

***CAPACIDADE DE FIXAÇÃO DE FÓSFORO POR SOLOS DOS ESTADOS  
DA BAHIA E SERGIPE. INFLUÊNCIA DO pH E TEMPO DE REAÇÃO***

***JOELITO DE OLIVEIRA REZENDE***  
ENGENHEIRO-AGRÔNOMO

***Prof. Dr. Francisco de Assis Ferraz de Mello***  
ORIENTADOR

Dissertação apresentada à Escola Superior  
de Agricultura "Luiz de Queiroz"  
para a obtenção do Título de Mestre.

**PIRACICABA**  
**São Paulo**  
**1974**

P E N S O ...

E ao me perguntarem -- tenho certeza que o farão -- qual o proveito que tirei do curso após tanto estudo direi, envaidecido, que aumentei enormemente o conhecimento da minha ignorância ...

O AUTOR

**D E D I C O**

**Aos meus pais e irmãos**

**À minha espôsa e filhos**

A G R A D E Ç O às seguintes pessoas e instituições:

Prof. Dr. Francisco de Assis Ferraz de Mello

Engº Agrº Archimar Bittencourt Baleeiro

Engº Agrº José de Vasconcellos Sampaio

Engº Agrº Haroldo Anísio Alves

Engº Agrº Djalma Baptista Bahia

Engº Agrº Antonia Fonsêca de Jesus

Engº Agrº Luciano da Silva Souza

Engº Agrº Luiz Francisco da Silva Souza

Engº Agrº Jayme de Cerqueira Gomes

Engº Agrº Moacyr Omena de Oliveira

Engº Agrº Ranulfo Correia Caldas

Prof. Dr. Zilmar Ziller Marcos

Universitário Antônio da Silva Souza

Srs. Wilson Pinto e Abelardo A. dos Santos

Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq)

Instituto de Pesquisas Agropecuárias do Leste (IPEAL)

E.S.A. "Luiz de Queiroz" - Universidade de S. Paulo

## BIOGRAFIA DO AUTOR

JOELITO DE OLIVEIRA REZENDE, natural de ARACAJU, Estado de Sergipe, nascido a 27 de fevereiro de 1943, fi lho de José Vieira de Rezende e de Dona Maria de Oliveira Rezende.

Diplomado Engenheiro Agrônomo pela Escola Agronômica da Universidade Federal da Bahia, em 15 de dezembro de 1968.

Técnico da Seção de Solos do Instituto de Pesquisas Agropecuárias do Leste (IPEAL) desde janeiro de 1969, dedicado a estudos sobre Fertilidade do Solo.

Bolsista do Conselho Nacional de Pesquisas desde agosto de 1971.

# C O N T E Ú D O

	Página
1. INTRODUÇÃO . . . . .	1
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA. . . . .	4
2.1. Influência do alumínio trocável na fixação do fósforo . . . . .	6
2.2. Influência dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio na fixação do fósforo . . . . .	8
2.3. Influência das argilas silicatadas na fixação do fósforo . . . . .	15
2.4. Influência do cálcio e magnésio na fixação do fósforo . . . . .	19
2.5. Influência da matéria orgânica na fixação do fósforo . . . . .	23
3. MATERIAL E MÉTODOS . . . . .	25
3.1. Solos . . . . .	25
3.2. Ensaio de fixação de fósforo . . . . .	30
3.2.1. Estudo da influência do tempo de reação entre o íon fosfato e o solo . . . . .	30
3.2.2. Estudo da influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação . . . . .	31
3.2.3. Estudo da influência do pH na fixação do fósforo . . . . .	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	35
4.1. Estudo da influência do tempo de reação entre o íon fosfato e o solo . . . . .	35

4.2. Estudo da influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação . . . . .	42
4.2.1. Eleição do "valor X" . . . . .	49
4.3. Estudo da influência do pH na fixação do fósforo.	51
4.3.1. Efeito da correção do solo sobre a dessorção do fósforo . . . . .	55
4.3.2. Efeito da correção do solo sobre a fixação do fósforo . . . . .	55
5. CONCLUSÃO . . . . .	60
5.1. Estudo da influência do tempo de reação entre o íon fosfato e o solo . . . . .	60
5.2. Estudo da influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação . . . . .	61
5.3. Estudo da influência do pH na fixação do fósforo.	62
6. RESUMO . . . . .	63
7. SUMMARY . . . . .	67
8. BIBLIOGRAFIA CITADA . . . . .	71

## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com HEMWALL (1957), somente 10 a 30% dos fosfatos solúveis aplicados como fertilizantes são recuperados pelas plantas; o restante, 70 a 90%, resulta "fixado" na fase sólida do solo. A maioria dos solos convertem rapidamente os fosfatos solúveis dos fertilizantes convencionais em formas relativamente insolúveis, diminuindo-lhes enormemente o imediato aproveitamento pelos vegetais. Tal fato reflete uma elevada significação agrícola, tendo levado inúmeros investigadores a estudar a época e as maneiras mais convenientes de se localizar adubos fosfatados em relação às sementes, mudas e culturas adultas.

Foi na Europa, por volta de 1850, que se conheceu pela primeira vez a habilidade do solo "reter" fósforo; em 1900 apareceram citações similares nos Estados Unidos (HEMWALL, 1957). Desde então, e de uma maneira geral, o termo "fixação" tem sido usado para designar a transformação de formas solúveis de fósforo em outras formas menos solúveis (DEAN, 1949; HE MWALL, 1957; CATANI, 1960; Kardos, 1955, citado por MELLO et al, 1972). Qualquer fenômeno que determine um decréscimo na concentração do íon ortofosfato de uma solução em contato com o solo, é responsável pela fixação (CATANI, 1960).

A fixação do fósforo pelo solo é de natureza complexa e ainda não bem compreendida e várias teorias têm sido propostas para explicá-la. Nos solos ácidos julgam-se, como principais causas da fixação do fósforo, a formação de fosfatos insolúveis de ferro, alumínio, titânio, manganês, etc.; adsorção aos óxidos hidratados destes metais e às argilas silicatadas. Nos terrenos alcalinos a fixação do fósforo tem sido atribuída à formação de fosfatos de cálcio insolúveis, à precipitação do fosfato sobre as partículas de  $\text{CaCO}_3$  e à retenção pelas argilas saturadas com cálcio. Considere-se ainda a utilização dos fosfatos inorgânicos pelos microorganismos do solo - fixação biológica (DEAN, 1949; HE MWALL, 1957; LARSEN, 1967; MELLO et al, 1972).

Tendo em vista que a quantidade de fósforo fixada por um solo depende de vários fatores, tais como: tempo de reação, pH, concentração de fosfatos na solução, temperatura, características físico-químicas do próprio solo, etc, OBJETIVOU-se estudar a influência do tempo de reação, pH e diferentes doses de fósforo, na fixação deste elemento por solos representativos dos Estados da Bahia e Sergipe.

As áreas onde foram coletadas as amostras constituem bases físicas do Instituto de Pesquisas Agropecuárias do Leste (com exceção da OPALMA), da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), e nelas vêm sendo conduzidos experimentos de adubação visando-se quantificar níveis de fertilizantes -- inclusive fosfatados -- para diversas culturas econômicas daqueles Estados. Além disso, tais solos apresentam características físico-químicas que JUSTIFICAM um estudo desta natureza.

Para o propósito deste trabalho considerou-se como "fixado" todo o fósforo que, após contato com o solo, permaneceu retido quando da extração com uma solução de  $H_2SO_4$  0,025 N + HCl 0,050 N.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diversos mecanismos têm sido propostos para explicar a fixação do fósforo pelos solos. Devido a importância atribuída ao fenômeno vários estudiosos têm realizado pesquisas a respeito e outros têm publicado extensas revisões bibliográficas sobre o assunto (DEAN, 1949; KURTZ, 1953; OLSEN, 1953; HEMWALL, 1957). No Brasil, diversos pesquisadores tem-se preocupado com o problema, podendo-se citar entre outros: CATANI, 1947; MALAVOLTA e PELLEGRINO, 1954; CATANI e PELLEGRINO, 1957; CATANI e PELLEGRINO, 1960; CATANI e GLÓRIA, 1964; MELLO, 1968 e MELLO, 1970.

É bastante conhecido o fato de que a fixação do fósforo aumenta com o aumento da acidez ou da alcalinidade (exceto quando ocorre excesso de sódio), observando-se um máximo de solubilidade na faixa de pH entre 6,5 a 7,5.

O fósforo forma complexos solúveis com muitos íons metálicos. Os complexos solúveis de fósforo possíveis de ocorrer estão relacionados abaixo. A estabilidade do complexo aumenta com a constante de estabilidade expressa por  $\log_{10}K$  (SILLEN e MARTELL, 1964):

<u>REAÇÃO</u>		<u>°C</u>	<u><math>\log_{10}K</math></u>
$K^+$	+ $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons K HPO_4^-$	25	0,49
$Na^+$	+ $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons Na HPO_4^-$	25	0,60
$Ca^{2+}$	+ $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons Ca HPO_4$	25	1,50 - 1,70
$Mg^{2+}$	+ $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons Mg HPO_4$	25	1,88
$Mn^{2+}$	+ $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons Mn HPO_4$	25	2,58
$Fe^{3+}$	+ $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons Fe HPO_4^+$	25	8,23 - 8,26
$Ca^{2+}$	+ $H_2PO_4^- \rightleftharpoons Ca H_2PO_4^+$	25	1,08
$Al(H_2PO_4)_2^+$	+ $H_2PO_4^- \rightleftharpoons Al(H_2PO_4)_3$	18	2,30
$Al(H_2PO_4)_2^{2+}$	+ $H_2PO_4^- \rightleftharpoons Al(H_2PO_4)_2^+$	18	2,30
$Al^{3+}$	+ $H_2PO_4^- \rightleftharpoons Al H_2PO_4^{2+}$	18	3,00
$Fe^{3+}$	+ $H_2PO_4^- \rightleftharpoons Fe H_2PO_4^{2+}$	25	3,45 - 3,49
$Fe^{3+}$	+ $4H_2PO_4^- \rightleftharpoons Fe(H_2PO_4)_4^-$	-	9,15

Como tais íons ocorrem frequentemente na

solução do solo, é possível que uma boa parte do fósforo presente seja assim complexado (LARSEN, 1967).

BRADFIELD et al (1935), propuseram a seguinte explicação para os mecanismos envolvidos na fixação do fósforo no solo: a) Na faixa de pH entre 2,0 a 5,0 a fixação é devida, principalmente, à precipitação do fósforo por íons de ferro e alumínio que resultam na solução do solo após gradual dissolução dos óxidos destes elementos; b) Na faixa de pH de 4,5 a 7,5 os fosfatos são fixados na superfície das partículas de argila (sesquióxidos hidratados e argilas silicatadas); c) Na faixa de pH de 6,0 a 10,0 os fosfatos são precipitados por cátions divalentes porventura presentes na solução do solo.

## 2.1. Influência do alumínio trocável na fixação do fósforo

Gaarder (1930); Gaarder e Graehl - Nielson (1935), citados por DEAN (1949), mostraram que quando o ferro e o fósforo, presentes em quantidades equivalentes, se combinam, o composto formado é muito pouco solúvel numa faixa de pH entre 2,0 e 3,0; com excesso de ferro esta faixa de baixa solubilidade se estende até pH 4,0. Quando o fósforo e o alumínio, presentes em quantidades equivalentes, se combinam, resulta a formação de um composto pouco solúvel num pH próximo de 4,0; com excesso de alumínio a baixa solubilização ocorre na faixa de pH

entre 4,0 e 7,0.

As quantidades de fósforo retidas por 60 amostras de subsolos pertencentes a seis séries de solos de North Carolina (USA) estavam correlacionados com o teor de alumínio trocável; a remoção deste íon diminuiu a retenção de fosfato (COLEMAN et al, 1960). Os autores sugerem que a reação do fosfato com o alumínio trocável resulta na formação de compostos do tipo da variscita, e que dois moles do íon hidrogênio são produzidos para cada mol do composto formado.

GUTNIK et al (1967), estudando solos derivados de cinzas vulcânicas, observaram mudanças no fenômeno da fixação do fósforo devido a variação do pH. Os autores encontraram correlação entre a quantidade de fósforo fixado e o teor de alumínio trocável.

