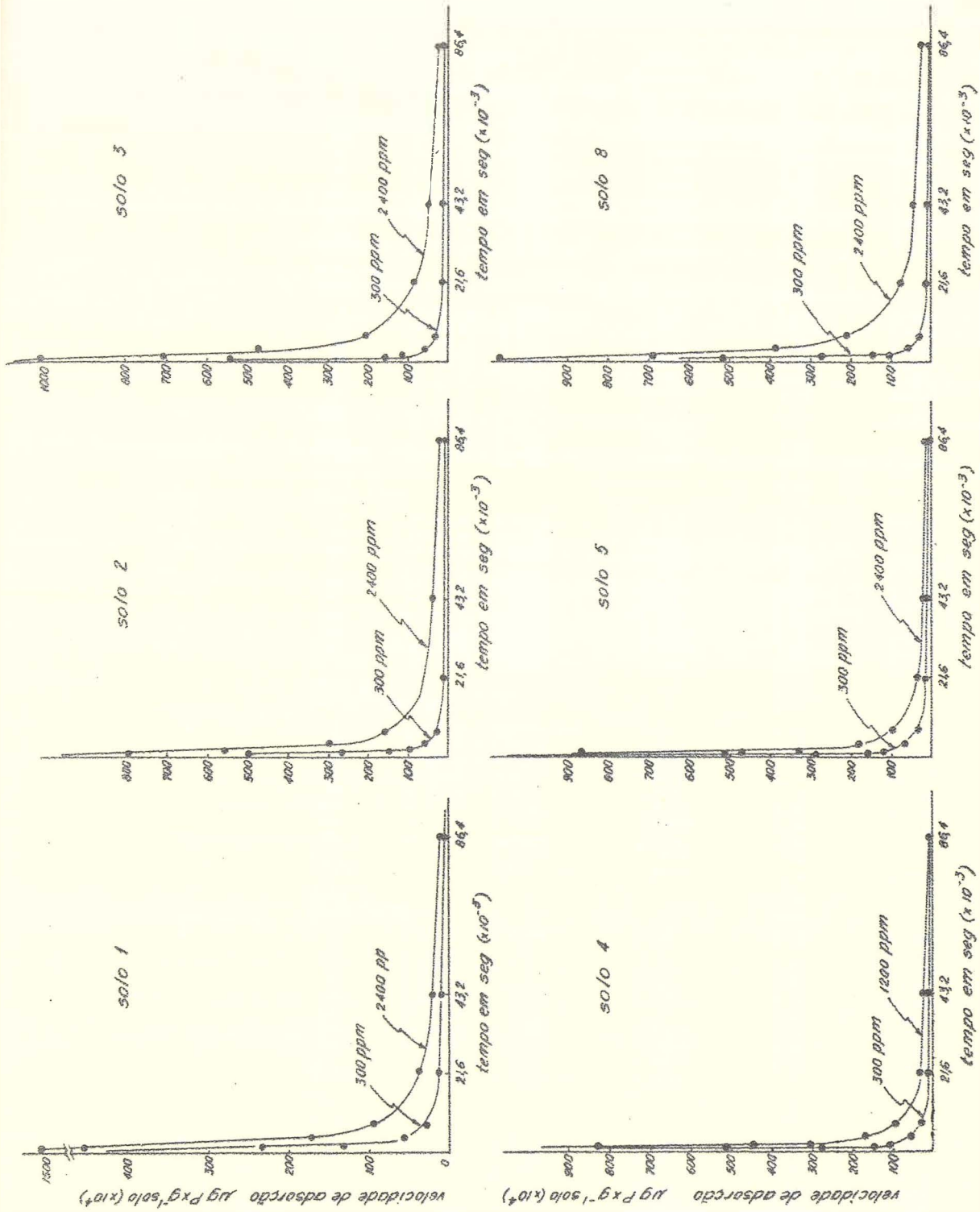


Fig. 3- variação da velocidade de adsorção em função do tempo

Tabela VIII - Variação de adsorção máxima e da constante K relacionada com a energia de retenção, em função do tempo de reação. Equações calculadas a partir de 4 concentrações e 3 repetições. Temperatura média: 25 a 28°C.

Solo	Tempo (minutos)	Equação	Coeffic. Correlação	Adsorção máxima(b) mg P/g solo	K	
1	5	$y=338,37 + 0,8908x$	0,703	1,12	0,0028	
	10	$y=209,22 + 1,5603x$	0,994**	0,64	0,0074	
	20	$y=178,82 + 1,3425x$	0,990**	0,74	0,0075	
	30	$y=199,80 + 1,5368x$	0,986**	0,65	0,0076	
	60	$y=131,10 + 1,2349x$	0,979*	0,81	0,0094	
	120	$y=132,60 + 1,0360x$	0,978*	0,96	0,0078	
	360	$y= 91,90 + 1,2321x$	0,986**	0,81	0,0134	
	720	$y= 81,49 + 1,1830x$	0,980*	0,84	0,0145	
	1440	$y= 37,14 + 1,3349x$	0,994**	0,75	0,0359	
	10 dias	$y= 20,90 + 0,7150x$ (c)	0,980*	1,40	0,0342	
	Média (a)				0,84	
	Desvio Padrão (a)				0,23	
	2	5	$y=121,28 + 0,5242x$	0,910	1,91	0,0043
		10	$y= 95,82 + 0,4947x$	0,876	2,02	0,0051
20		$y= 78,11 + 0,5267x$	0,874	1,90	0,0067	
30		$y= 76,29 + 0,4584x$	0,918	2,19	0,0059	
60		$y= 61,37 + 0,6070x$	0,921	1,85	0,0098	
120		$y= 45,98 + 0,5869x$	0,963*	1,70	0,0127	
360		$y= 24,95 + 0,7036x$	0,965*	1,42	0,0282	
720		$y= 17,68 + 0,5637x$	0,997**	1,77	0,0318	
1440		$y= 6,99 + 0,8312x$	0,995**	1,58	0,0903	
10 dias		$y= 2,95 + 0,4662x$ (c)	0,992**	2,14	0,1828	
Média (a)				1,81		
Desvio Padrão (a)				0,26		
3		5	$y=137,39 + 0,2080x$	0,974*	4,81	0,0015
		10	$y=102,40 + 0,5909x$	0,947*	1,86	0,0052
	20	$y= 68,14 + 0,5909x$	0,983*	1,89	0,0086	
	30	$y= 69,58 + 0,6591x$	0,970*	1,52	0,0094	
	60	$y= 57,62 + 0,6124x$	0,981*	1,63	0,0106	
	120	$y= 47,20 + 0,6429x$	0,936	1,56	0,0136	
	360	$y= 25,39 + 0,6238x$	0,966*	1,60	0,0245	
	720	$y= 7,95 + 0,5622x$	0,990**	1,78	0,0707	
	1440	$y= 5,32 + 0,5204x$	0,998**	1,92	0,0978	
	10 dias	$y= 0,49 + 0,4208x$ (c)	0,982*	2,38	0,8590	
	Média (a)				1,77	
	Desvio Padrão (a)				0,26	
	4	5	$y=137,32 + 0,1922x$ (b)	0,954	5,20	0,0013
		10	$y= 85,31 + 0,8512x$	0,962*	1,17	0,0099
20		$y= 67,82 + 0,8362x$	0,983*	1,20	0,0123	
30		$y= 72,55 + 0,8456x$	0,947*	1,18	0,0116	
60		$y= 61,57 + 0,9534x$	0,979*	1,05	0,0154	
120		$y= 26,02 + 0,7559x$	0,990**	1,32	0,0290	
360		$y= 18,56 + 0,7268x$	0,989**	1,38	0,0391	
720		$y= 18,32 + 0,7380x$	0,995**	1,36	0,0402	
1440		$y= 16,37 + 0,7382x$	0,992**	1,36	0,0405	
10 dias		$y= 6,76 + 0,6331x$ (c)	0,994**	1,58	0,0936	
Média (a)				1,28		
Desvio Padrão (a)				0,16		
5		5	$y=271,27 + 0,6973x$	0,881	1,45	0,0025
		10	$y=230,91 + 1,0095x$	0,937	0,99	0,0043
	20	$y=179,57 + 1,0461x$	0,946*	0,86	0,0058	
	30	$y=151,44 + 1,0833x$	0,959*	0,92	0,0071	
	60	$y=115,96 + 1,4260x$	0,986**	0,70	0,0122	
	120	$y= 70,58 + 1,4810x$	0,977*	0,88	0,0209	
	360	$y= 50,87 + 1,2732x$	0,995**	0,79	0,0250	
	720	$y= 42,25 + 1,2210x$	0,988**	0,82	0,0288	
	1440	$y= 28,23 + 1,1349x$	0,986**	0,88	0,0402	
	10 dias	$y= 11,03 + 0,7827x$ (c)	0,978*	1,28	0,0703	
	Média (a)				0,89	
	Desvio Padrão (a)				0,25	
	8	5	$y= 63,52 + 0,6007x$	0,999**	1,67	0,0094
		10	$y=120,28 + 0,3966x$	0,711	2,52	0,0032
20		$y= 85,38 + 0,7966x$	0,985**	1,26	0,0093	
30		$y= 74,76 + 0,6011x$	0,929	1,68	0,0080	
60		$y= 53,47 + 0,8168x$	0,897	1,62	0,0115	
120		$y= 10,01 + 0,8414x$	0,993**	1,56	0,0640	
360		$y= 7,83 + 0,5974x$	0,992**	1,67	0,0762	
720		$y= 6,67 + 0,5714x$	0,986**	1,75	0,0856	
1440		$y= 6,87 + 0,4979x$	0,998**	2,01	0,0724	
10 dias		$y= 2,78 + 0,4193x$ (c)	0,992**	2,38	0,1508	
Média (a)				1,82		
Desvio Padrão (a)				0,40		

(a)-não foi computado o valor correspondente a 5 minutos; (b)-equação calculada com 2 pontos; (c)-equação calculada com média de 4 repetições.