SÁ et al (1968) investigaram a influência do alumínio trocável, argila, limo, matéria orgânica, superfície específica, etc., na capacidade de retenção de fósforo de 16 unidades de solos na Zona da Mata de Pernambuco e constataram a participação do alumínio trocável na fixação do fosfato adicionado. A relação fósforo - alumínio trocável cresceu em importância quando a concentração do alumínio era próxima ou maior do que 1,0 e.mg/100g de solo.

FASSBENDER (1969.a) estudou a retenção e transformação de fosfatos em oito Latossolos da Amazônia do Brasil e verificou uma fixação de 26,8% a 51,6% do fosfato adicionado. Encontrou correlação significativa entre a retenção do fósforo e os teores de alumínio trocável ( $r = 0,716$ ) e de matéria orgânica ( $r = 0,860$ ).

SYERS et al (1971), trabalhando com 15 solos representativos do Rio Grande do Sul, também verificaram uma estreita correlação ( $r = 0,84$ ) entre o fósforo retido e o alumínio trocável; entretanto, a remoção deste íon contribuiu pouco para a diminuição da retenção do fósforo.

Estudos em laboratório conduzidos por LOURENÇO (1973) revelam que a aplicação de carbonato de cálcio, visando-se a precipitação do alumínio livre de solos ácidos do Estado do Paraná, não teve efeito significativo sobre a capacidade de retenção de fosfato pelos solos.

## 2.2. Influência dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio na fixação do fósforo

Na realidade, a quantidade de fósforo fixado em solos ácidos pelos sesquióxidos de ferro e alumínio excede bastante a que é devida a precipitação química pelos cátions

solúveis de ferro e alumínio. Inúmeros trabalhos têm evidência do a relevante participação dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio na fixação do fósforo:

HECK (1934), desenvolveu um trabalho pretendendo mostrar a natureza dos compostos formados e a profundidade de penetração quando da aplicação de fosfatos solúveis aos solos. Utilizando solos lateríticos e solos ricos em cálcio trocável o autor mostra, de maneira bastante clara, a grande ação fixadora dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Além de propor vários esquemas que ilustram o mecanismo da fixação, conclui que a formação de fosfato de ferro e alumínio não depende necessariamente dos íons ferro e alumínio na solução do solo e sim, principalmente, do estado de hidratação dos seus óxidos.

Para KELLY e MIDGLEY (1943), a fixação do fósforo pelos hidróxidos de ferro e alumínio é devida a uma troca aniônica ou seja, à substituição das oxidrilas dos hidróxidos pelos íons fosfatos. Os autores observaram que a mistura de soluções fosfatadas com suspensões daqueles compostos resulta numa elevação do pH do meio. Observaram também que por desidratação os compostos de ferro perdem a ação fixadora enquanto os de alumínio tornam-se mais ativos.

As propriedades de troca aniônica dos solos e suas relações com o íon fosfato foram estudadas por DEAN e

RUBINS (1946). Observou-se que o fósforo retido como anion trocável pode ser completamente deslocado por anions fluoretos e oxidrilas. Os autores concluíram que a capacidade de troca de anions aumenta com a superfície específica dos solos e diminui com a remoção dos óxidos livres de ferro e alumínio.

GHANI e ISLAM (1946), investigaram a influência do tempo de contato e do tipo e quantidade de fertilizantes na fixação do fósforo em solos ácidos. Verificaram que até 85% do fósforo aplicado foi fixado logo após o contato com o solo; quase totalidade do fósforo aplicado foi fixado por compostos de ferro e alumínio; tanto a fixação quanto a concentração na solução do solo cresceram com a aplicação das doses crescentes de fósforo; para o mesmo tempo de contato a aplicação de maiores doses de fósforo resultou numa menor percentagem de fixação.

TOTH e BEAR (1947), estudando o fenômeno da fixação do fósforo em solos ácidos de New Jersey (USA) constataram que a prática da calagem resultou numa redução de 47% a 51% na retenção de fosfato.

Fotografias obtidas ao microscópio eletrônico por KITTRICK e JACKSON (1965) revelaram que íons fosfatos reagem com hidróxidos de ferro e alumínio dando origem a uma nova fase constituída por hidróxi-fosfatos de ferro e alumínio.

Para estes autores a precipitação do fósforo por compostos de ferro e alumínio é um mecanismo importante na fixação em solos ácidos.

WRIGHT e PEECH (1960), estudaram a fixação do fósforo em 32 solos ácidos dos Estados Unidos e constataram que a adubação fosfatada aumentou a fixação do fósforo ligado ao ferro. Em dois dos solos estudados havia uma predominância de fósforo ligado ao alumínio.

CATANI e PELLEGRINO (1960), apresentam dados relacionados com a fixação do fósforo em 15 amostras de solos do Estado de São Paulo ricos em óxidos hidratados de ferro e alumínio (Terra Roxa e Roxa Misturada). Os valores obtidos para a fixação foram em geral elevados e variaram de 3,5 a 24,0 e.mg de  $PO_4^{3-}$ /100g de solo. O solo que mais fixou fósforo apresentou o menor pH, o menor índice de saturação de bases e a maior percentagem de argila; o menor valor para a fixação foi revelado por um solo muito ácido, com baixa saturação em bases, mas com uma baixa percentagem de argila.

VOLK e MCLEAN (1963), aplicando três níveis de fósforo  $^{32}P$  em quatro solos de Ohio (USA) com diferentes graus de retenção de fosfato observaram que, em geral, mais de 90% do fósforo aplicado havia sido imobilizado como fosfatos de alumínio e de ferro. Os solos com alto poder de fixação apre -

sentaram maior teor de fósforo ligado ao ferro, enquanto naqueles com menor poder de fixação predominava o fósforo ligado ao alumínio.

BROMFIELD (1964), investigou a participação dos óxidos de ferro e alumínio na fixação do fósforo em solos escoceses. Após a remoção de tais compostos observou que a fixação era predominantemente devida aos óxidos de alumínio.

MACKENZIE e AMER (1964), estudaram o comportamento do fosfato monocálcico aplicado a seis solos de Ontário (Canadá) selecionados quanto ao pH, textura e teor de  $\text{CaCO}_3$ . Constataram que em cinco dos solos estudados (pH variando entre 5,3 a 7,2) a fração do fósforo ligado ao alumínio foi sempre maior do que aquela do fósforo ligado ao ferro. Somente em um dos seis solos estudados (pH = 7,6 e um equivalente a 69,9% de  $\text{CaCO}_3$ ) a fração do fósforo ligada ao cálcio cresceu e foi maior do que as primeiras duas citadas.

Para BACHE (1964), a fixação do fósforo por hidróxidos de ferro e alumínio processa-se segundo três mecanismos: a) numa larga faixa de pH ocorre uma reação parcialmente ou totalmente irreversível, sem precipitação, entre uma pequena quantidade de fósforo e os hidróxidos (sorção química); b) sendo alta a concentração de fósforo e também a atividade do ferro e alumínio, ocorre precipitação destes na forma de fosfatos in-

solúveis; c) quando a atividade do ferro e alumínio fôr muito baixa e a concentração de fósforo fôr alta, ocorrerá uma reação reversível entre estes (sorção física).

HSU (1964), observou que quando uma solução de fosfato permaneceu por um ano em contato com solos levemente ácidos surgiu no sistema uma nova fase formada por hidróxido férrico o qual retinha a maior parte do fósforo fixado. Concluiu que o fósforo não é fixado na forma de compostos tais como a variscita e ou strengita, e sim adsorvido em hidróxidos de ferro e alumínio amorfos (hidroxi-polímeros) existentes nos solos.

HSU (1965), critica a confusão generalizada até então feita sobre o conceito de ADSORÇÃO relacionado com a fixação do fósforo. Considera a adsorção de fosfato por alumínio ou ferro como um caso especial de precipitação: o cátion metálico permanece como constituinte da fase original e reage com os íons fosfatos por resíduos de fôrças na superfície das partículas. A precipitação verdadeira poderá ocorrer se o fosfato remover o alumínio da rede cristalina originando a formação de uma nova fase. Em síntese, precipitação e adsorção seriam consequência do mesmo mecanismo - fôrça de atração entre íons fosfatos e íons ferro e ou alumínio - dependendo exclusivamente da forma do cátion presente no momento da reação.

JUO e ELLIS (1968), estudaram as propriedades físicas e químicas dos fosfatos de ferro e alumínio relacionadas com a liberação do fósforo para as plantas. Concluíram que a eficiência destes compostos em liberar o fósforo obedece a seguinte ordem decrescente: fosfatos amorfos de ferro e alumínio, fosfato de alumínio cristalino (variscita), fosfato de ferro cristalino (strengita). Os fosfatos amorfos de ferro e alumínio comportaram-se mais ou menos semelhantes. Para os autores, a maior eficiência dos fosfatos amorfos é devida às suas estruturas e grandes superfícies específicas; as formas amorfas tendem a passar para as formas cristalinas, menos solúveis; a maior eficiência da variscita em relação à strengita deve-se à maior velocidade de cristalização desta.

MOURA FILHO (1970), estudando a retenção de fósforo em solos do Brasil observou que os óxidos livres de ferro foram os principais responsáveis pelo fenômeno. Parte do fósforo fixado estava ligado ao cálcio e apenas na fração oclusa apareceu fósforo ligado ao alumínio.

A importância dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio na fixação do fósforo em solos brasileiros está também evidenciada nos trabalhos de SÁ et al (1968); FASSBENDER (1969) e SYERS et al (1971).

### 2.3. Influência das argilas silicatadas na fixação do fósforo

Um terceiro processo de fixação de fósforo - predominante em solos sob condições levemente ácidas - abrange as argilas silicatadas tais como caulinita, ilita e montmorilonita.

STOUT (1939), investigando o mecanismo da adsorção de íons fosfatos pelas argilas caulinita, haloisita e bentonita, concluiu que o fenômeno se deve a uma troca reversível entre os íons fosfatos e as oxidrilas da rede cristalina. Observou que a caulinita e a haloisita adsorveram muito mais fósforo do que a bentonita. Explica que isso é consequência do maior número de oxidrilas disponíveis para a troca apresentado pelos primeiros. Sugere, como produto final da reação, a formação de um complexo cristalino fósfo-alumínio-silicato.

COLLEMAN (1944.a), investigou a influência da textura das argilas caulinita e montmorilonita na fixação do fósforo em solos dos Estados Unidos. Observou que quase totalidade do fósforo fixado pelas frações grosseira (0,2 a 2,0 micra) e fina (menor do que 0,2 micron) destes minerais era devido ao capeamento de óxidos livres de ferro e alumínio que os envolve. Após a presumível remoção destes óxidos somente as frações finas da caulinita e montmorilonita foram capazes de fixar PEQUENAS quantidades de fósforo.

COLLEMAN (1944.b), utilizando aquelas frações mais finas do trabalho anterior, estudou os mecanismos envolvidos no fenômeno da fixação. Observou que os íons oxidrilas da rede cristalina da caulinita e montmorilonita pouco contribuíram para a troca com os íons fosfatos da solução do meio. O autor concluiu que a fixação do fósforo é, indubitavelmente, devido à troca aniônica entre os íons fosfatôs e as oxidrilas do capeamento de hidróxidos livres de ferro e alumínio dificilmente removíveis das argilas.

HASEMAN (1950), verificou que a fixação de fósforo pelas argilas caulinita, illita e montmorilonita aumentou com a elevação da temperatura, com o aumento da concentração de fosfatos na solução do meio e com a diminuição do pH. Sugere a ocorrência de dois estágios no processo da fixação: a) uma fixação rápida resultante da reação do fosfato com o alumínio e ou ferro prontamente disponíveis; b) uma fixação mais lenta resultante da reação do fosfato com alumínio e ferro liberados quando da decomposição das argilas supracitadas.

ELLIS e TRUOG (1955), confirmaram o trabalho de COLLEMAN (1944.b) ao verificarem que a montmorilonita desprovida do capeamento de hidróxidos de ferro e alumínio é praticamente incapaz de fixar fósforo.

KITTRICK e JACKSON (1956), utilizando o mi-

croscópio eletrônico, observaram que a caulinita e grenalita (silicato hidratado de ferro com estrutura parecida com a da caulinita) reagem com o fosfato por um mecanismo de precipitação química, originando uma nova fase de fosfatos cristalinos. Segundo os autores, esta precipitação é muito lenta na temperatura ambiente.

DE (1961), estudando a fixação de fósforo pela montmorilonita (bentonita Kashmir, India) saturada com hidrogênio, verificou que a retenção diminuía com o aumento do pH da solução fosfatada. Concluiu que a fixação do fósforo foi devida tanto à associação deste com as argilas, por forças físicas, quanto à formação de fosfatos insolúveis com o alumínio removido da rede cristalina.

MARSHALL (1964), admite que ocorrem dois tipos de adsorção em partículas: adsorção na superfície plana e nas arestas dos minerais. Para o autor, a adsorção do fosfato deve ocorrer principalmente nas arestas pois, conforme se vê em fotografias tomadas ao microscópio eletrônico, partículas de caulinita previamente impregnadas com pirofosfato são incapazes de adsorverem ouro finamente disperso nas suas arestas.

MULJADI et al (1966), investigando a retenção de fosfatos pela caulinita e pelos hidróxidos de alumínio

gibbsita e boehmita, sugerem, tal como o fez BACHE (1944), três regiões de adsorção envolvidas no fenômeno. Em duas destas regiões os sítios de reação responsáveis pela adsorção estão relacionados com os átomos de alumínio localizados nas arestas dos cristais; numa terceira região - onde a isoterma de adsorção é linear - ocorre a penetração de fosfato n'alguna parte amorfa da superfície dos cristais.

KAFKAFI et al (1967), verificaram que todo o fosfato adsorvido pela caulinita era inicialmente isotopicamente trocável. Sob lavagem, entretanto, parte do fosfato deixava de ser trocável significando uma localização em alguma região inacessível para a troca. Segundo o autor, se o fosfato fôr adsorvido em quantidades muito pequenas parte dele passara diretamente para a forma fixada, enquanto que na presença de altas concentrações todo o fosfato adsorvido será trocável.

Com base nos trabalhos citados até o momento percebe-se que embora o fósforo reaja nos solos ácidos com diferentes íons e compostos formam-se, aparentemente, por precipitação ou adsorção, os mesmos compostos insolúveis de ferro e alumínio. De acordo com HEMWALL (1957), tais substâncias seriam do tipo  $M(H_2O)_3(OH)_2H_2PO_4$ , onde M representa os cátions ferro ou alumínio.

#### 2.4. Influência do cálcio e magnésio na fixação do fósforo

Nos solos alcalinos e calcários, como será visto a seguir, embora os compostos de ferro e alumínio discutidos anteriormente sejam também responsáveis por alguma retenção do fosfato (CHANG e JACKSON, 1957), este fenômeno é atribuído, principalmente, à precipitação do fósforo pelos compostos de cálcio.

Dentre os mecanismos propostos para explicar a fixação do fósforo na faixa de pH maior do que 6,0 encontram-se os seguintes: formação de fosfatos de cálcio pouco solúveis; precipitação sobre a superfície das partículas de  $\text{CaCO}_3$  e fixação pelas argilas saturadas com cálcio (MELLO et al, 1972).

Quando o pH do solo excede de 6,0 o fósforo precipita-se, principalmente, na forma de fosfato tricálcico. A formação de fosfatos de cálcio complexos tais como carbonato-apatita ( $|3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3|$ ) e hidróxi-apatita ( $|3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2|$ ) resulta na diminuição da disponibilidade do fósforo em solos alcalinos (Gaards, 1930; McGeorge, 1935; Benne, 1936; todos citados por ALLISON, 1943).

ALLISON (1943), utilizando solos podzólicos de Indiana (USA), verificou que argilas saturadas com cálcio fixaram muito mais fósforo do que aquelas saturadas com sódio;

na faixa de pH acima de 4,0 os íons cálcio aumentaram enormemente a retenção de fosfatos pelas argilas. Para explicar o fenômeno o autor admite que na faixa de pH entre 4,0 e 6,0 o íon cálcio compartilha suas duas valências com o íon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e a micela coloidal, formando a ligação  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  - cálcio-micela; acima de pH 6,0 ocorre a precipitação do fósforo como sais de cálcio.

ELLIS e TRUOG (1955), observaram que a montmorilonita saturada com cálcio fixou mais fósforo do que quando saturada com magnésio, potássio e sódio. Concluíram que no caso da saturação com cálcio a fixação não se deveu à ligação  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  - cálcio - micela proposta anteriormente, e sim devido a formação de fosfatos complexos sobre as superfícies saturadas. Segundo os autores, se a fixação fosse devido àquela ligação o magnésio sendo cátion divalente deveria agir similarmente ao cálcio.

RAGLAND e SEAY (1957), estudaram o efeito do cálcio trocável sobre a fixação do fósforo pela fração argila de quatro solos podzólicos de Kentucky (USA). Verificaram que nas argilas previamente acidificadas a fixação do fósforo aumentou quando a saturação do cálcio cresceu além de 60%. Admitem que a retenção do fósforo foi devida a formação de fosfatos de cálcio e à ligação  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  - cálcio - micela.

Segundo HEMWALL (1957), embora se conheça o papel do cálcio na fixação do fósforo em solos com pH elevado, a real natureza dos compostos formados é ainda desconhecida. Citando Eisenberger et al (1940), o autor diz que entre os compostos  $\text{CaHPO}_4$  e  $\text{CaO}$  existe uma série contínua de outros compostos com uma estrutura apatítica ( $|(\text{CaF}) \text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3|$ ) que permite um grande número de substituições e envolve um considerável número de íons.

Para CALVERT et al (1960), a fixação do fósforo em qualquer solo varia de acordo com cátions ativos presentes no sistema. No caso da presença de alumínio, cálcio e hidrogênio a intensidade da fixação decresce nessa mesma ordem. Verificaram que a fixação do fósforo por argilas previamente acidificadas aumenta com a saturação de cálcio devido à formação de fosfatos de cálcio complexos tal como proposto por ELLIS e TRUOG (1955).

De acordo com LINDSAY et al (1962), o fosfato aplicado em solos com alto teor de cálcio e em solos alcalinos precipita-se usualmente como fosfato bicálcico bihidratado ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e ou fosfato octocálcico ( $| \text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} |$ ). Tais compostos reagem com a solução do solo até a formação de apatita. Segundo HUFFMAN (1962), a solubilidade em água destes compostos decresce na seguinte ordem: fosfato bicálcico bihidratado, fosfato octocálcico, hidróxi-apatita.

Num estudo de fracionamento em solos calcá-  
rios com larga variação no teor de  $\text{CaCO}_3$ , SEN GUPTA e CORNFIELD  
(1962) constataram que diferentes formas inorgânicas de fósfo-  
ro apareceram na seguinte ordem decrescente: fosfatos "inertes",  
apatitas, fosfatos de cálcio não apatíticos, fósforo ligado a  
alumínio, fósforo ligado a ferro, fosfatos "facilmente renova-  
veis". Somente o fósforo ligado ao alumínio apresentou correla-  
ção (negativa) significativa com os teores de  $\text{CaCO}_3$  presentes  
no solo.

SEN GUPTA e CORNFIELD (1963), observaram que  
fosfatos solúveis aplicados em solos com alto teor de  $\text{CaCO}_3$   
(16,5%) foram largamente fixados como fosfatos não apatíticos e  
como formas "facilmente renováveis". Solos com baixos teores de  
 $\text{CaCO}_3$  (0,15%) apresentaram, além destas formas, fósforo ligado  
ao alumínio e ferro. Em nenhum caso se verificou a presença de  
apatitas. A maior percentagem de fixação ocorreu nas primeiras  
24 horas e decresceu com o aumento da concentração de fosfatos.  
Em solos com teores de  $\text{CaCO}_3$  variando de 0,51% a 47,2%, não se  
verificou correlação significativa entre este e a fixação do  
fósforo.

O magnésio também reage com o fosfato adi-  
cionado aos solos formando fosfato dimagnésico trihidratado  
( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e ou fosfato trimagnésico ( $|\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2|$ ). Por  
dissolução o fosfato dimagnésico forma o fosfato trimagnésico,

menos solúvel em água (RACZ e SOPER, 1967).

Quatro solos contendo diferentes teores de cálcio e magnésio foram tratados com  $K_2HPO_4$  e  $KH_2PO_4$  e incubados por vários meses (STRONG e RACZ, 1970). Constatou-se a formação de seis diferentes fosfatos de cálcio e de magnésio: fosfato bicálcico bihidratado ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ), fosfato octocálcico ( $|Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O|$ ), um fosfato de cálcio ( $Ca_4P_2O_9$ ), fosfato de cálcio e magnésio ( $CaMgPO_4$ ), fosfato dimagnésico trihidratado ( $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ) e fosfato trimagnésico com 22 moléculas de água ( $|Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22 H_2O|$ ). A conversão das formas mais solúveis destes compostos para formas menos solúveis foi mais lenta quando se usou o  $KH_2PO_4$ .

## 2.5. Influência da matéria orgânica na fixação do fósforo

A fração orgânica do solo também exerce influência na fixação do fósforo. A população microbiana vincula TEMPORARIAMENTE fosfatos inorgânicos aos seus tecidos - fixação biológica (DEAN, 1949; HEMWALL, 1957; LARSEN, 1966; BUCKMAN e BRADY, 1968; MELLO et al, 1972).

A influência dos resíduos orgânicos no fenômeno da fixação é bastante controversa. Acredita-se que certos produtos da decomposição da matéria orgânica tais como áci-

dos orgânicos e humus associam-se com o ferro e alumínio formando complexos; esta associação - que resulta na inativação dos íons ferro e alumínio - reduz acentuadamente a fixação do fósforo inorgânico (BUCKMAN e BRADY, 1968).

BHAT e BOUYER (1968), estudando solos tropicais, constataram uma diminuição na fixação do fosfato e aumento do fósforo isotopicamente trocável, pela adição de matéria orgânica. Entretanto, a capacidade de fixação de fósforo era maior nos solos com maior teor de matéria orgânica original.

Estudos em laboratório, conduzidos por RODRIGUEZ e SANCHEZ (1968), revelaram uma maior capacidade de fixação em solos com maior teor de matéria orgânica.

Alguns dados experimentais parecem indicar que a fixação do fósforo no solo não deve ser considerada como um estado no qual o nutriente está irremediavelmente perdido para as plantas; ao contrário, o fenômeno constituiria um importante mecanismo de proteção do fósforo contra as perdas por percolação. Na realidade, embora uma fração do fósforo fixado passe lentamente para formas inertes, parte dele está sujeita a passar para a solução do solo (CATANI, 1947; MENDES, 1950; SÁ et al, 1968).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos ora apresentados foram conduzidos nos laboratórios da Seção de Solos do Instituto de Pesquisas Agropecuárias do Leste (IPEAL), Cruz das Almas, Bahia, 1974. No decorrer dos trabalhos a temperatura ambiente variou entre 26°C e 31°C.

#### 3.1. Solos

Os estudos foram realizados com amostras obtidas nos primeiros 20 centímetros de três solos representativos do Estado de Sergipe e três solos representativos do Estado

da Bahia. Para cada solo a área amostrada foi de aproximadamente um hectare. Quanto à classificação, localização, uso atual, dados físicos (Tabela 1) e dados químicos (Tabela 2), os solos foram caracterizados da seguinte maneira:

- Solo 1 - LATOSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO (OLMOS et al, 1968); localizado na Estação Experimental do IPEAL, Município de N. S. das Dôres, Estado de Sergipe; utilizado com experimentos de milho, mandioca, forrageiras, cana-de-açúcar, etc.;
- Solo 2 - PLANOSOL SOLÓDICO EUTRÓFICO (JACOMINE et al, 1974); localizado na Estação Experimental do IPEAL, Município de N. S. da Glória, Estado de Sergipe; utilizado com experimentos de milho, feijão, forrageiras, etc.;
- Solo 3 - VERTISOL (BARRETO e REZENDE, 1974); localizado na Estação Experimental do IPEAL, Município de N. S. do Socorro, Estado de Sergipe; utilizado com cana-de-açúcar e pastagem;
- Solo 4 - LATOSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO (DIAS et al, 1969); localizado na Estação Experimental do IPEAL, Município de Una, Estado da Bahia; utilizado com experimentos de seringueira;
- Solo 5 - CAMBISOL EUTRÓFICO latossólico (JACOMINE et al, 1974); localizado na Estação Experimental do IPEAL, Município

de Iraquara, Estado da Bahia; utilizado com experimentos de feijão, milho, mamona, etc.;

Solo 6 - VERTISOL (BARRETO e REZENDE, 1974); localizado na Sede da OPALMA, Município de Cachoeira, Estado da Bahia; utilizado com a cultura do dendê e com experimentos sob a responsabilidade do IPEAL.