* -para 5% de probabilidade; **-para 1% de probabilidade.

4.3. Relação entre a adsorção máxima e produção de plantas

Os resultados obtidos no ensaio com painço, em três doses de fósforo e dois níveis de calcário aparecem na Tabela IX.

Tabela IX - Produção de painço, em gramas de matéria seca, por vaso obtida em seis solos, com três níveis de fósforo e dois níveis de calcário. Médias de quatro repetições.

Tratamento	Solos					
	1	2	3	4	5	8
Ca ₀ P ₀	0,52	0,10	0,07	0,07	0,06	0,07
Ca ₀ P ₁	2,75	2,44	1,63	2,08	2,56	2,11
Ca ₀ P ₂	2,75	2,23	1,55	1,99	1,23	1,92
Ca ₁ P ₀	0,37	0,10	0,53	0,09	0,11	0,10
Ca ₁ P ₁	2,86	2,98	3,02	3,98	3,53	3,83
Ca ₁ P ₂	3,09	3,30	1,70	4,10	3,63	3,79
DMS(Tukey 5%)	0,66	0,61	0,65	0,99	0,49	1,00
CV%	14,36	14,56	21,51	21,47	11,87	22,62

O ensaio com painço indicou que os solos em estudos possuem baixa capacidade de fornecer fósforo às plantas. O tratamento com calcário não aumentou a disponibilidade do P em nível que pudesse favorecer maior produção de matéria seca, na ausência de adubação fosfatada.

Nos tratamentos que receberam fósforo, entretanto, nota-se que a adição de calcário favoreceu a produção de matéria seca. Com excessão do solo 1, na ausência de calcário, o aumento da dose de P, foi acompanhada de diminuição da produção, em nível que foi significativa para o solo 5. Na presença de calcário o aumento da dose só foi prejudicial no solo 3. A aplicação de fósforo causou au-

mento significativo em todos os solos, como era esperado.

No latossolo de Toledo (solo 1), não houve diferença significativa entre as doses correspondentes à metade da adsorção máxima (dose 1 = P_1) e adsorção máxima (dose 2 = P_2), nem efeito de aplicação de calcário.

No solo 2, não se notou diferença entre as doses 1 e 2 de P, na presença ou ausência de calcário. Já a interação de calcário e fósforo provocou um aumento que foi significativo para a dose 2 sobre ambos os tratamentos sem calcário e para a dose 1, sobre a dose 2, do nível zero de $CaCO_3$. Para o solo 3, apenas a dose 1 em presença de calcário mostrou aumento significativo sobre os demais níveis que receberam fósforo. Nos solos 4, 5 e 8 a interação do calcário e fósforo permitiu aumento significativo de produção de matéria seca, uma vez que a dose 1 de fósforo em presença de cálcio foi superior à dose 2 em ausência do cation. Quanto ao efeito de doses de P, não se obteve diferenças entre as doses 1 e 2, a não ser a diminuição da produção no solo 5.

O efeito favorável do cálcio, quando ocorreu, foi mais devido à sua função como nutriente do que ao seu efeito corretivo. Em virtude das altas doses do potássio que acompanhava o fósforo, observaram-se sintomas típicos de falta de cálcio, nas plantas dos tratamentos com fósforo. Esses sintomas eram mais brandos na presença de calcário, e não foram notados no solo 4 corrigido, provavelmente em virtude do teor alto de cálcio trocável, a que o solo foi levado com a correção.

De um modo geral, nota-se que as plantas foram capazes de se desenvolver bem em solos com teores de fósforo menores que os calculados pela equação de Langmuir. Metade da adsorção máxima foi suficiente para prover bom desenvolvimento às plantas. Esses resultados concordam com os obtidos por *WOODRUFF e KAMPATH (1965)*.

4.4. Relação entre adsorção máxima e fósforo isotopicamente trocável

O fósforo isotopicamente trocável foi determinado em duas concentrações de fósforo oferecido, uma correspondente à adsorção máxima e a outra relativa a um valor fixo de 250 ppm. Os resultados, média de duas repetições, observados para os seis solos, foram os seguintes:

Tabela X - Valor E observado em seis solos, em dois níveis de carregador. Dados em microgramas de P por grama de solo. Média de duas repetições. Temperatura: 25-28°C.

Solo	Adsorção máxima mgP/g s	Para 250 ppm			Para adsorção máxima		
		Fixado ug P g solo	Valor E ugP/g s	E Fix. %	Fixado ug/P g solo	Valor E ug P/g s	E Fix. %
1	1,16	191,8	141,5	73,8	492,0	328,5	66,8
2	2,22	240,3	102,0	42,4	1374,0	711,0	42,4
3	2,20	247,4	116,5	47,1	1676,0	754,0	45,0
4	1,51	233,8	133,0	56,9	946,0	512,0	54,1
5	1,17	220,2	151,0	68,6	572,0	339,0	59,3
8	2,25	242,8	155,5	64,0	1574,0	831,0	52,8

Pelos dados da tabela acima, observa-se que apenas uma fração, variável de 42,4 a 73,8% do fósforo fixado permanece passível de troca isotópica. Para a concentração de 250 ppm, essa fração é relativamente maior que para as concentrações correspondentes à adsorção máxima. É interessante assinalar que, enquanto o valor E que se obteve quando se adicionaram 250 ppm, não guardou relação com a adsorção máxima, para os níveis de saturação o valor E apresentou boa correlação com a constante de Langmuir, ($r = 0,92^{**}$). Esse re -

sultado parece indicar que o valor E mede diferentes formas de fósforo trocável, em diferentes concentrações. Em baixas concentrações de P oferecido, uma grande fração de P é retida mais energeticamente, e não participa do equilíbrio isotópico. Em altas concentrações, esses lugares de reação com ligações mais enérgicas são saturados, e a quantidade de P isotopicamente trocável passa a ser proporcional à quantidade de P adicionado.

ULRICH et al., (1962), afirmam que maior sendo a quantidade de fósforo isotopicamente trocável no solo, mais rápido será seu deslocamento da fase sólida para a solução do solo. Os mesmos autores afirmam que para solos com baixos valores de P em solução, mesmo um alto teor de P isotopicamente trocável tem pouco significado do ponto de vista do aproveitamento pelas plantas. O alto valor E verificado para solos sabidamente pobres em fósforo solúvel poderia surpreender se considerarmos o valor E como uma medida da disponibilidade do fósforo para as plantas. Essa consideração entretanto, nem sempre pode ser tomada como verdadeira (*ULRICH et al., 1962*). No presente trabalho não se observou correlação entre o valor E e a extração de fósforo pelas plantas. Mas se admitirmos que as plantas serão capazes de, a longo prazo, aproveitar o fósforo imobilizado sob qualquer forma, então o valor E fornece uma medida proporcional à capacidade de armazenamento do nutriente pelo solo. Este conceito está em acordo com *ULRICH et al (1962)*, de que o fósforo isotopicamente trocável é uma medida absoluta do ponto de vista estático do fósforo do solo. Se considerarmos ainda o valor E como uma medida da superfície específica dos compostos de fósforo do solo, (*AMER, 1962*), o aumento do referido valor deve corresponder, efetivamente, ao aumento da retenção de fosfato pelo solo.

A quantidade de fósforo isotopicamente trocável, para um mesmo solo, varia, em termos absolutos, com a técnica de determinação. O uso ou não de carregadores, a quantidade relativa do carregador, o tempo de equilíbrio entre o solo e a solução e a relação solo-solução, são fatores que influem na determinação. (*RUSSEL et al., 1954, TALIBUDEEN, 1958, AMER, 1962, MC CONAGHY et al., 1966, SUT*

TON e GUMARY, 1969). Para as condições do presente estudo, o uso de soluções saturadas, de carregador, foi o que apresentou os resultados mais consistentes com os referidos na literatura.