TABELA 1 - Resultados da análise física dos solos dos Estados de Sergipe e Bahia: análise granulométrica e umidade a 1/3 de atmosfera. IPEAL, Cruz das Almas, 1974.

Solo	Areia grossa %	Areia fina %	Silte %	Argila %	Classe Textural	U % 1/3 atm
1	22,3	27,8	16,3	33,6	Fran. arg. arenosa	15,03
2	24,7	34,9	24,2	16,2	Franco arenoso	11,70
3	1,6	8,2	33,1	57,1	Argila	40,16
4	27,3	20,6	9,2	42,9	Argila arenosa	19,76
5	19,3	16,8	20,4	43,5	Argila	19,56
6	0,9	0,7	27,8	70,6	Argila pesada	60,05

A análise granulométrica foi feita pelo método da pipeta e os resultados foram expressos em gramas de fração por 100g de solo seco em estufa (105°C); para cada solo considerou-se a média de três repetições. As amostras foram dissolvidas com solução de hidróxido de sódio normal. Os solos 3, 5 e

6 foram tratados previamente com ácido clorídrico a 10%, de acordo com OLIVEIRA (1966).

A umidade a 1/3 de atm foi determinada na "panela de pressão", nos laboratórios da E.S.A. "Luiz de Queiroz".

TABELA 2 - Resultados da análise química dos solos dos Estados de Sergipe e Bahia. IPEAL, Cruz das Almas, 1974.

	Solo 1	Solo 2	Solo 3	Solo 4	Solo 5	Solo 6
pH em água	5,4	5,6	7,5	5,3	6,4	6,4
pH em KCl	4,1	4,5	6,5	3,7	5,7	5,8
P assim. (ppm)	1,42	2,29	7,86	1,64	2,40	2,58
P total ( % )	0,10	0,10	0,43	0,31	0,41	0,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( % )	4,75	3,53	3,04	10,19	5,71	8,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( % )	9,05	3,89	8,85	14,34	13,56	13,56
C ( % )	0,93	1,06	1,12	1,70	1,38	2,23
N ( % )	0,08	0,10	0,15	0,15	0,22	0,39
C/N	11,50	10,40	7,50	11,60	6,30	5,80
Ca <sup>2+</sup> (e.mg/100g)	1,60	1,80	37,60	0,40	6,20	44,60
Mg <sup>2+</sup> (e.mg/100g)	1,60	2,50	4,70	0,30	1,70	10,60
Na <sup>+</sup> (e.mg/100g)	0,04	0,04	0,23	0,04	0,04	0,38
K <sup>+</sup> (e.mg/100g)	0,07	0,27	0,33	0,05	0,38	0,60
S (e.mg/100g)	3,31	4,61	42,86	0,79	8,32	56,18
Al <sup>3+</sup> (e.mg/100g)	0,30	0,00	0,00	0,40	0,00	0,00
H <sup>+</sup> (e.mg/100g)	3,49	2,68	0,48	4,47	1,34	3,65
T (e.mg/100g)	7,10	7,29	43,34	5,66	9,66	59,83
V ( % )	47,00	63,00	99,00	13,95	86,00	94,00

Todas as análises químicas foram feitas de acordo com os métodos sugeridos por VETTORI (1969), com modificações nas seguintes determinações:

Fósforo assimilável - usou-se ácido ascórbico em solução (1,5g de ácido por litro de solução).

Cálcio, magnésio e alumínio, trocáveis - utilizou-se solução normal de cloreto de potássio como extrator. Cada um dos elementos foi determinado separadamente em alíquotas de um mesmo sobrenadante. Na determinação de cálcio e magnésio utilizou-se uma solução de EDTA 0,025 N.

Nitrogênio: digestão - em balão de 300 ml colocou-se 2,5g de terra fina seca ao ar juntamente com 1,0 g de sulfato de cobre, 10 ml de solução saturada de sulfato de sódio e 20 ml de solução sulfo-fênica. Após a digestão e a adição de 100 ml de água destilada, esfriou-se, homogeneizou-se e completou-se o volume para 250 ml.

Nitrogênio: destilação - após a adição de 70 ml de hidróxido de sódio 50%, três drágeas de zinco metálico e 1 ml de Nujol, procedeu-se a destilação dos 250 ml resultantes da digestão. A amônia foi então recebida em 50 ml de ácido bórico a 4% mais cinco gotas do indicador misto. A titulação foi feita com ácido sulfúrico 0,01786 N.

### 3.2. Ensaio de fixação de fósforo

Em todos os ensaios que envolveram a fixação do fósforo a incubação das amostras de solo foi feita de acordo com o método de laboratório sugerido por WAUGH e FITTS (1966). Para todos os solos estudados utilizou-se terra fina sêca ao ar passada através peneira de 2 mm de mãlha. Após os períodos de reação pré-estabelecidos, o fósforo, dito assimilável, foi determinado de acordo com o método de Carolina do Norte, sugerido por VETTORI (1969), usualmente empregado na Seção de Solos do IPEAL.

O delineamento experimental de todos os ensaios foi o inteiramente casualizado, com 10 tratamentos e três repetições. Para cada ensaio considerou-se o resultado médio de cada tratamento.

#### 3.2.1. Estudo da influência do tempo de reação entre o íon fosfato e o solo

Quantidades de terra fina sêca ao ar (TFSA), correspondentes a 10g de terra fina sêca na estufa (TFSE), foram colocadas em Erlenmeyers de 125 ml e deixadas em contato com 4,0 ml de uma solução de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  durante 1, 2, 3, 4, 5, 6,

7, 8, 9 e 10 dias. A solução de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  tinha concentração igual a 5000 ppm de P, o que permitiu uma concentração de 2000 ppm de P NO SOLO. Em todos os Erlenmeyers foram colocadas duas gotas de tolueno objetivando-se uma prevenção contra a fixação biológica do fósforo. Após cada um dos períodos de reação supracitados procedeu-se a determinação do fósforo dito assimilável.

Observação: Neste estudo, a quantidade de fósforo adicionada às amostras de solo foi igual àquela estabelecida como "maior dose" no estudo que será visto a seguir (influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação).

### 3.2.2. Estudo da influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação

Quantidades de TFSA, correspondentes a 10g de TFSE, foram colocadas em Erlenmeyers de 125 ml e deixadas durante cinco dias em contato com 4,0 ml de soluções de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  com diferentes concentrações de fósforo. Tais concentrações foram iguais a 125, 250, 375, 625, 1250, 1875, 2500, 3750 e 5000 ppm de P, o que permitiu concentrações de 50, 100, 150, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm de P NO SOLO, respectivamente. Os tratamentos nº 1 destes ensaios (tratamento sem fósforo) receberam 4,0 ml de água destilada em troca da solução de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Em

todos os Erlenmeyers foram colocadas duas gôtas de tolueno objetivando-se uma prevenção contra a fixação biológica do fósforo. Após o período de reação supracitado procedeu-se a determinação do fósforo dito assimilável.

### 3.2.3. Estudo da influência do pH na fixação do fósforo

Três dos seis solos estudados apresentaram pH favorável a este estudo: solos 1, 2 e 4, com pH 5,4, 5,6 e 5,3, respectivamente. Tais solos foram previamente tratados com doses crescentes de CaO p.a. e posteriormente incubados com soluções de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

A correção dos solos foi feita objetivando-se uma larga variação de pH. Considerando-se igual a 1,00 a densidade aparente dos solos em questão, calcularam-se as quantidades de CaO p.a. equivalentes a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 toneladas de  $\text{CaCO}_3$  por hectare por 20 cm (tratamentos). Embora tais tratamentos tenham sido eleitos arbitrariamente, cuidou-se para que a maior dose de CaO utilizada fosse suficiente para, teoricamente, saturar de cálcio o complexo sortivo dos solos. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, com 10 tratamentos e três repetições.

Quantidades de TFSA, correspondentes a 200

g de TFSE, foram colocadas em vasos plásticos e misturadas uniformemente com doses crescentes de CaO p.a.: 56, 112, 168, 224, 280, 336, 392, 448 e 504 mg (o tratamento nº 1 não recebeu CaO). Em seguida, com auxílio de uma bureta, molhou-se uniformemente a superfície das amostras até 50% da umidade a 1/3 de atm. A cada dois dias - e por todo o período do ensaio - pesavam-se os vasos visando-se à reposição da água evaporada. Após 40 dias de incubação determinou-se o pH (em água) das amostras secas ao ar, de acordo com VETTORI (1969).

Para os ensaios de fixação de fósforo nos solos corrigidos utilizou-se uma repetição - a de pH intermediário - de cada um dos tratamentos dos ensaios de correção da acidez.

A marcha do processo de incubação das amostras com a solução de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  foi semelhante àquela vista em 3.2.2., exceto quanto às quantidades de P fornecidas aos solos. Neste estudo a concentração da solução de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  adicionada ao SOLO 1 era igual a 62,5 ppm de P, o que permitiu uma concentração de 25 ppm de P NO SOLO; a concentração da solução adicionada aos SOLOS 2 e 4 era igual a 125 ppm de P, permitindo uma concentração de 50 ppm de P NO SOLO.

Observação: As quantidades de fósforo utilizadas neste estudo tiveram por base os resultados obtidos nos

ensaios vistos em 3.2.2. (influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação).

Após os períodos de reação solo - fósforo, pré-estabelecidos, o fósforo fixado foi calculado da seguinte maneira:

$$P_f = (P_a + P_d) - P_e$$

onde:  $P_f$  = fósforo fixado

$P_a$  = fósforo adicionado

$P_d$  = fósforo disponível (já existente no solo)

$P_e$  = fósforo extraído

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Estudo da influência do tempo de reação entre o íon fosfato e o solo

Os resultados deste estudo estão contidos nas Tabelas 3 (solos do Estado de Sergipe) e 4 (solos do Estado da Bahia). Estas tabelas encerram as quantidades médias de fósforo fixadas após o contato de 2000 ppm de P com o solo, durante 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 dias. Ao lado dos resultados médios de cada tratamento (ppm de P fixado) estão os seus valores percentuais (% de P fixado). Logo abaixo das tabelas encontram-se os dados estatísticos de interesse para o estudo.

TABELA 3 - Resultados do estudo da influência do período de reação no fenômeno de fixação do fósforo por solos do Estado de Sergipe.

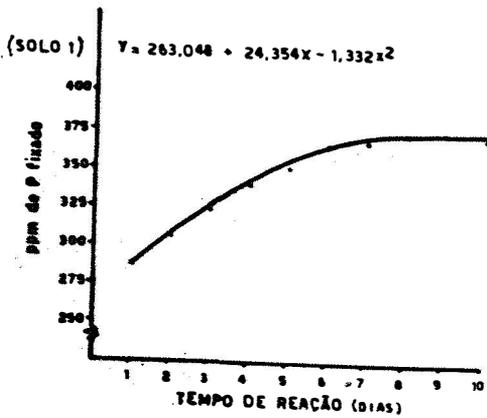
Quantidade de fósforo fornecidos aos solos: 2000 ppm de P. Período de reação: 1 a 10 dias. IPEAL, Cruz das Almas, Bahia, jan/mar 1974.

Período de reação (dias)	Resultados médios das 3 repetições					
	Solo 1		Solo 2		Solo 3	
	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	% P fixado
1	298,09	14,90	419,49	20,97	720,26	36,01
2	303,16	15,16	419,49	20,97	720,26	36,01
3	314,75	15,74	454,29	22,71	720,26	36,01
4	314,75	15,74	436,96	21,85	734,93	36,75
5	366,22	18,31	481,23	24,06	779,99	39,00
6	366,08	18,30	483,49	24,17	796,13	39,81
7	383,69	19,18	471,76	23,59	761,06	38,05
8	372,09	18,60	477,63	23,88	793,20	39,66
9	366,22	18,31	475,36	23,77	804,93	40,25
10	372,09	18,60	495,22	24,76	796,13	39,81
$\bar{x}$		345,71		461,49		762,71
DMS TUKEY 5%	=	59,45		37,96		29,37
DMS TUKEY 1%	=	72,26		46,14		35,71
C.V. (%)	=	5,94		2,84		1,33

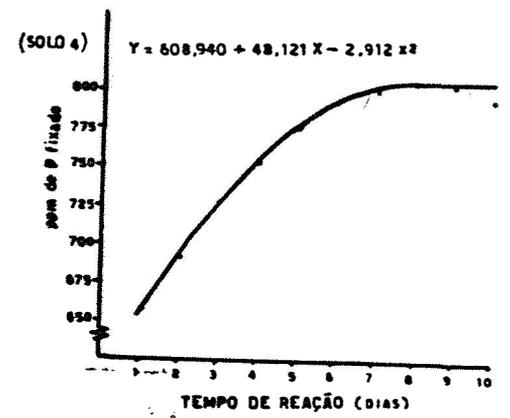
TABELA 4 - Resultados do estudo da influência do período de reação no fenômeno da fixação do fósforo, por solos do Estado da Bahia.

Quantidade de fósforo fornecidas ao solo: 2000 ppm P.  
Período de reação : 1 a 10 dias. IPEAL, Cruz das Almas, Bahia, jan/mar 1974.

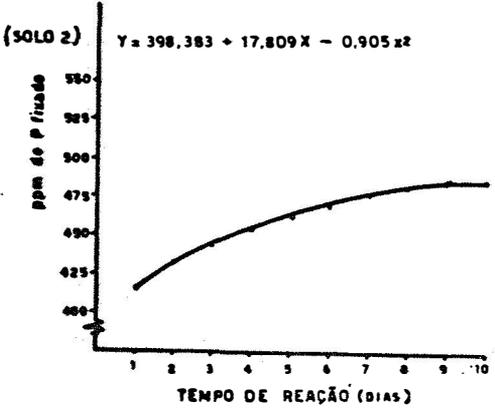
Período de reação (dias)	Resultados médios de 3 repetições					
	Solo 4		Solo 5		Solo 6	
	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	% P fixado
1	626,84	31,34	454,54	22,72	1131,25	56,56
2	657,38	32,87	460,27	23,01	1174,85	58,74
3	685,11	34,26	458,00	22,90	1234,58	61,72
4	714,18	35,71	466,00	23,30	1244,72	62,23
5	750,44	37,52	512,67	25,63	1301,25	65,06
6	775,24	38,76	541,87	27,09	1295,51	64,78
7	763,64	38,18	536,00	26,80	1282,58	64,13
8	772,31	38,61	547,74	27,39	1289,78	64,49
9	766,44	38,32	541,87	27,09	1289,78	64,49
10	769,38	38,47	547,74	27,39	1282,58	64,13
$\bar{x}$	=	728,09		506,66		1252,69
DMS TUKEY 5%	=	40,54		30,24		35,36
DMS TUKEY 1%	=	49,28		36,79		42,98
C.V. (%)	=	1,92		2,06		0,80



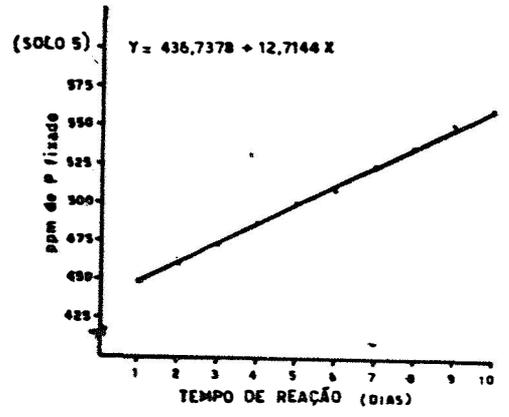
(1)



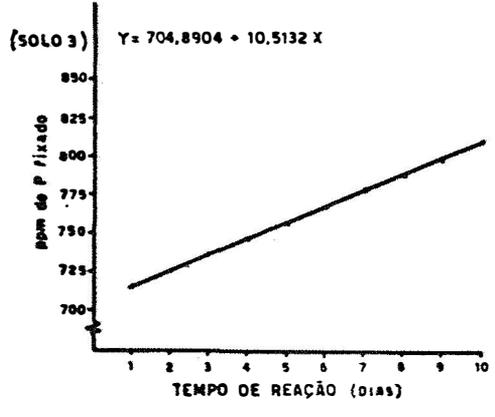
(4)



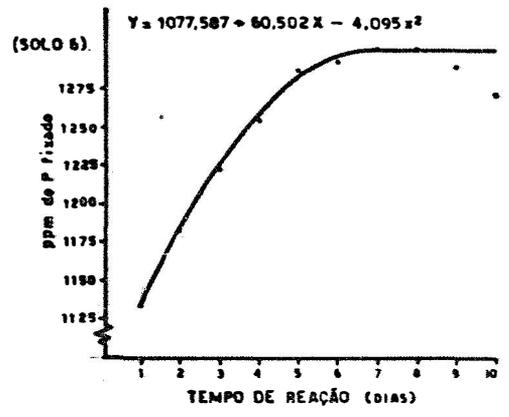
(2)



(5)



(3)



(6)

GRÁFICOS 1, 2, 3, 4, 5 e 6 - Estudo da influência do tempo de reação na fixação do fósforo por solos dos Estados de Sergipe (Graf. 1, 2 e 3) e Bahia (Graf. 4, 5 e 6). Observa-se que a fixação é mais intensa nas primeiras 24 horas e aumenta com o tempo de reação. Após o quinto dia torna-se bastante lenta.

Para todos os ensaios, a análise estatística revelou um "teste F" altamente significativo ao nível de 1% e 5% de probabilidade, comprovando a influência do período da reação solo-fósforo no fenômeno da fixação.

Os dados contidos nas Tabelas 3 e 4 mostram que a fixação do fósforo AUMENTA com o tempo de reação, tanto em valores absolutos (ppm de P fixado) quanto em valores relativos (% de P fixado).

Observe-se que já nas primeiras 24 horas do contato solo-fósforo ocorreu a maior percentagem de fixação pois, atribuindo-se índice 100 às quantidades de fósforo fixadas aos 10 dias, verifica-se que naquele período - primeiras 24 horas - a fixação variou entre 80,1 % e 90,4 % para os solos do Estado de Sergipe, e entre 81,4% e 88,2% para os solos do Estado da Bahia. Em todos os solos estudados a fixação do fósforo praticamente estabilizou após o quinto dia do contato solo-fósforo. Por esta razão, tal período de reação - 5 dias - foi adotado para os estudos que serão vistos a seguir.

Os gráficos 1, 2, 3, 4, 5 e 6, correspondentes aos solos dos mesmos números, ilustram estes resultados. Dentro de cada gráfico encontra-se a equação que deu origem à curva. Embora nos gráficos 3 e 5 (solos 3 e 5) apareça a equação da reta, os dados das tabelas 3 e 4 mostram que não há dife

rença significativa entre as quantidades de fósforo fixadas após o quinto dia de reação.

Vários investigadores têm observado que a fixação do fósforo é mais intensa no início da reação, podendo continuar por meses: Heck (1934), citado por GHANI e ISLAN (1946), estudando a fixação do fósforo em quatro solos dos Estados Unidos a intervalos de 2, 10, 40 e 80 dias, verificou que a maior intensidade de fixação aconteceu logo após o contato solo-fósforo; entre o segundo e décimo dia de reação a fixação estabilizou, descrevendo virtualmente uma linha reta.

De acordo com Hibbard (1935), citado por GHANI e ISLAM (1946), a maior parte do fósforo adicionado ao solo é fixado em poucas horas, podendo a fixação continuar por um ano ou mais.

Todos os resultados aqui obtidos estão de acordo com aqueles observados por GHANI e ISLAM (1946), HASEMAN (1950), SEN GUPTA e CORNFIELD (1963) e LOURENÇO (1973).

São várias as explicações para a maior intensidade de fixação do fósforo nas primeiras 24 horas do contato solo-fósforo: HASEMAN (1950), sugere que a rápida fixação do fósforo no solo resulta da reação do íon fosfato com o alumínio

e/ou ferro prontamente disponíveis; uma fixação mais lenta é consequência da reação do íon fosfato com alumínio e/ou ferro liberados quando da decomposição de compostos do solo.

Para MULJADI et al (1966), existem três regiões de adsorção envolvidas no fenômeno da fixação do fósforo: em duas destas regiões os sítios de reação, responsáveis pela adsorção, estão relacionados com os átomos de alumínio localizados nas arestas dos cristais; numa terceira região - onde a isoterma de adsorção é linear - ocorre a penetração do fosfato na alguma parte amorfa da superfície dos cristais.

LOURENÇO (1973), baseando-se nos trabalhos de VOLK e McLEAN (1963), HSU (1964 e 1965), BROMFIELD (1965), FASSBENDER (1969), SYERS et al (1971), e outros, admite que as reações mais rápidas do fósforo em solos ácidos do Paraná envolvem a retenção de fosfato na superfície das partículas, nos íons monômeros de alumínio livres, nos polímeros de alumínio de baixo grau de polimerização e nos óxidos livres de ferro e alumínio. Para este autor, as reações mais lentas devem envolver polímeros de maior grau de complexidade, óxidos de alumínio e/ou ferro menos solúveis, adsorção de fosfato na superfície de novos compostos formados e penetração do íon fosfato em regiões menos acessíveis da rede cristalina.

Para Heck (1934), citado por GHANI e ISLAM (1946), o decréscimo da intensidade de fixação com o passar do tempo tem sido atribuído à diminuição da avidéz do solo pelo fósforo e também à diminuição da concentração de  $P_2O_5$  não combinado na solução do solo.

Como no presente trabalho não se propôs estudar os mecanismos envolvidos na fixação do fósforo, o autor adotou, para este e demais estudos que seguem, as explicações obtidas na literatura.

Considerando-se ainda os dados das Tabelas 3 e 4, nota-se que os solos apresentaram distintas capacidades de fixação de fósforo, obedecendo a seguinte ordem decrescente de valores: solos 6, 3 ~ 4, 5 ~ 2, 1. As prováveis razões desta variação serão discutidas posteriormente.

#### 4.2. Estudo da influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação

Os resultados deste estudo encontram-se nas Tabelas 5 (solos do Estado de Sergipe) e 6 (solos do Estado da Bahia). Estas tabelas encerram as quantidades médias de fósforo fixadas após o contato de diferentes doses de fósforo (50,

100, 150, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm de P) com os solos durante cinco dias. O tratamento nº 1 corresponde à testemunha sem fósforo, utilizada para a determinação do "valor X" que será visto posteriormente. Ao lado dos resultados médios de cada tratamento (ppm de P fixado) estão os seus valores percentuais (% de P fixado). Logo abaixo das tabelas encontram-se os dados estatísticos de interesse para o estudo.

Para todos os ensaios, a análise estatística revelou um "teste F" altamente significativo ao nível de 1% e 5% de probabilidade, comprovando a influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação.

Os dados contidos nas Tabelas 5 e 6 mostram que com o aumento das doses de fósforo no solo a fixação AUMENTA em valores absolutos (ppm de P fixado) mas DIMINUI em valores relativos (% de P fixado). Tais resultados estão de acordo com aqueles observados por GHANI e ISLAM (1946), DE (1961), SENGUPTA e CORNFIELD (1963), MULJADI et al (1966), LARSEN (1967) e LOURENÇO (1973).

Os gráficos 7 (para os solos do Estado de Sergipe) e 8 (para os solos do Estado da Bahia) ilustram estes resultados.

TABELA 5 - Resultados do estudo da influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação deste elemento por solos do Estado de Sergipe.

Quantidade de fósforo utilizada: 50, 100, 150, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm de P. Período de reação: 5 dias. IPEAL, Cruz das Almas, Bahia, 1974.