4.5. Ensaio de dessorção

As quantidades de fosfato extraídas com água em oito dessorções sucessivas de 24 horas, de amostras de solo que haviam sido equilibradas por 24 horas com 300, 600, 1200 e 2400 ppm de P constam da Tabela XI.

As quantidades de P dessorvido em 8 extrações sucessivas, em relação ao fósforo retido, são pequenas. Apenas o solo 1 em 2400 ppm oferecidos, forneceu 90% do fósforo retido. Como a retenção fora de apenas 600 ppm, esse resultado não pode ser considerado normal.

A dessorção aumenta com a quantidade de P inicial e consequentemente, com a quantidade retida. O percentual recuperado também aumenta com a quantidade total adsorvida. Os solos que apresentaram adsorção máxima elevada, (2, 3 e 8), apresentam baixos índices de recuperação enquanto que os solos com adsorção máxima menores, (1, 4 e 5), apresentam percentuais mais elevados de recuperação do fósforo adsorvido.

Colocando-se em gráfico, a quantidade dessorvida em relação ao número de extrações obtém-se uma curva, de modo geral, semelhante para todos os solos e concentrações (Figuras 4 e 4a.).

Relacionando-se a percentagem de P dessorvido em um processo em relação ao total dessorvido, para uma dada concentração, com o número de processos, observa-se que as curvas resultantes são também semelhantes (Figura 5).

Nos solos que apresentam alta capacidade de retenção, quando se oferecem baixas concentrações de fósforo, a quantidade dessorvida é mínima. Entretanto, o percentual extraído em cada dessor-

Tabela XI - Quantidade de fósforo desorvido em oito extrações sucessivas, com água, a partir de amostras equilibradas com 300, 600, 1200 e 2400 ppm P. Média de duas repetições. Tempos de desorção: 24 horas. Dados em microgramas de P por grama de solo. Temperatura -25-28°C.

Solo	P ofere- cido	P reti- do	a/b.100	1	2	3	4	5	6	7	8	Σ P des- sorvido	c/b.100
	- a -	- b -										- c -	
1	300	202,5	66,8	28,8	9,8	5,3	4,2	3,7	3,0	2,6	2,7	60,1	29,7
	600	356,0	61,0	42,3	18,1	13,1	10,5	8,5	6,6	6,6	4,6	110,3	31,0
	1200	624,0	52,0	117,6	35,5	19,7	16,3	12,5	10,2	9,3	7,5	228,6	36,6
	2400	600,0	25,0	198,0	72,3	34,2	25,5	19,9	15,7	11,5	10,3	387,4	64,5
2	300	286,5	95,5	2,3	2,3	1,7	1,5	1,4	1,2	1,4	1,0	12,8	4,5
	600	511,6	85,3	18,1	9,0	7,6	6,6	5,2	4,2	4,4	3,7	57,8	11,3
	1200	873,0	72,8	67,4	30,3	22,3	17,5	14,6	11,4	12,0	8,5	184,0	21,1
	2400	1324,0	55,2	194,3	83,7	61,8	41,8	32,5	25,0	22,6	16,2	477,9	36,1
3	300	292,1	97,4	0,9	1,5	0,8	0,7	0,6	0,6	0,3	0,3	5,7	2,0
	600	472,4	78,7	5,5	3,8	3,5	2,7	2,2	1,7	1,5	1,2	22,1	4,7
	1200	952,0	79,3	34,5	15,1	9,9	8,4	6,7	5,5	4,4	2,6	87,1	9,1
	2400	1496,0	62,3	176,6	59,7	36,0	25,1	18,6	15,1	12,8	4,8	348,7	23,3
4	300	281,5	93,8	6,7	4,1	4,4	4,1	3,4	3,5	2,1	1,0	29,3	10,4
	600	510,0	85,0	34,8	19,6	16,3	14,0	11,2	10,0	8,0	2,5	116,4	22,8
	1200	784,0	65,3	124,3	52,1	42,4	33,5	28,4	20,2	16,7	4,3	321,9	41,0
	2400	1176,0	49,0	200,4	121,6	68,4	64,2	48,4	38,8	29,1	6,8	577,7	49,1
5	300	239,0	79,9	30,0	12,4	5,8	3,6	2,2	2,0	1,6	2,1	59,7	25,0
	600	372,0	62,0	39,8	22,3	11,6	7,8	5,5	4,0	3,2	3,1	97,3	26,2
	1200	505,0	42,1	83,7	31,7	17,7	10,8	7,5	7,4	5,0	4,9	168,7	33,4
	2400	620,0	25,8	126,3	60,7	11,9	17,1	9,8	6,7	5,7	4,4	244,6	39,4
8	300	297,0	99,0	0,4	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4	4,7	1,6
	600	575,2	95,8	10,6	6,0	4,2	3,3	2,8	2,4	2,0	0,9	32,2	5,6
	1200	986,5	82,2	55,8	24,6	23,9	15,5	12,2	11,3	10,7	7,3	161,3	16,4
	2400	1568,0	65,3	162,5	89,9	60,6	47,9	32,7	23,6	20,4	16,3	453,9	28,9

ção em relação ao total dessorvido, é maior que em altas concentrações. Isto é também verdadeiro para solos com menores capacidades máximas de adsorção.

O fato de que as curvas em diferentes solos e em diferentes concentrações apresentaram formas semelhantes, significa que os mesmos mecanismos devem estar envolvidos na retenção de fosfatos em altas e baixas concentrações. Pode-se admitir, também, que esses mecanismos competem igualmente em todas as faixas de concentrações.

As quantidades remanescentes, após as 8 lavagens com água, variaram com o solo e com a concentração oferecida. Não se obtave indício de uma possibilidade de recuperação completa do fósforo, nem de que se possa atingir um limite de extração para um dado solo, quando são oferecidas concentrações crescentes. Após, oito dias eram extraídas apenas quantidades mínimas de fosfato, quer o solo estivesse saturado em alto nível, quer houvesse adsorvido frações menores de fosfato. *KAFKAFI et al.*, (1967), sugerem que a diminuição na concentração do meio favorece uma mobilidade aos íons retidos na superfície dos cristais, o que permite sua relocação para "sítios" com maior energia de ligação. *KURTZ et al.*, (1946), também atribuem o decréscimo na solubilidade de fosfatos adsorvidos à reorientação dos íons na superfície do adsorvente.

Nenhum dos solos adsorveu quantidade equivalente à adsorção máxima calculada para 24 horas. Não obstante, todos, em todas as concentrações, liberaram quantidades variáveis de fosfato, de 2% a cerca de 60%, e em um caso isolado, até 90%. Então a adsorção máxima, como foi calculada nos experimentos aqui relatados, pode ser considerada o limite máximo de retenção de fosfato de um determinado solo, mas não o limite abaixo do qual o fósforo não é disponível para as plantas. Esse resultado, aliás, já ficou claro no ensaio com painço.

Nas curvas das Figuras 4 e 4a. (plano superior), notam-se duas fases de dessorções, uma correspondente ao ramo fortemente inclinado da curva e a segunda ao patamar inferior assintótico ao eixo das abcissas.

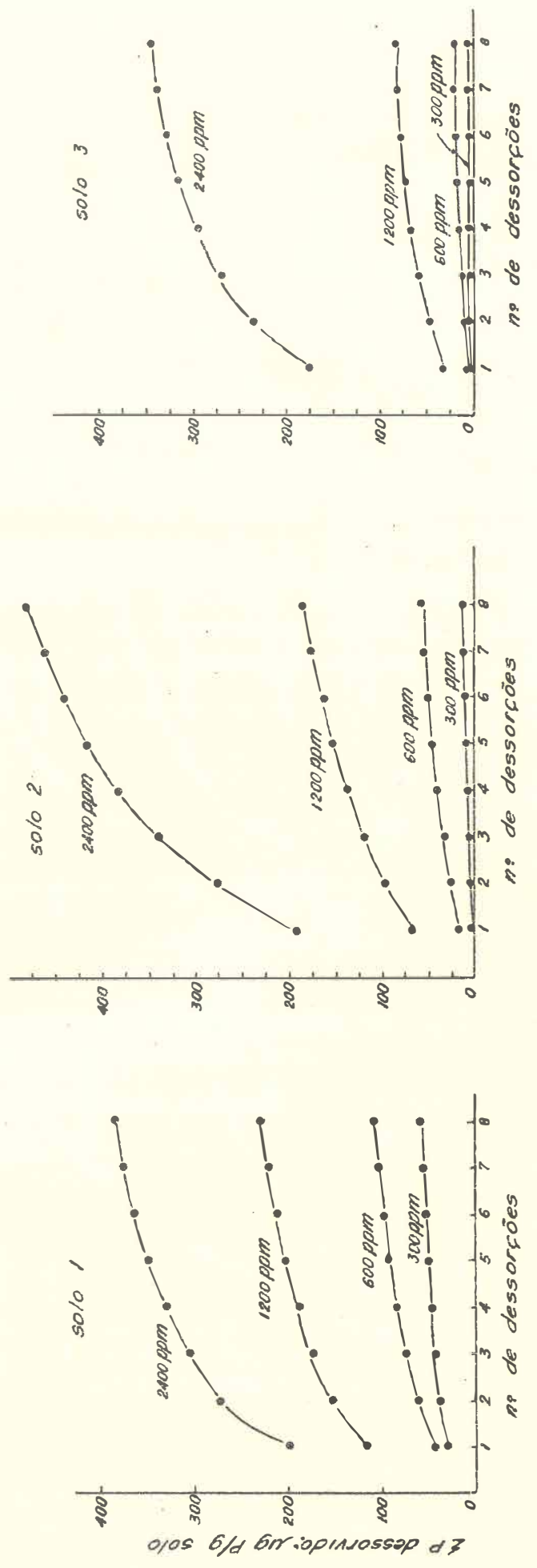
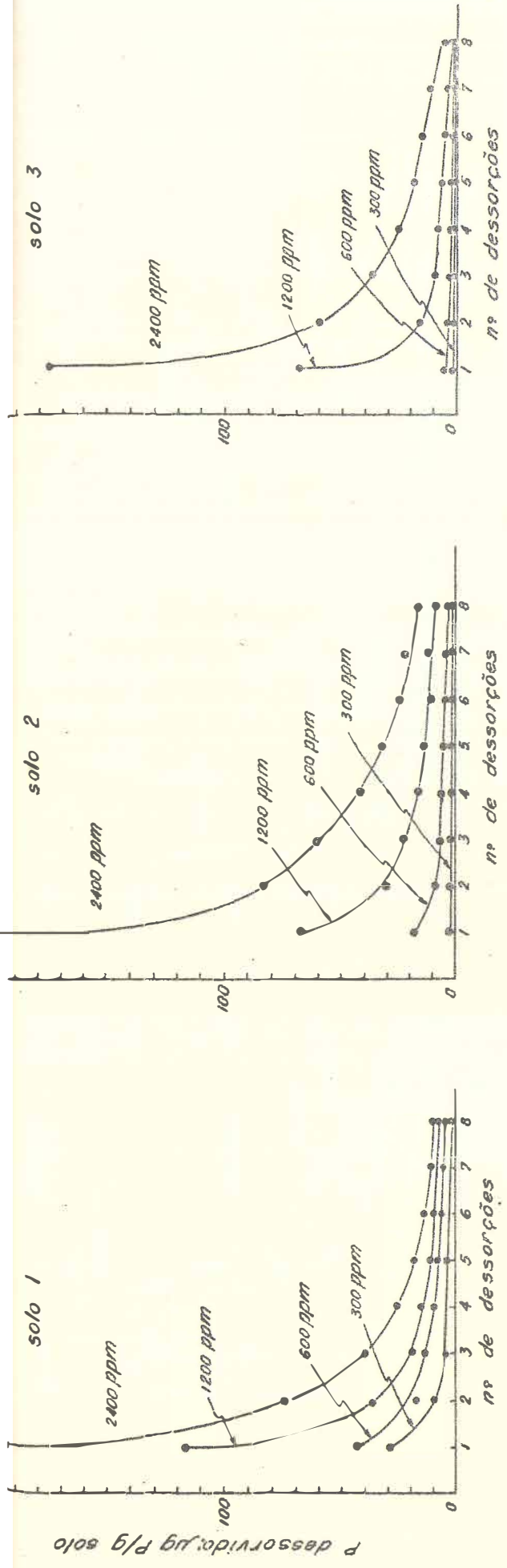


Figura 4. Dessorção de fósforo em água, após equilíbrio com quatro concentrações de fósforo, em função do número de processo. Solos 1, 2 e 3. Plano superior; quantidade desorvida em cada processo. Plano inferior: Dessorção acumulada até o processo considerado. As linhas \perp nam os pontos apenas para clareza. Não significam que o processo seja contínuo. Médias de duas repetições.

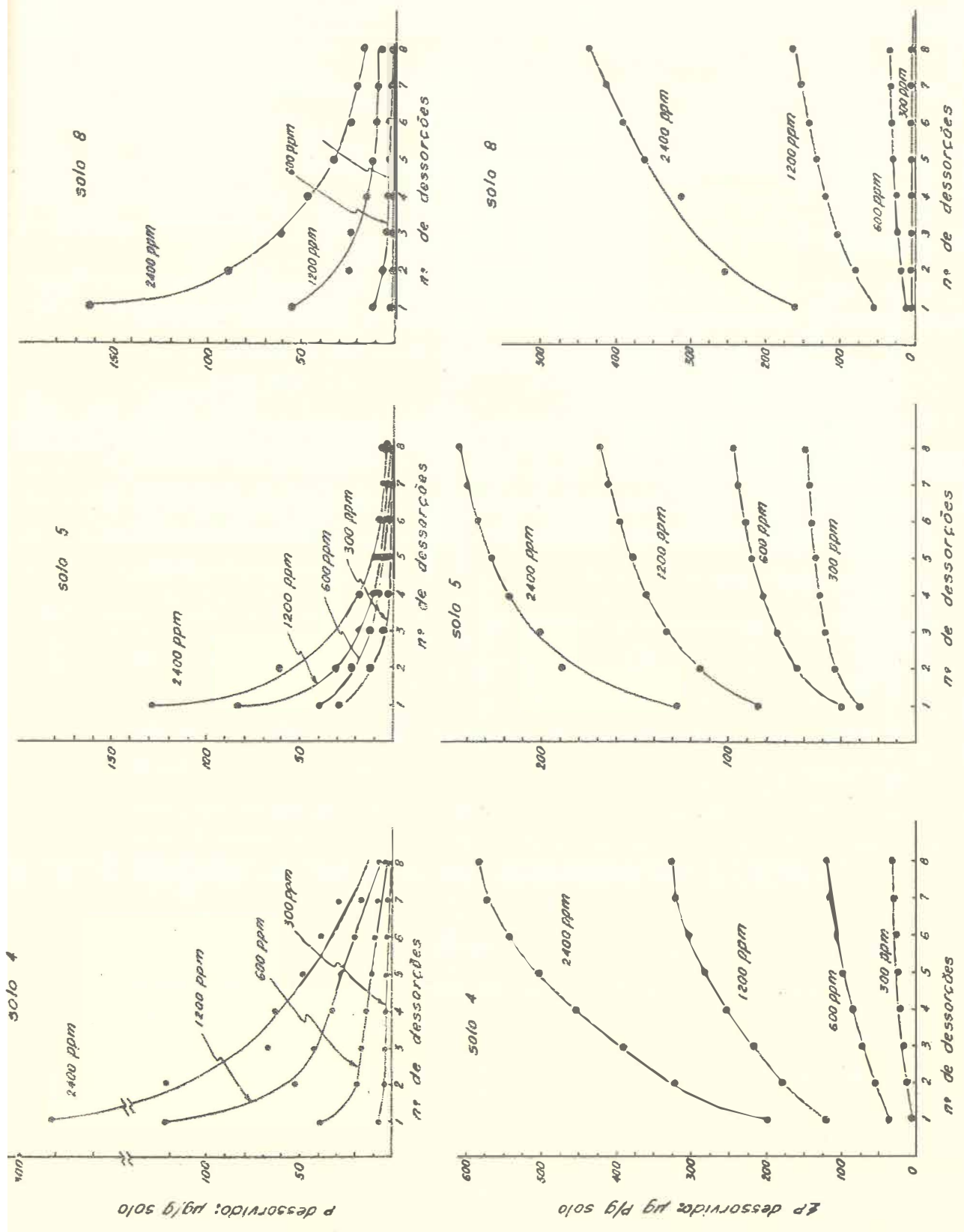


Figura 4a. Desorção de fósforo em água, após equilíbrio com quatro concentrações de fósforo, em função do número de processos. Solos 4, 5 e 8. Plano superior: quantidade desorvida em cada processo. Plano inferior: desorção acumulada até o processo considerado. As linhas representam os pontos apenas para clareza. Não significam que o processo seja contínuo. Médias de duas repetições.