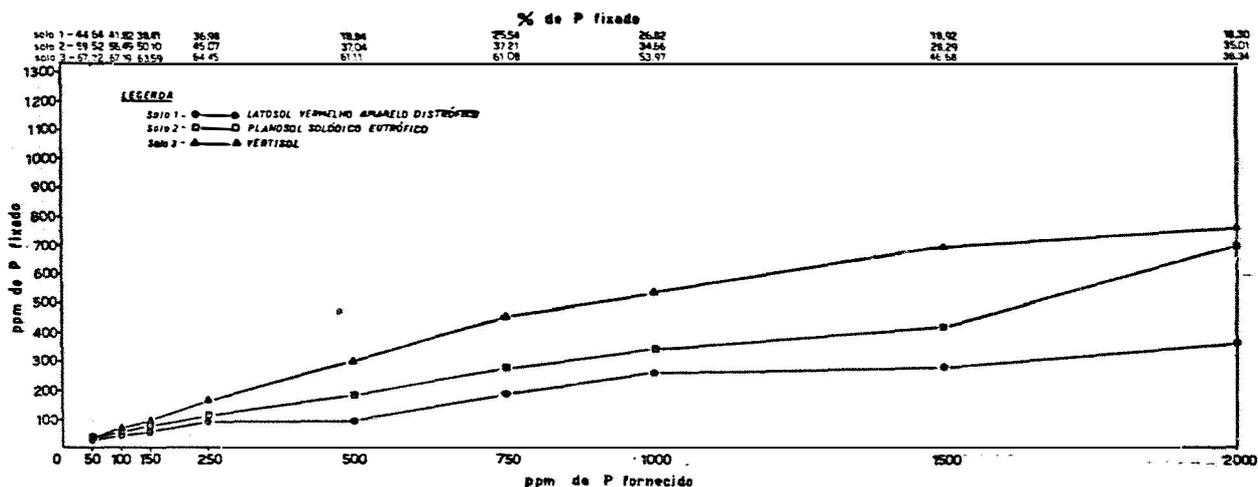
ppm P Fornecido ao solo	Resultados médios das 3 repetições					
	Solo 1		Solo 2		Solo 3	
	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	%P fixado
0	-	-	-	-	-	-
50	20,82	41,64	29,76	59,52	33,86	67,72
100	41,82	41,82	56,49	56,49	67,19	67,19
150	57,62	38,41	75,16	50,10	95,39	63,59
250	81,96	35,98	112,69	45,07	161,13	64,45
500	94,22	18,84	185,23	37,04	305,59	61,11
750	191,56	25,54	279,09	37,21	458,13	61,08
1000	268,22	26,82	346,56	34,66	539,73	53,97
1500	283,82	18,92	424,89	28,29	700,26	46,68
2000	366,09	18,30	700,29	35,01	768,80	38,34
$\bar{x}$	=	141,71		220,95		312,80
DMS TUKEY 5%	=	13,84		16,01		16,82
DMS TUKEY 1%	=	16,82		19,47		20,45
C.V. (%)	=	3,38		2,50		1,85

TABELA 6 - Resultados do estudo da influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação deste elemento por solos do Estado da Bahia.

Quantidade de fósforo utilizada no estudo: 50, 100, 150, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm de P para os solos; período de reação: 5 dias. IPEAL, Cruz das Almas, Bahia, 1974.

ppm P Fornecido ao solo	Resultados médios de 3 repetições					
	Solo 4		Solo 5		Solo 6	
	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	% P fixado
0	-	-	-	-	-	-
50	32,04	64,08	29,13	58,26	43,05	86,10
100	66,64	66,64	54,40	54,40	86,65	86,65
150	96,31	64,20	71,67	47,78	126,38	84,25
250	160,04	64,16	109,13	43,65	203,85	81,54
500	281,91	56,38	176,67	35,35	379,11	75,82
750	405,38	54,05	263,73	35,16	542,98	72,39
1000	498,58	49,86	318,40	31,84	704,32	70,43
1500	670,97	44,73	405,47	27,03	1016,45	67,76
2000	769,38	38,47	518,40	25,92	1298,32	64,92
$\bar{x}$	=	298,12		194,70		440,11
DMS TUKEY 5%	=	14,59		13,32		14,33
DMS TUKEY 1%	=	17,74		16,19		17,43
C.V. (%)	=	1,69		2,36		1,12

(7)



(8)

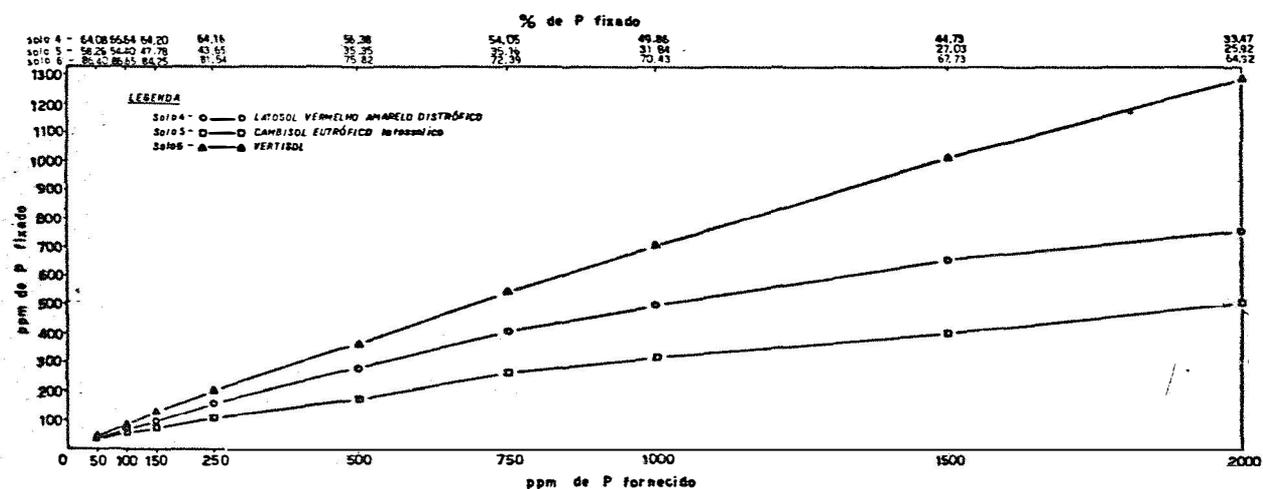


GRÁFICO 7 e 8 - Estudo da influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação: para um mesmo período de reação (5 dias), aumentando-se as doses de fósforo no solo a fixação aumenta em valores absolutos (ppm de P fixado), mas diminui em valores relativos (% de P fixado). As maiores e menores capacidade de fixação foram reveladas pelos solos 3 e 1 (Graf. 7) e 6 e 5 (Graf. 8), respectivamente.

Segundo Gile (1933) e Hibbard (1935), ambos citados por GHANI e ISLAM (1946), com a aplicação de maiores doses de fosfato este íon será menos firmemente retido no solo contra a ação solvente do reagente extrator.

LARSEN (1967), explica o fenômeno da seguinte maneira: "Quando unicamente uma pequena quantidade de fósforo está presente no solo ela estará fortemente adsorvida e a concentração na solução será baixa ...".

"Se fósforo é adicionado, a concentração na solução elevar-se-á até que seja alcançado um nível de equilíbrio correspondente ao produto de solubilidade de algum mineral fosfatado ..." Continua o autor "Com a adição de mais fósforo, é possível elevar-se ainda a concentração acima do valor em equilíbrio, todavia, com o tempo, esta concentração diminuirá até que um novo equilíbrio seja alcançado". (Para maiores detalhes leia-se LARSEN, 1967, pg. 196-203).

Pelos dados das Tabelas 5 e 6 nota-se, diferentemente daquilo que se viu 4.1., que o solo 2 fixa ligeiramente mais fósforo do que o solo 5. É possível que a causa desta variação esteja na alta diluição (1:40) que se teve de fazer quando da determinação do fósforo.

Igualmente ao que acontece para os solos 5 e 2, as quantidades de fósforo fixadas pelos solos 3 e 4 são mais ou menos semelhante. Entretanto, como se pode ver nas Tabelas 3 e 4, o solo 3 mostra-se mais ávido por fósforo nos primeiros dias da reação solo-fósforo.

As distintas capacidades de fixação de fósforo observadas entre os solos estudados podem ser explicadas tomando-se por base algumas de suas características físico-químicas: teor de argila (Tabela 1) e pH, valores T e V, teores de cálcio + magnésio trocáveis e teores de óxido de ferro e óxido de alumínio (Tabela 2).

Os dois solos que mais fixaram fósforo (solos 6 e 3) apresentam a maior percentagem de argila, valores de T e V mais altos e elevados teores de cálcio + magnésio trocáveis\*. O solo 3 apresenta pH favorável a uma maior fixação do fósforo por compostos de cálcio.

Entre os solos 3 e 4, cujas quantidades de fósforo fixadas se aproximam, observa-se o seguinte: os dois so

---

\* O autor está consciente de que o extrator ácido, utilizado para o fósforo, pode ter solubilizado algum fosfato de cálcio porventura formado, diminuindo assim a retenção do fósforo nos solos com elevados teores de cálcio + magnésio trocáveis.

los revelam pH favorável a uma alta fixação; seus teores de argila são mais ou menos próximos; embora o solo 3 (que fixa mais fósforo) apresenta valores T e V bem mais elevados, o solo 4 revela maiores teores de óxido de ferro e óxido de alumínio.

Comparando-se os dados do solo 2 com os do solo 5, cujas capacidades de fixação de fósforo são também mais ou menos semelhante, nota-se que embora o solo 5 contenha mais argila e os seus valores de V, T e cálcio + magnésio trocáveis sejam mais elevados, o seu pH - igual a 6,4 - provavelmente lhe reduz a avidéz pelo fósforo.

Visto por estes aspectos, o autor não sabe explicar porque o solo 1 fixou menos fósforo do que o solo 2.

#### 4.2.1. Eleição do "valor X"

O "valor X", proposto por WAUGH e FITTS (1966), é uma aproximação da quantidade de fósforo necessária para ultrapassar o efeito da fixação do fósforo pelo solo, proporcionando um aumento do fósforo disponível às plantas.

O aumento do fósforo disponível nos solos estudados, em função das doses de fósforo aplicadas, pode ser determinado a partir dos dados contidos nas Tabelas 5 e 6. É

só subtrair as quantidades de fósforo fixadas das quantidades de fósforo fornecidas. Desta maneira, e considerando o que foi proposto pelos autores supracitados, elegeu-se o "valor X" de acordo com o seguinte cálculo:

$$\text{valor X} = \frac{A + B}{2}$$

onde: A = tratamento (tabelas 5 e 6) que proporcionou uma quantidade de fósforo extraída imediatamente maior do que 25 ppm de P<sup>\*\*</sup>.

B = tratamento (tabelas 5 e 6) que proporcionou uma quantidade de fósforo extraída imediatamente menor do que 25 ppm de P.

Assim, tem-se os seguintes "valores X" para os seis solos estudados:

SOLO	( A + B )/2	"valor X" (ppm P)
1	( 50 + 0)/2	25
2	(100 + 50)/2	75

---

\*\* Para os técnicos do IPEAL, para efeito de recomendação de adubação, um solo contendo 25 ou mais ppm de P (determinado pelo método empregado neste trabalho) dificilmente responderá favoravelmente à adubação fosfatada. Portanto, para o autor, o tratamento que possibilitasse tal teor de fósforo disponível no solo (nível crítico) seria o "valor X" ideal.

SOLO	( A + B )/2	"valor X" (ppm P)
3	(100 + 50)/2	75
4	(100 + 50)/2	75
5	(100 + 50)/2	75
6	(250 + 150)/2	200

Tais "valores X" deverão ser calibrados posteriormente com estudos em vasos e campo.

#### 4.3. Estudo da influência do pH na fixação do fósforo

Nas tabelas 7, 8 e 9 encontram-se, respectivamente, os resultados da análise química dos solos 1, 2 e 4, após o tratamento com doses crescentes de CaO p.a.

Observe-se que nos três solos estudados o pH variou amplamente: entre 5,2 e 7,4 no solo 1, entre 5,7 e 7,6 no solo 2 e entre 5,1 e 7,0 no solo 4. Os teores dos elementos responsáveis pela acidez (principalmente o H<sup>+</sup> no caso presente) diminuíram com o aumento das doses de CaO p.a. e, n'alguns casos, foram totalmente neutralizados. Os teores de cálcio trocável, como era de se esperar, aumentaram em todos os solos.

TABELA 7 - Resultados da análise química do solo 1, aos 40 dias do tratamento com doses crescentes de CaO p.a.: 56, 112, 168, 224, 280, 336, 392, 448 e 504 mg/200g de solo (equivalente a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 ton  $\text{CaCO}_3$ /ha). O tratamento 1 não recebeu CaO p.a. IPEAL, Cruz das Almas, Bahia, 1974.