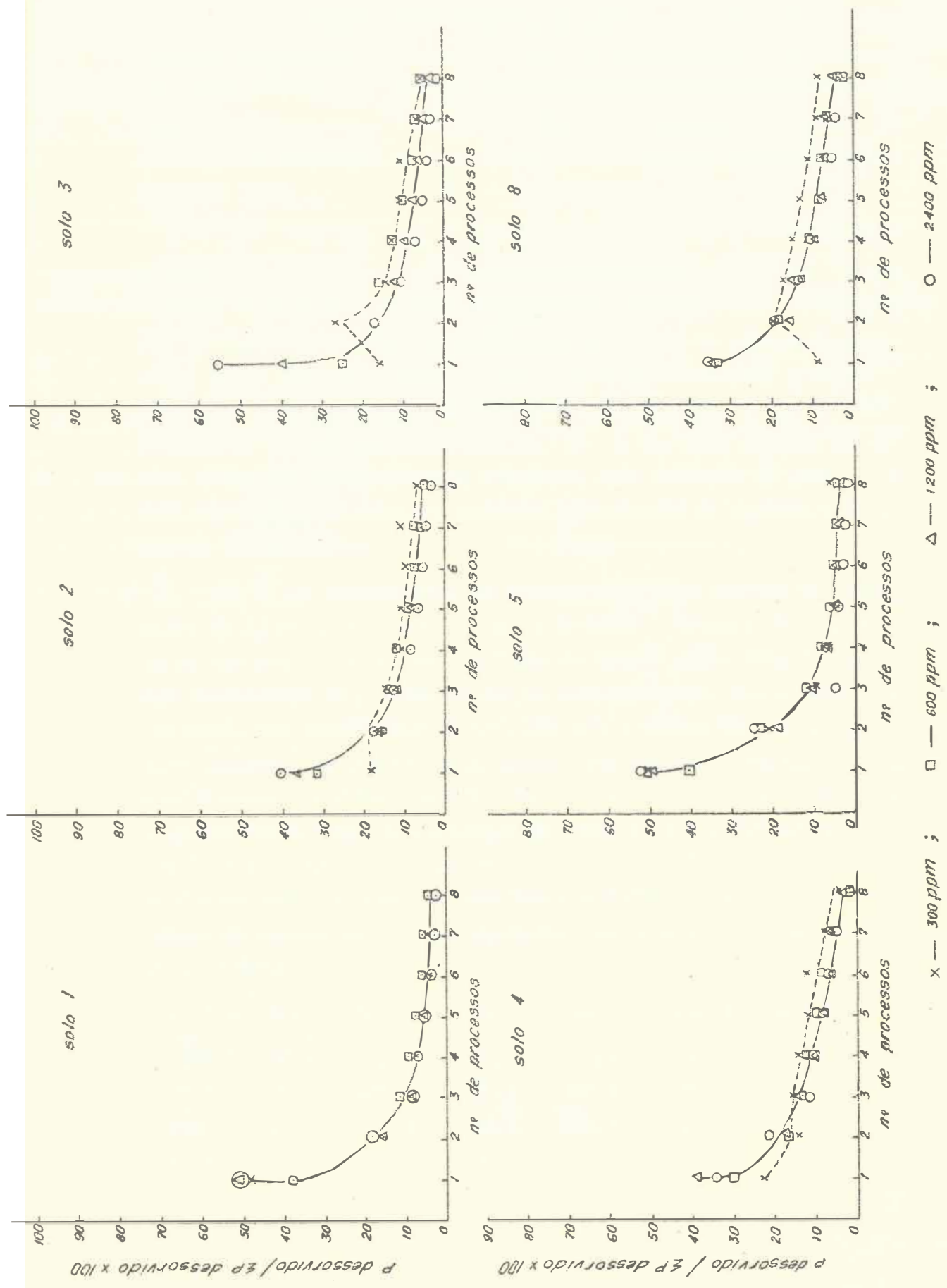


Figura 5. Porcentagem de fósforo desorvido em cada processo em relação ao total desorvido em uma dada concentração. Médias de duas repetições.

A diminuição drástica na quantidade extraída em processos sucessivos é atribuída por *FRIED e SHAPIRO, (1956)*, citados por *DAUGHTREY et al., (1973)*, ao equilíbrio entre a solução e o fosfato adsorvido, enquanto que a remoção de quantidades constantes se assemelha à dessorção de P de soluções saturadas de sais de fosfatos.

As primeiras dessorções devem retirar o P fracamente ligado à superfície das partículas. As dessorções seguintes devem colocar em solução o fósforo combinado em ligações mais enérgicas nas arestas dos minerais de argila, ou dissolver os compostos metálicos pouco solúveis. Desde que os processos de adsorção e dessorção atuam simultaneamente na interfase solo-solução, e que a precipitação do fósforo pelos cations Al, Fe e Ca pode ocorrer em vários graus de relação iônica, a participação relativa de cada um dos componentes do complexo coloidal na retenção do fosfato é difícil de ser estimada.

O procedimento de extrair o solo em equilíbrios sucessivos de 24 horas não permite uma apreciação envolvendo a cinética de dessorção. Entretanto, observa-se que os solos liberam pequenas quantidades de P mesmo em baixas concentrações. Nas curvas de somatória das quantidades dessorvidas com o número de processos, Figura 4, observa-se que os solos mantem uma taxa de liberação, a qual é menor nos solos com maior energia de retenção. Os solos 3 e 8 apresentavam taxas de liberação em torno de 0,3 a 0,5 ug P/g solo nas últimas extrações, e que equivalem a 0,03 a 0,05 ug P/ml. Após as 8 dessorções em água, as amostras continham ainda os seguintes teores em partes por milhão, de fósforo solúvel pelo método da Carolina do Norte.

P oferecido	Solo 1	Solo 2	Solo 3	Solo 4	Solo 5	Solo 8
300	52,0	51,0	20,7	173,5	59,9	75,3
600	75,3	192,0	30,5	382,0	92,5	160,5
1200	114,0	225,0	57,7	426,0	102,5	211,5
2400	174,0	474,0	137,0	545,0	218,5	456,0

OLSEN e DEAN, (1965), afirmam que solos da Califórnia com teores em P solúvel em água, acima de 0,13 ppm, não responderam à adubação fosfatada. O nível crítico para o fósforo solúvel no extrator da Carolina do Norte para solos brasileiros, tem variado de 7 a 12 ppm. (*LOURENÇO et al., 1970, MIELNICZUK et al., 1969*). Pode-se então concluir que, mesmo com a dose de 300 ppm de fósforo, e apesar da alta capacidade de retenção, os solos eram capazes de manter uma taxa de liberação de fósforo suficiente para o desenvolvimento das plantas, fato esperado desde que essa dose corresponde a uma generosa adubação fosfatada.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

A fim de determinar as características do solo envolvidas na retenção e liberação do fosfato, e no seu aproveitamento pelas plantas, foram realizados diversos experimentos de adsorção, dessorção, troca isotópica e utilização de fosfato pelas plantas, em seis solos do Estado do Paraná.

Os experimentos de adsorção foram feitos em quatro níveis de CaCO_3 , agitando-se 5 g de solo, de tamanho de partícula menor que 1 mm, com 50 ml de solução de KH_2PO_4 , pH 7, em aparelho rotatório horizontal, durante nove dias. Após esse período, a suspensão era centrifugada, filtrada, e o fósforo no sobrenadante, determinado colorimetricamente. As quantidades de P oferecido eram 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 2000 e 2500 ppm, para o nível zero de CaCO_3 . Para os demais níveis os tratamentos 50 e 100 ppm eram omitidos. As quantidades de CaCO_3 empregadas eram: ausência, uma, duas e três vezes e equivalente de acidez extraída com KCl N e titulada com NaOH 0,02 N. Os resultados foram interpretados usando-se as isotermas de adsorção de Langmuir.

A adsorção em função do tempo foi estudada, agitando-se porções de solo original, menor que 0,5 mm, na relação solo-solução de 1:10, com 300, 600, 1200 e 2400 ppm de P. Os tempos de adsorção eram 5, 10, 20, 30, 60 e 120 minutos, 6, 12 e 24 horas e 10 dias. Após a agitação a suspensão era centrifugada, filtrada e o P no sobrenadante analisado colorimetricamente.

Os ensaios de dessorção foram conduzidos com 3 g de solo e 30 ml de solução de KH_2PO_4 , pH 7. Os solos foram equilibrados com 300, 600, 1200 e 2400 ppm, por 24 horas, e em seguida foram feitas oito dessorções em água destilada, cada dessorção após um equilíbrio de 24 horas, com dois turnos de 6 horas de agitação e dois turnos iguais de repouso. Após o equilíbrio e a suspensão era centrifugada, filtrada e o P no sobrenadante era determinado colorimetricamente.

No ensaio com plantas, 10 sementes de painço foram postas a germinar em 500 g de solo, em vaso de polietileno, sob casa de vegetação. Após a germinação foram deixadas 5 plantas por vaso. Os tratamentos usados em relação ao fósforo eram: ausência, (P_0), metade da dose correspondente à adsorção máxima de Langmuir (P_1), e adsorção máxima (P_2), calculada esta pelos resultados do ensaio de nove dias, para os solos sem calcário. Os três níveis de fósforo foram testados, em ausência de calcário, e em solo corrigido com $CaCO_3$, em quantidade equivalente ao dobro da acidez titulável determinada para o ensaio de adsorção. As plantas foram colhidas após 40 dias, secas e pesadas. O delineamento foi de experimento inteiramente casualizado, e a análise da variância feita segundo *PIMENTEL GOMES (1970)*.