Ton $\text{CaCO}_3$ por ha	pH água	pH KCl	e.mg por 100g de solo				ppm P assimi- lável
			$\text{H}^+$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	
0	5,2	4,1	3,60	0,00	1,80	1,20	1,85
1	5,7	4,6	3,12	0,00	2,00	1,40	1,71
2	5,9	5,1	2,90	0,00	2,60	1,20	1,53
3	6,2	5,4	2,23	0,00	2,90	1,30	1,53
4	6,5	5,8	2,01	0,00	3,20	1,10	1,85
5	6,6	6,0	1,34	0,00	3,30	1,60	1,30
6	6,7	6,1	1,12	0,00	3,80	1,30	1,30
7	6,7	6,2	1,56	0,00	3,90	1,10	1,50
8	7,2	6,6	0,67	0,00	4,60	1,20	1,75
9	7,4	6,8	0,67	0,00	4,90	1,20	1,73

TABELA 8 - Resultados da análise química do solo 2, aos 40 dias do tratamento com doses crescentes de CaO p.a.: 56, 112, 168, 224, 280, 336, 392, 448 e 504 mg/200g de solo (equivalente a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 ton CaCO<sub>3</sub>/ha). O tratamento 1 não recebeu CaO p.a. IPEAL, Cruz das Almas, Bahia, 1974.

Ton CaCO <sub>3</sub> por ha	pH (água)	pH (KCl)	e.mg por 100g de solo				ppm P assimi- lável
			H <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
0	5,7	4,7	2,46	0,00	1,9	2,2	2,29
1	6,0	5,1	2,01	0,00	2,1	2,3	2,95
2	6,2	5,5	1,79	0,00	2,7	2,2	2,51
3	6,7	6,1	0,67	0,00	3,0	2,6	2,73
4	6,7	6,2	0,89	0,00	3,3	2,3	3,34
5	6,8	6,4	0,67	0,00	3,0	2,8	2,95
6	7,2	6,4	0,22	0,00	4,1	2,2	2,95
7	7,3	6,7	0,22	0,00	4,6	1,9	2,95
8	7,5	6,8	0,00	0,00	5,0	2,0	3,23
9	7,6	7,1	0,00	0,00	5,6	1,5	3,52

TABELA 9 - Resultados da análise química do solo 4, aos 40 dias do tratamento com doses crescentes de CaO p.a.: 56, 112, 168, 224, 280, 336, 392, 448 e 504 mg/200g de solo (equivalente a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 ton de CaCO<sub>3</sub>/ha). O tratamento 1 não recebeu CaO p.a. IPEAL, Cruz das Almas, Bahia, 1974.

Ton CaCO <sub>3</sub> por ha	pH agua	pH KCl	e.mg por 100g de solo				ppm P assimi- level
			H <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
0	5,1	4,0	6,58	0,37	0,20	0,6	-2,40
1	5,5	4,1	5,90	0,30	0,70	0,7	2,69
2	5,8	4,3	5,22	0,17	1,20	0,8	2,40
3	6,1	4,6	5,22	0,13	1,90	0,7	2,58
4	6,3	5,2	4,54	0,00	2,40	0,8	2,40
5	6,6	5,8	4,09	0,00	2,90	0,9	2,83
6	6,6	5,9	3,63	0,00	3,40	0,7	2,51
7	6,7	6,2	3,63	0,00	3,90	0,6	2,40
8	6,9	6,2	3,41	0,00	3,70	0,9	2,55
9	7,0	6,3	3,18	0,00	4,20	1,0	2,40

#### 4.3.1. Efeito da correção do solo sobre a dessorção do fósforo

Tomando-se por base a curva de disponibilidade do fósforo relacionada com o pH, esperava-se um aumento significativo no teor de fósforo assimilável quando os solos revelassem um valor de pH entre 6,5 e 7,5. Tal não aconteceu. Aliás, os teores de fósforo assimilável dos solos corrigidos (tabelas 7, 8 e 9) permaneceram praticamente iguais àqueles do solo com pH original (tratamento sem CaO). É bem possível que as reações de dessorção do fósforo do solo sejam lentas para permitirem tal aumento aos 40 dias de duração do ensaio.

Conclui-se, portanto, que nada adianta aplicar corretivo nos solos objetivando-se a liberação do fósforo porventura já fixado. Isto, pelo menos, nas condições que se desenvolveu o estudo.

#### 4.3.2. Efeito da correção do solo sobre a fixação do fósforo

Os resultados deste estudo estão contidos na Tabela 10. Esta tabela encerra as quantidades médias de fósforo fixadas após os cinco dias de contato entre o fósforo fornecido e os solos 1, 2 e 4 com diferentes pHs. Ao lado dos resultados médios de cada tratamento (ppm de P fixado) estão os seus

valores percentuais (% de P fixado). Logo abaixo da tabela encontram-se os dados estatísticos de interesse para o estudo.

Para todos os ensaios, a análise estatística revelou um "teste F" altamente significativo ao nível de 1% e 5% de probabilidade, comprovando a influência do pH na fixação do fósforo.

Observe-se as quantidades de fósforo fornecidas a cada solo (25 ppm para o solo 1 e 50 ppm para o 2 e 4). Tais valores tiveram por base os resultados do estudo visto em 4.2. (influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação). Partiu-se do pressuposto de que a elevação do pH original dos solos para valores entre 6,5 e 7,5 condicionaria a neutralização de sítios de reação responsáveis pela fixação, diminuindo-lhes assim a avides pelo fósforo. Em outras palavras, solos corrigidos deveriam revelar "valores X" mais baixos. Daí a razão de se utilizar as quantidades de fósforo supracitadas.

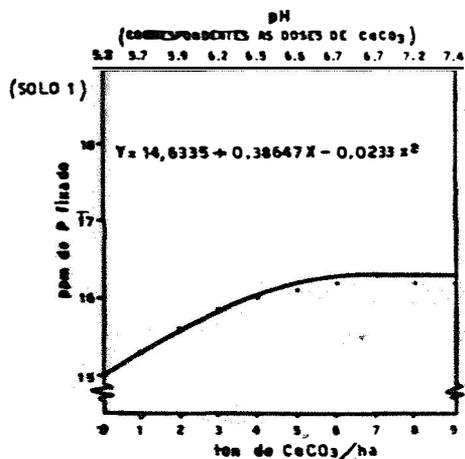
Como se pode ver pelos dados da Tabela 10, com a prática da correção somente o solo 2 revelou uma tendência de reduzir a avides pelo fósforo. Quando o seu pH chegou a 6,7 (tratamento 5) o teor de fósforo assimilável (50 ppm fornecidos - 27,96 ppm fixados = 22,04 ppm extraídos ou assimiláveis) foi praticamente igual ao nível crítico (25 ppm) discutido an-

TABELA 10 - Resultados do efeito da correção do solo sobre a fixação do fósforo. Observe-se as quantidades de fósforo fornecidas a cada solo: 25 ppm para o solo 1 e 50 ppm para os solos 2 e 4. Tais valores tiveram por base os resultados do estudo visto em 4.2. (Influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação). IPEAL, Cruz das Almas, 1974.

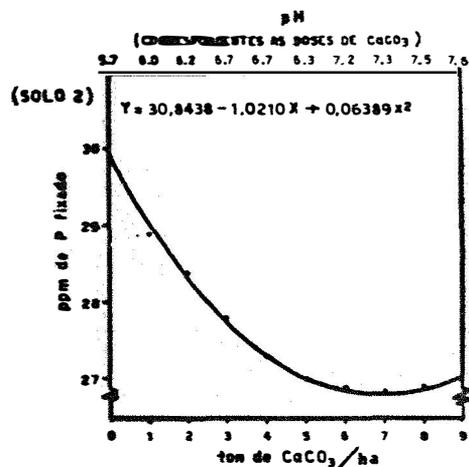
Solo 1			Solo 2			Solo 4		
P fornecido = 25 ppm			P fornecido = 50 ppm			P fornecido = 50 ppm		
pH água	ppm P fixado	% P fixado	pH água	ppm P fixado	% P fixado	pH água	ppm P fixado	% P fixado
5,2	15,27	61,08	5,7	30,90	61,80	5,1	36,48	72,96
5,7	15,30	61,20	6,0	29,92	59,84	5,5	36,61	73,22
5,9	15,33	61,32	6,2	28,40	56,80	5,8	37,22	74,44
6,2	15,75	63,00	6,7	28,40	56,80	6,1	37,87	75,74
6,5	15,88	63,52	6,7	27,96	55,92	6,3	38,35	76,70
6,6	16,14	64,56	6,8	27,96	55,92	6,6	38,74	77,48
6,7	16,24	64,96	7,2	27,52	55,04	6,6	39,52	79,04
6,7	16,24	64,96	7,3	27,67	55,34	6,7	39,52	79,04
7,2	16,24	64,96	7,5	27,67	55,34	6,9	39,52	79,04
7,4	16,24	64,96	7,6	27,52	55,04	7,0	40,00	80,00

$\bar{x}$	15,86	28,39	38,38
DMS TUKEY 5%	= 0,14	0,38	0,17
DMS TUKEY 1%	= 0,18	0,46	0,21
C.V. (%)	= 0,32	0,46	0,16

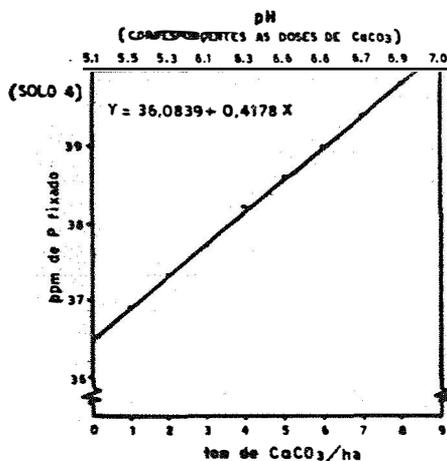
(9)



(10)



(11)



teriormente. Portanto, para este solo, confirmou-se o pressuposto: um "valor X" menor em função da correção.

Nos solos 1 e 4, ao contrário do que se esperava, a fixação do fósforo cresceu com o aumento do pH. Isto provavelmente se deveu ao cálcio introduzido ao sistema, de acordo com os mecanismos propostos por ALLISON (1943), ELLIS e TRUOG (1955), RAGLAND e SEAY (1957), CALVERT et al (1960) e LINDSAY et al (1962). Visto por este aspecto o autor não sabe explicar porque o solo 2 se comportou diferentemente.

Os gráficos 9, 10 e 11, para os solos 1, 2 e 4, respectivamente, ilustram estes resultados. Dentro de cada gráfico encontra-se a

GRÁFICOS 9, 10 e 11 - Estudo da influência do pH na fixação do fósforo: com a prática da correção somente o solo 2 (Graf. 10) reduz a avidéz pelo fósforo. Nos solos 1 e 4 (Graf. 9 e 11), ao contrário, a fixação aumentou com o pH.

equação que deu origem à curva. Relacionou-se as quantidades de fósforo fixadas (eixo das ordenadas) com as quantidades de corretivos (eixo das abscissas) que originaram os diversos pHs (acima de cada gráfico).

Conclui-se, portanto, que somente para o solo 2 a prática da calagem, geralmente econômica, possibilitará menores gastos com adubos fosfatados. Naturalmente que tal afirmativa se reserva às condições do estudo, pois experimentos em vasos e campo serão necessários para a confirmação desta conclusão.

## 5. CONCLUSÃO

Dos estudos realizados resultaram as seguintes conclusões:

### 5.1. Estudo da influência do tempo de reação entre o íon fosfato e o solo

A fixação do fósforo aumenta com o tempo de reação solo-fósforo, como indicam os resultados obtidos para todos os solos.

Mais de 80% do total do fósforo fixado aos

dez dias de reação ocorre nas primeiras 24 horas do contato solo-fósforo, como indicam os resultados obtidos para todos os solos.

A fixação do fósforo praticamente estabiliza após o quinto dia de reação solo-fósforo, de acordo com os resultados obtidos para todos os solos estudados.

## 5.2. Estudo da influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação

Para um mesmo período de reação (5 dias), aumentando-se as doses de fósforo no solo a fixação aumenta em valores absolutos (ppm de P fixado), mas diminui em valores relativos (% de P fixado), de acordo com os resultados obtidos para todos os solos estudados.

A capacidade de fixação de fósforo dos solos estudados obedece a seguinte ordem decrescente de valores: Solos do Estado de Sergipe: VERTISOL, PLANOSOL SOLÓDICO EUTRÓFICO e LATOSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO; Solos do Estado da Bahia: VERTISOL, LATOSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO e CAMBISOL EUTRÓFICO latossólico.

Considerando-se o conceito proposto por WAUGH e FITTS (1966), os "valores X" (expressos em ppm de P) dos solos estudados são: Solos do Estado de Sergipe: LATOSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO = 25, PLANOSOL SOLÓDICO EUTRÓFICO = 75 e VERTISOL = 75; Solos do Estado da Bahia: LATOSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO = 75, CAMBISOL EUTRÓFICO latossólico = 75 e VERTISOL = 200.