A determinação do fósforo isotopicamente trocável foi realizada com 3 g de solo e 30 ml de soluções de KH_2PO_4 , pH 7. As quantidades de carregador eram 250 ppm e o equivalente à adsorção máxima determinada para cada solo. Após 24 horas de equilíbrio entre o solo e a solução, adicionavam-se 100 microlitros de uma solução de NaH_2PO_4 , livre de carregador, com uma atividade de 4,5 micro-Curies. A suspensão era deixada em equilíbrio por mais 24 horas, após o que era centrifugada, filtrada, o P determinado colorimetricamente e a atividade medida em contador Geiger Muller, sobre uma alíquota do extrato evaporada em plancheta de aço inoxidável.

Todos os experimentos foram conduzidos em temperatura de laboratório, que variou de 25 a 28°C.

Dos resultados obtidos foi possível observar e concluir o que segue:

A adsorção de fosfato pelos solos em estudos pode ser descrita pelas isotermas de Langmuir.

Das características físicas e químicas do solo, que foram determinadas, apenas o teor de carbono orgânico apresentou boa correlação com a adsorção máxima calculada pela isoterma de Langmuir.

O tratamento com doses crescentes de carbonato de cálcio não teve efeito consistente sobre a capacidade de adsorção de fosfato pelos solos.

A adsorção aumentou com o tempo de reação. Em tempos muito curtos 5 e 10 minutos, a adsorção foi surpreendentemente alta.

O tempo de 24 horas parece ser suficiente para estudos de adsorção em condições de "quasi-equilíbrio".

Observaram-se três regiões de velocidades de adsorção. Uma que se completou até duas horas, uma segunda de 2 a 24 horas e a terceira em tempos superiores a 24 horas.

A adsorção em função do tempo obedeceu a uma curva do tipo

$$P = c \cdot x^b,$$

onde:

P, é a quantidade de P desorvido
c e b, são constantes experimentais e
x, é o tempo.

Os dados colocados em gráfico duplo logaritmico forneceram uma linha reta.

A velocidade de adsorção pode ser calculada pela fórmula

$$v = a \cdot b \cdot x^{b-1},$$

em que:

v, é a velocidade em ug P/g solo/segundo,
a e b, são respectivamente, a intersecção e a inclinação da reta obtida no gráfico duplo logaritmico da adsorção em função do tempo, e
x, é o tempo.

A adsorção máxima não variou consistentemente com o tempo de reação.

A constante correlacionada com a energia de retenção aumentou com o aumento do tempo de reação.

Solos com alta capacidade de adsorção apresentam maiores velocidades de adsorção, do que solos com menor capacidade de retenção.

O ensaio com plantas mostrou que os solos respondem positivamente à adubação fosfatada.

A metade da quantidade de fósforo correspondente à adsorção máxima calculada pela isoterma de Langmuir, foi suficiente para prover bom desenvolvimento às plantas.

O fósforo isotopicamente trocável apresentou boa correlação com a adsorção máxima, quando a quantidade de carregador foi a correspondente à saturação.

O ensaio de dessorção demonstrou que apenas fração do fósforo adsorvido é liberado para a solução. O percentual recuperado é baixo em relação ao total adsorvido.

Solos com maior capacidade de adsorção dessorvem menos fosfato que solos com menor capacidade máxima.

As curvas de dessorção são semelhantes para todos os solos e concentrações, sugerindo que os mesmos mecanismos de liberação estão operando durante a dessorção.

Parece evidente que ao menos duas reações de dessorção ocorrem em equilíbrios sucessivos em água. A primeira deve liberar os fosfatos fracamente ligados à superfície e a segunda deve ser devida à dissolução dos precipitados formados durante a saturação.

Os resultados do ensaio de dessorção demonstram que os solos devem apresentar boa capacidade de resposta à adubação fosfatada, e uma vez convenientemente fertilizados, são capazes de manter uma taxa de liberação de fósforo suficiente para o crescimento das plantas.

6. SUMMARY AND CONCLUSIONS

6.1. In order to determine soil characteristics involved in the dynamics of phosphate and its utilization by the plant, several experiments on sorption, desorption and isotopic exchange were carried out using samples of six soils from the State of Parana, Brasil.

6.2. Adsorption experiments were conducted by shaking 5.0 g of soil, particle size less than 1 mm, treated with four levels of CaCO_3 , with 50 ml of KH_2PO_4 pH 7.0 in a rotatory horizontal shaker during 9 days. The suspension was then centrifuged, filtered and P in the supernatant was analysed by colorimetry with the aid of the sulfo-bismuth-molybdic reagent, ascorbic acid being used as reductant. P was supplied to provide 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 2000 and 2500 ppm in the case of zero level of CaCO_3 ; in the other levels treatments 50 and 100 ppm were omitted. The quantities of CaCO_3 used were: zero, 1, 2 and 3 times the equivalent of the acidity extracted with N KCl and titrated with 0.02 N NaOH. Results were interpreted by using the adsorption isotherm due to Langmuir.

6.3. As a function of time, adsorption was studied by shaking portions of the original soils, particle size less than 0.5 mm with a ratio soil: solution of 1:10 with 300, 600, 1200 and 2400 ppm of P. Shaking periods were as follows: 5, 10, 20, 30, 60 and 120 minutes, 6, 12 and 24 hours and 10 days. After the experimental period the solutions were centrifuged, filtered and P was determined in the supernatant by the colorimetric method previously mentioned.

6.4. Desorption experiments were carried out using 3.0 g of soil and 30 ml of KH_2PO_4 solution, pH 7.0. Soils were put into equilibrium with 300, 600, 1200 and 2400 ppm of P during 24 hours; afterwards 8 successive desorptions were induced with distilled water; each desorption was caused after 24 hours of equilibrium with two turns of 6 hours of shaking and two turns of 6 hours each of rest. After equilibration the suspension was centrifuged, filtered and P in the supernatant was determined colorimetrically, as described.

6.5. In the experiment with plants 10 millet seeds were germinated in 500 g of soil contained in plastic pots in the green house. After germination plants were thinned to 5 per pot. With respect to phosphorus the treatments were as follows: no addition (P_0), half of the dosage corresponding to the maximum adsorptions according to Langmuir (P_1), and maximum adsorption as calculated through the results in the experiment with 9 days of duration when CaCO_3 was not applied. The three levels of P were checked in the absence of CaCO_3 and with the addition of same in a quantity equivalent to the titratable acidity as determined in the adsorption experiment. Harvesting took place after 40 days when plants were cut off, dried and weighed. The experimental design was completely randomized; analysis of variance was done according to *PIMENTEL GOMES (1970)*.

6.6. The determination of isotopically exchangeable P was conducted by using 3.0 g of soil and 300 ml of KH_2PO_4 solutions, pH 7.0. The quantities of the carrier were 250 ppm P and the equivalent to the maximum adsorption as determined for each soil. After 24 hours equilibration 100 microliters of carrier-free NaH_2PO_4 were added, the activity being 4.5. microcuries. The suspension was left in equilibration during 24 more hours, centrifuged, filtered and analysed for inert P and ^{32}P , the former colorimetrically as described and the latter by counting an aliquot after drying over a stainless steel planchet.

6.7. All experiments were carried out at room temperature, between 25 and 28°C.

6.8. The experimental results allowed for the following conclusions to be taken.

6.8.1. Langmuir's isotherm adequately describes P adsorption in the soils under study.

6.8.2. Among the various chemical characteristics of the soils which were considered, only organic carbon presented strong correlation with maximum adsorption as calculated by Langmuir's isotherm.

6.8.3. CaCO_3 did not consistently affect P adsorption capacity in the various soils.

6.8.4. Time did increase adsorption which nevertheless was surprisingly high with 5 and 10 minutes of contact; 24 hours seems to be sufficient for adsorption studies in "quasi-equilibration". Three clear regions of velocity of adsorption could be seen graphically: one completed in 2 hours, another one corresponding to the period 2-24 hours, and a third one in periods beyond 24 hours. Adsorption as a function of time obeyed an equation of the type

$$P = c \cdot x^b \quad \text{wherein}$$

P = quantity of adsorbed P

c = experimental constant

b = experimental constant

x = time;

when plotted in double logarithmic paper a straight line is obtained. Maximum adsorption did not consistently vary with reaction time. The constant related with retention energy did increase with reaction time. Soils with high adsorption capacity presented higher adsorption velocities.

6.8.5. The experiment with plants has shown that all soils benefited from the phosphatic fertilization; the dosage corresponding to half maximum adsorption was sufficient for good growth.

6.8.6. Isotopically exchangeable phosphorus gave good correlation with maximum adsorption when the amount of carrier corresponded to saturation.

6.8.7. Desorption experiment demonstrated that only part of the adsorbed P is liberated into the solution; the percentage of recovery is low in relation to total adsorption. Soils with higher adsorption capacity deserve less P. The desorption curves are similar for all soils and for all concentrations thus suggesting that the same mechanisms are in operation. It seems evident that at least two desorption reaction occurs in successive equilibrations with water: the first one should liberate phosphate weakly bound to the surface; the second one should be due to the solution of precipitates which were formed during saturation. The experimental results suggest that the soils under study must show good response to phosphatic fertilization, and when adequately provided with P, must be capable of keeping a rate of liberation of the element sufficient for the growing of plants.

7. LITERATURA CITADA

- ADAMSON, A.W., 1960 - Physical chemistry of surfaces. p. 470. Wiley. (Interscience) N.Y. (Citado por Larsen, 1967).
- AGRI DIGEST, . 1964 - Phosphoric acid in the soil. Agri Digest 1:8 . 13.
- AMER, F. 1962 - Determination of ^{32}P exchangeable phosphorus in soils. Em Radioisotopes in soil-plant nutrition studies. Proceedings of a symposium. Bombay. FAO. Int. Atom. En. Ag. - Vienna.
- _____, D.R. BOULDIN, C.A. BLACK e F.R. DUKE, 1955 - Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and P^{32} equilibrium, Pl. Soil, 6 (4): 391-409.
- ANASTÁCIO, Ma. L.A., 1968 - Fixação de fósforo nos solos brasileiros M.A. - EPE-EPFS-Bol.Tec. nº 4. Rio de Janeiro
- AYRES, A., 1934 - Phosphate fixation in Hawaiian soils. II. Hawaii. Planters' Rec. 38:131-145 (citado por Davis, 1935).
- BACHE, B.W. e E.G.WILLIAMS, 1971 - A phosphate sorption index for soils. I. Soil Sci 22(3):289-301.
- BARBIER, G., 1956 - Introduction a l'etude des phosphates du sol. Extraits des rapports de VI^e Congrès International de La Science du Sol. Paris.
- _____, 1963 - Etude avec l'aide d isotopes de la retencion et de l'emission des ions dans le sistema sol radicales. Extrato de: L'Energia nucleare in agricultura. Comitato Nazionale Energia Nucleare. Maggio, 1963.
- BARBIER, CHAVANNES Y MIALLET, 1946 - Ann. Agr. 16.7.33 (citado por Sequeiros, 1949).
- BARROW, N.J., 1970 - Comparison of the adsorption of molybdate sulfate and phosphate by soils. Soil Sci, 109:282-287.
- BHAT, K.K.S. e S. BOUYER, 1968 - Influence de la matiere organique sur le phosphore isotopiquement diluable dans quelques types de sols tropicaux. Em Isotopes and radiation in soil organic-matter studies. Proc. of a Symposium. Vienna.

- BODZIAK Jr., C. D.M.P.SOUZA e J.C.S. RISPOLI, 1967 - Fixação do fósforo em solos da região cafeeira do Estado do Paraná Rev. da Esc. Agron. Veter. 3:33-46.
- BRAUNER, J.L., R.A. CATANI e W.C. BITTENCOURT, 1966 - Extração e de terminação do alumínio trocável do solo. An.Esc.Sup. Agr. Luiz de Queiroz, 23:53-73.
- BROMFIELD, S.M. - 1964 - Relative contribution of iron and aluminium in phosphate sorption by acid surface soils. Nature - 201: 321-322.
- _____, 1965 - Studies of the relative importance of iron and aluminium in the sorption of phosphate by some Australian soils. Aust. J. Soil Res. 3:31-44.
- CATANI, R.A. e O.C.BATAGLIA, 1968 - Formas de ocorrência do fósforo no solo latossólico roxo. An. Esc. Sup. Agr. "Luiz de Queiroz" - 25:99-119.
- _____ e D. PELEGRINO, 1960 - Avaliação da capacidade de fixação de fósforo pelo solo. An. da Esc.Sup.Agr. "Luiz de Queiroz" - 17:19-27.
- _____, J.R. GALLO e H. GARGANTINI, 1955 - Amostragem de Solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Inst.Agr. Camp. - Bol.69 - Campinas.
- CATE, R. e L.A. NELSON, 1965 - Um método rápido para correlação de análise de solo com ensaios da adubação. International Soil Testing, Technical Bull no. 1.
- CHO, C.M., 1963 - Soil and phosphate interaction mimeografado. 9 p.
- _____ e A.C.CALDWELL, 1959 - Forms of Phosphorus and fixation in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23(6):458-460.
- CLARK, J.S. e M.PEECH, 1960 - Influence of neutral salts on the Phosphate ion concentration in soil solution. Soil Sci Soc. Am. Proc.24:346-348.

- COLEMAN, N.T., J.THORUP e W.A.JACKSON, 1960 - Phosphate sorption reaction that involve exchangeable Al. Soil Sci. 90 (1): 1-7
- CRAWLEY, J.T., 1902 - Fixation of phosphoric acid in soil. Jour. Amer. Chem. Soc. 24:1114-1119 (citado por Davis, 1935).
- DABIN, B., 1970 - Méthode d'étude de la fixation du phosphore sur les sols tropicaux. Coton Fibres Tropicales, 25 (2): 213-234.
- DAUGHTREY, Z.W., J.W. GILLIAM e E.J.KAMPRATH, 1973 - Phosphorus supply characteristics of acid organic soils as measured by desorption and mineralization. Soil Sci. 115(1):18-24.
- DAVIS, L.F., 1935 - Sorption of phosphates by non calcareous Hawaiian soils. Soil Sci. 40:129-158.
- DEAN, L.A., 1949 - Fixation of soil phosphorus. Adv. Agronomy 1949. 1:391-411.
- ELLIS Jr., R. e E. TRUOG, 1955 - Phosphate fixation by montmorillonite. Soil Sci. Soc.Am. Proc. 19:451-454.
- FASSBENDER, H.W., 1966 - La adsorción de fosfatos en suelos fuertemente ácidos y su evaluación usando la isoterma de Langmuir. Fitot. Latinoam. 3(1-2):203-216.
- _____, 1969 - Phosphorus fixation in tropical soils. Agri Digest, 18:20-28.
- _____, 1969a - Retención y transformación de fosfatos en latosoles de la amazonia del Brasil. Fitot. Latinoam. 6(1):1-9.
- FORD, M.C., 1933 - The nature of Phosphorus fixation in soils. J. Amer. Soc. Agron. 25:134-144. (citado por Davis, 1935.).
- FRIED, M. e R.E.SHAPIRO, 1956 - Supply patterns of various soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 20:471-475 (citado por DAUGHTREY et al, 1973).
- GUNARY, D., 1970 - A new adsorption isotherm for phosphate in soil. J. Soil Sci. 21:72-77.

- GUTNIK, V., J. BALCAR, H. BEHRENS & E. ACEVEDO, 1967 - Influência del pH sobre la fijacion de fósforo en suelos derivados de cenizas volcánicas. *Agricult. Tecn.* 27(4): 141-143.
- HANCE, F.E., 1933 - Phosphate fixation in Hawaiian soils. *Hawaii. Planters' Rec.* 37:182-196 (citado por Davis, 1935).
- HARTER, R.D., 1968 - Adsorption of phosphorus by lake sediment. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32:514-518.
- HEMWALL, J.B., 1957 - The fixation of phosphorus by soils. *Advances Agronomy*, 9:95-112.
- HSU, P.H., 1964 - Adsorption of phosphate by aluminium and iron in soils. *Soil Sci. Soc. Proc.* 28 (4): 474-478.
- _____, 1965 - Fixation of phosphate by aluminium and iron in Acid Soils. *Soil Sci.* 99 (6):398-402.
- _____ e M.L.JACKSON, 1960 - Inorganic phosphate transformations by chemical weathering in soils as influenced by pH. *Soil Sci.* 90:16-24.
- HUSSAIN, A. e K.KYUMA, 1970 - Charge characteristics of soil organo mineral complexes and their effect on phosphate fixation. *Soil Sci. and Plant Nutr.* 16(4):154-162.
- KAFKAFI, V. e B. BAR YOSEF, 1969 - The effect of pH on the adsorption and desorption of silica and phosphate on and from kaolinite. *Proc. of Int. Clay Conf.* 1:691-696. Tokio.
- _____, POSNER, A.M. e J.P. QUIRK, 1967 - Desorption of phosphate from kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31 (3):348-353.
- KILMER; V.T., 1960 - The estimation of free iron oxides in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 24:420-421.
- KINJO, T. e P.F. PRATT, 1971 - Nitrate adsorption: II. In competition with chloride, sulphate and phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35(5):722-728.
- KUO, S. e E.G. LOTSE, 1972 - Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36:725-729.

- KURTZ, L.T., 1953 - Inorganic phosphorus in acid and neutral soils. Em Soil and fertilizer phosphorus in crop nutrition. Ed. por W.H.Pierre e A.G.Norman. Agronomy, 4:59-88.
- _____, E. TURK e R.BRAY, 1946 - Phosphate adsorption by Illinois soils. Soil Sci. 61:111-124.
- LAMM, C.G., 1973 - Lectures notes on soil chemistry and fertility. CENA, Piracicaba. Mimeografado 47 pg.
- _____ e J.M.ANDERSEN, 1969 - Plant nutrient availability in soils. I. Quantiti - intensity relationships of phosphorus Acta.Agr. Scand. 19:55-65.
- LARSEN, S., 1964 - In the relationship between lábile and non-lábile phosphate in soils. Acta Agric. Scand. 14(4):249-253.
- _____, 1966 - The solubility of phosphate in a calcareous soil. J.Soil Sci 17:121-126.
- _____, 1967 - Soil phosphorus. Adv. Agron., 19:151-210. Academic Press Inc. N.Y.
- LOPES, O.E., 1972 - Contribuição ao estudo das relações entre o zinco e o fósforo na nutrição de plantas. Tese de Doutorado. Esc.Sup.Agr."Luiz de Queiroz" - Piracicaba.
- LOURENÇO, S., M.G.RAMOS, R.BINSACK, R.E KALKMANN, O.MUZILLI, F.G.MU_NHOZ e J.M.PAUL, 1970 - Ensaio de calibração de análise de solos, com trigo no Estado do Paraná. Resultados preliminares. Mimeografado-14 pg.
- MALAVOLTA, E., 1973 - Pesquisa agrícola e desenvolvimento econômico Mimeografado. 9 p.
- MARSHALL, E.C., 1964 - The physical chemistry and mineralogy of soils. Vol.I. Soil materials. John Wiley & Sons, Inc. N.Y. - 388 pp.
- MCCONAGHY, S., J.W. STEWART e M.MALEK, 1966 - Soil - phosphate status as measured by isotopic-exchange and other techniques. Tras. Comm. II & IV, Int. Soc. Sci. Aberdeen. 151-160.

- MCGEORGE, W.T., 1922 - Phosphate in Hawaiian soils. The combinations and their availability. Hawaii. Planters' rec. 26:11-27, (Citado por Davis, 1935).
- _____ e J.F.BREAZEALE, 1932 - Studies on iron, aluminium and organic phosphates and phosphate fixation in calcareous soils. Ariz. Agr. Exp. Sta. Tech. Bull. 40 (citado por Davis, 1935).
- MELLO, F.A.F., M.O.C.BRASIL SOB^o e S. ARZOLLA, 1965 - Apostilas de práticas de química agrícola - Análises de solo. Mimeografado-47 pg. Piracicaba.
- MIDGLEY, R.R., 1931 - The movement and fixation of phosphates in relation to permanent pasture fertilization. J. Amer. Soc. Agron. 23:788-799 (citado por Davis, 1935).
- MIELNICZUK, J. A.LUDWICK e H.BOHNEN - Recomendações de adubo e calcário para os solos e culturas do Rio Grande do Sul. Univ. Fed. Rio Gde. do Sul. Fac. Agron. Vet. Bol. Tec. 12. Porto Alegre-Brasil.
- MOURA F^o, W., 1970 - Studies of a latossol roxo (Eutrústox) in Brasil: Clay mineralogy, micromorfology effect of ion release, and phosphate reaction. Ph.D.Thesis. North Carolina State Univ. Raleigh, N.C.
- MULJADI, D., A.M.POSNER e J.P.QUIRK, 1966 - The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite gipsite and pseudobohemite. J.Soil Sci. 17(2):212-247.
- NAGARAJAH, S., A.M.POSNER e J.P.QUIRK, 1968 - Desorption of phosphate from kaolinite by citrate and bicarbonate. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 32(4): 507-510.
- NEPTUNE, A.M.L., 1966 - Fertilidade de solos. Fundamentos de sua avaliação. Mimeografado 54 pg. - Piracicaba.
- OLSEN, S.R., 1953 - Phosphorus in alkaline and calcareous soils. Inorganic phosphorus in alkaline and calcareous soils. Em soil and fertilizer phosphorus in crop nutrition. Ed. W.H.Pierre e A.G.Norman. Agronomy 4:89-122.

- OLSEN, S.R. e L.A.DEAN, 1965 - Phosphorus. Em Methods of soil analysis Chemical and microbiological properties. Ed. C.A.Black, D.D. Evans, J.L.White, L.E.Ensminger e F.E.Clark. Agronomy 9:1035-1049.
- _____ e F.WATANABE, 1957 - A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm Soil Sci. Soc. Am. Proc. 21:144-149.
- PIMENTEL GOMES, F., 1970 - Curso de Estatística Experimental - Piracicaba . São Paulo. 4a. ed. 430 pg.
- PIPER, C.S., 1942 - Soil and plant analysis. Univ. of Adelaide. Hassel Press. (citado por Williams, 1960).
- PISSARIDES, A., J.W.B.STEWART e D.A.RENNIE, 1968 - Influence of cation saturation on phosphorus adsorption by selected clay minerals Can. J.Soil Sci. 48:151-157.
- PRATT, P.F., 1966 - Química do Solo. Curso Intensivo nº 1 Tradução de L.Vettori e A.Nascimento. Convênio MA/DPFS-USAID/BR. Resource Survey Pro-Ag. 512-15-120-249. Mimeografado 87 pp.
- RAJAN, S.S.S. e R.L.FOX, 1972 - Phosphate adsorption by soils - Influence of time and ionic environment on phosphate adsorption. Comm. in Soil Sci. & Plant Anal. 3(6), 493-504.
- REEVE, N.G. e M.E. SUMMER, 1970 - Effects of aluminium toxicity and phosphorus fixation on crop growth on oxisols in Natal, Soil Sci.Soc.Am. Proc. 34(2): 263-267.
- RODRIGUEZ, O. e C.SANCHEZ, 1968 - Fijacion del fosforo por cuatro tipos de suelos de sabana. Oriente Agrop. 1(1):23-33.
- RUSSEL, R.S., J.B.RICKSON e S.L.N.ADAMS, 1954 - Isotopic equilibria between phosphates in soil and their significance in the assessment of fertility by tracer methods. J.Soil Sci., 5(1):85-105.
- SÁ, J.P.M.Jr., I.F.GOMES e A.L.VASCONCELOS, 1968 - Retenção de fósforo em solos da zona da mata de Pernambuco. Pesq.Agropec. Bras.3: 183-188.

- SEQUEIROS, J.M., 1949 - Los mecanismos de fijación y aportación del fósforo inorgánico en sistemas de suelos. Ideas y conocimientos actuales. Bol.Inst.Nac.Inv.Agron. 9(21):425-442.
- SHAPIRO, R. e M. FRIED, 1959 - Relative release and retentiveness of soil phosphate. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23(3):195-198.
- SOKOLOV, A.V. (sem data) - Determination of reserves of available phosphates in the soil, their composition and mobility.
- STOUT, P.R., 1939 - Alterations in the cristal structure of clay minerals as a result of phosphate fixation. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 4:177-182.
- SUBRAMANIAN, T.R., 1965 - Studies on the exchangeable phosphorus in soils and clay minerals. Indian J. Agric. Sci. 35:79-84.
- SUTTON, C.D. & D.GUNARY, 1969 - Phosphate equilibria in soil. Em: Ecological aspects of the mineral nutrition of plants. British Ecological Soc. Symposium nº 9. Ed. R.Rorison. Blackwell Scientific Publication. Oxford. 484 pp.
- SYERS, J.K., T.D.EVANS, J.D.H.WILLIAMS e J.T.MURDOCK, 1971 - Phosphate sorption parameters of representative soils from Rio Grande do Sul, Brasil, Soil Sci. 112(4):267-275.
- _____, J.T.MURDOCK & J.D.H.WILLIAMS, 1970 - Adsorption and desorption of phosphate by soils. Soil Sci and Plant anal. 1(1):52-67.
- TALIBUDEEN, O., 1958 - Isotopicall exchangeable phosphorus in soils. III.The fractionation of soil phosphorus. J.Soil Sci., 9(1): 120-129.
- ULRICH, B., H.LIN e H.KARAPURKAR, 1962 - Kinetics of isotopic exchange between soil phosphates soil solution and plant. En Radioisotopes in soil-plant nutrition studies. Proceedings of a symposium. Bombay. Int.Atom.En.Ag., Vienna.
- VETTORI, 1969 - Métodos de análise de solo. E.P.F.S. - EPE - Min.Agric. Bol.Téc. nº 7 - Rio de Janeiro.

- VOLK, V.V. & E.O. McCLEAN, 1963 - The fate of applied phosphorus in four Ohio soils. Soil Sci.Soc. Am. Proc. 27:53-58.
- WEISER, V.L., 1933 - Fixation and penetration of phosphates in Vermont soils. VT. Agr. Exp. Sta. Bull. 356. (citado por Davis, 1935).
- WILLIAMS, E.G., 1960 - Some aspects of phosphate retention and availability in soils. 7th Intern. Congress of Soil Sci. IV. 76: 604-611.
- WOODRUFF, J.R. e E.J. KAMPRATT, 1965 - Phosphorus adsorption maximum as measured by the Langmuir isotherm and its relationship to phosphorus availability. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 29:149-150.
- WRIGHT, B.C. e M. PEECH, 1960 - Characterization of phosphate reaction products in acid soils by the application of solubility criteria. Soil Sci. 90:32-43.