### 5.3. Estudo da influência do pH na fixação do fósforo

Os resultados deste estudo indicam que para os dois LATOSSOLOS VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO e para o PLANO - SOL SOLÓDICO EUTRÓFICO, a correção do pH do solo é ineficiente para a liberação do fósforo porventura já fixado. Destes três solos, somente para o último observa-se um decréscimo das quantidades de fósforo fixadas quando do aumento do pH.

## 6. RESUMO

Seis Grandes Grupos de solos representativos dos Estados de Sergipe e Bahia, ou sejam, VERTISOL, PLANO SOL SOLÓDICO EUTRÓFICO E LATOSOLO VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO (solos de Sergipe) e VERTISOL, CAMBISOL EUTRÓFICO latossólico e LATOSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO (solos da Bahia), foram selecionados para estudos de fixação de fósforo no que tange à influência do tempo de reação solo-fósforo, concentração da solução de fosfato e pH do solo.

Estes estudos foram conduzidos nos laboratórios da Secção de Solos do Instituto de Pesquisas Agropecuárias do Leste (IPEAL), da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária -

ria (EMBRAPA), localizado em Cruz das Almas, Bahia, no período janeiro/março de 1974.

O projeto envolveu três estudos independentes para cada solo, totalizando no conjunto 15 experimentos. Para cada experimento utilizou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado, com 10 tratamentos e três repetições. A incubação das amostras de solo foi feita de acordo com o método sugerido por WAUGH e FITTS (1966). Tais amostras foram obtidas dos primeiros 20 cm da camada superficial de cada solo, secas ao ar e passadas através peneira de 2 mm de malha.

Os três estudos foram feitos da seguinte maneira:

Estudo da influência do período de reação solo-fósforo no fenômeno da fixação: quantidades de TFSA, equivalentes a 10g de TFSE, foram colocadas em Erlenmeyers de 125 ml e deixadas em contato com uma solução de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  de concentração conhecida, durante 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 dias. Após cada período de reação procedeu-se a determinação do fósforo.

Estudo da influência de doses crescentes de fósforo no fenômeno da fixação: quantidades de TFSA, correspondentes a 10g de TFSE, foram colocadas em Erlenmeyers de 125 ml e deixadas durante 5 dias em contato com 4,0 ml de soluções de

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  de diferentes concentrações. Aos 5 dias de reação procedeu-se a determinação do fósforo.

Estudo da influência do pH na fixação do fósforo: este estudo foi feito com os dois LATOSSOLOS VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO e com o PLANOSOL SOLÓDICO EUTRÓFICO. Amostras destes solos foram previamente e individualmente tratadas com doses crescentes de CaO p.a. (objetivando-se uma larga variação de pH) e posteriormente incubadas durante 5 dias com soluções de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  de concentração conhecida. Aos 5 dias da reação procedeu-se a determinação do fósforo.

Os dados obtidos foram analisados e interpretados estatisticamente, resultando as seguintes conclusões:

1. A fixação do fósforo aumenta com o tempo de reação solo-fósforo, como indicam os resultados obtidos para todos os solos;

2. Mais de 80% do total do fósforo fixado aos dez dias de reação ocorre nas primeiras 24 horas do contato solo-fósforo, como indicam os resultados obtidos para todos os solos;

3. A fixação do fósforo praticamente estabiliza após o quinto dia de reação solo-fósforo, de acordo com os

resultados obtidos para todos os solos estudados;

4. Para um mesmo período de reação (5 dias), aumentando-se as doses de fósforo no solo a fixação aumenta em valores absolutos (ppm de P fixado), mas diminui em valores relativos (% de P fixado), de acordo com os resultados obtidos para todos os solos estudados;

5. A capacidade de fixação de fósforo dos solos estudados obedece a seguinte ordem decrescente de valores: Solos do Estado de Sergipe: VERTISOL, PLANOSOL SOLÓDICO EUTRÓFICO e LATOSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO; Solos do Estado da Bahia: VERTISOL, LATOSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO e CAMBISOL EUTRÓFICO latossólico;

6. Considerando-se o conceito proposto por WAUGH e FITTS (1966), os "valores X" (expressos em ppm de P) dos solos estudados são: Solos do Estado de Sergipe: LATOSSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO = 25, PLANOSOL SOLÓDICO EUTRÓFICO = 75 e VERTISOL = 75; Solos do Estado da Bahia: LATOSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO = 75, CAMBISOL EUTRÓFICO latossólico = 75 e VERTISOL = 200;

7. Os resultados deste estudo indicam que para os dois LATOSSOLOS VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO e para o PLANOSOL SOLÓDICO EUTRÓFICO, a correção do pH do solo é ineficiente para a liberação do fósforo porventura já fixado. Destes três solos, somente para o último observa-se um decréscimo das quantidades de fósforo fixadas quando do aumento do pH.

## 7. SUMMARY

Six representative soil Great Groups of the States of Sergipe and Bahia, namely Vertisol, Solodized Planosol Euthrophic and Red-Yellow Latosol Distrophic from Sergipe and Vertisol, Latossolic Cambisol Euthrophic and Red-Yellow Latosol Distrophic from Bahia, were selected for studies on phosphate fixation as affected by time, soil pH and phosphate concentration in the solution.

These studies were conducted at the laboratories of the "Seção de Solos do Instituto de Pesquisas Agropecuárias do Leste" (IPEAL), a branch of the "Empresa Brasileira

de Pesquisas Agropecuárias" (EMBRAPA), located at Cruz das Almas, Bahia, from January to March - 1974.

The project comprised three independent studies for each of the soils, making up a total of 15 experiments. Each individual experiment was conducted according to a completely randomized design, with ten treatments and three replications each. Incubation of the samples was done according to the method of Waugh and Fitts (1966). The samples used were collected from the top 20 cm of each soil, air-dried and run through a 2 mm opening sieve.

1. Effect of time on phosphate fixation

Air-dried soil equivalent to 10g of oven-dried soil were placed in 125 ml Erlenmeyer flasks in contact with a solution of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  of known concentration for periods ranging from 1 to 10 days at one day intervals. The extractable phosphate was determined after each time period.

2. Effect of phosphate concentration in the

solution: Air-Dried soil equivalent to 10g of oven-dried soil were placed in 125 ml Erlenmeyer flasks in contact with 4.0 ml of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  of 10 different concentration for 5 days. After this period of contact the extractable phosphate was determined for each of the concentrations used.

3. Effect of pH on phosphate fixation: This study was conducted with the two Red-Yellow Latosol Distrophic and the Solodized Planosol Euthrophic. Samples of these soils individually received increasing dosages of CaO to obtain a wide range of pH in each experiment. Each of the samples thus prepared was incubated for 5 days with a solution of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  of known concentration. Extractable phosphate was determined for each sample after this period.

The data obtained was statistically analyzed and interpreted leading to the following conclusions:

1. phosphate fixation increases with time of soil-phosphate reaction as indicated by the results obtained for all soils;

2. over 80% of the total phosphate fixed within the time span studied occurs in the first 24 hours of contact as indicated by the results obtained for all soils studied;

3. phosphate fixation by the soil reaches its maximum after 5 days of contact as indicated by the results obtained for all soils studied;

4. for a given period of contact (5 days) phosphate fixation increases with the phosphate concentration

of the added solution. It decreases progressively, however, percentagewise;

5. the soils studied were ranked as to their phosphate fixing capacity, as follows:

- a) . Sergipe soils: Vertisol > Solodized Planosol Euthrophic >  
Red-Yellow Latosol Disthrophic
- b) . Bahia soils : Vertisol > Red-Yellow Latosol Disthrophic >  
Latossolic Cambisol Euthrophic

6. the "X" value of these soils, calculated as suggested by Waugh and Fitts (1966), expressed as ppm of P, were as follows:

- a) . Sergipe soils: Red-Yellow Latosol Disthrophic = 25  
Solodized Planosol Euthrophic = 75  
Vertisol = 75
- b) . Bahia soils : Red-Yellow Latosol Disthrophic = 75  
Latossolic Cambisol Euthrophic = 75  
Vertisol = 200

7. the results of this study indicate that for the two Red-Yellow Latosol Disthrophic and the Solodized Planosol Euthrophic correction of soil pH is ineffective for the release of soil-fixed phosphate and, of these three, only for the latter a decrease in the amount of fixed phosphate was observed following correction of pH.

## 8. BIBLIOGRAFIA CITADA

1. ALLISON, L.E. The trend of phosphate adsorption by inorganic colloids from certain Indiana soils. Soil Sci., New Brunswick, N.J. 55: 333-42. 1943.
2. BACHE, B.W. Aluminium and iron phosphate studies relating to soils. J. Soil Sci., Oxford, 15(1): 110-16. 1964.
3. BARRETO, F. & REZENDE, J. de O. Estudo expedito de solos dos estados da Bahia e Sergipe para fins de classificação, correlação e legenda preliminar. Cruz das Almas, IPEAL. 1970. (Não publicado)

4. BHAT, K.K.S. & BOUYER, S. Influence de la matière organique sur le phosphore isotopiquement diluable des quelques types de sols tropicaux. In: SYMPOSIUM ON ISOTOPES AND RADIATION IN SOIL ORGANIC-MATTER STUDIES, Vienna, 1968. Proceedings. Vienna, IAEA, 1968. p. 299-313.
5. BRADFIELD, R.; SCARSETH, G.; STEELE, J.G. Factors affecting the retention of phosphate by clays. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 3rd, Oxford, 1935. Transactions, 1: 74-5, 1935.
6. BROMFIELD, S.M. Relative contribution of iron and aluminium in phosphate sorption by acid surface soils. Nature, London, 201: 321-2, 1964.
7. BUCKMAN, H.D. & BRADY, N.C. Natureza e propriedade dos solos. Tradução. 2.ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1968. 594 p.
8. CALVERT, D.V.; MASSEY, H.F.; SEAY, W.A. The effect of exchangeable calcium on the retention of phosphorus by clay fraction of soils of the Memphis Catena. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., Ann Arbor, 24: 333-6, 1960.
9. CATANI, R.A. Contribuição ao estudo dos fosfatos, sua dosagem, extração e distribuição nos solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, 1947. 65 p. [Tese - ESALQ].

10. CATANI, R.A. & PELLEGRINO, D. A fixação do fósforo em alguns solos do Estado de São Paulo, estudado com o auxílio do fósforo radioativo  $^{32}\text{P}$ . Rev. Agric., Piracicaba, 32: 237-52, 1957.
11. \_\_\_\_\_ & BERGAMIN FILHO, H. A fixação do fósforo pela terra roxa misturada, estudado pelo método de Neubauer e com o auxílio do fósforo radioativo  $^{32}\text{P}$ . Rev. Agric., Piracicaba, 35: 161-72, 1960.
12. \_\_\_\_\_ & GLORIA, N.A. Evolution of the capacity of phosphorus fixation by the soil through the isotopic exchange, using  $^{32}\text{P}$ . Anais Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 22: 229-37, 1964.
13. CHANG, S.C. & JACKSON, M.L. Solubility product of iron phosphate. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., Ann Arbor, 21: 265-9, 1957.
14. COLEMAN, N.T.; THORUP, J.T. & JACKSON, W.A. Phosphate-Sorption reactions that involve exchangeable Al. Soil Sci., New Brunswick, N.J., 90(1): 1-7, 1960.
15. COLEMAN, R. Phosphorus fixation by the coarse and fine clay fractions of Kaolinitic and Montmorillonitic clays. Soil Sci., New Brunswick, N.J., 58: 71-7, 1944.a

16. COLEMAN, R. The mechanism of phosphate fixation by montmorillonitic and kaolinitic clays. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., Ann Arbor, 9: 72-8, 1944.b
17. DE, S.K. Adsorption of phosphate ion by hydrogen derivative of indian montmorillonite (Kashmir bentonite). Soil Sci., New Brunswick, N.J., 92: 117-9, 1961.
18. DEAN, L.A. & RUBINS, E.J. Anion exchange in soils. I. Exchangeable phosphorus and the anion - exchange capacity. Soil Sci., New Brunswick, N.J., 63: 377-87, 1947.
19. \_\_\_\_\_ & \_\_\_\_\_. Fixation of soil phosphorus. Adv. Agron., New York, 1: 391-411, 1949.
20. ELLIS Jr., R. & TRUOG, E. Phosphate fixation by montmorillonite. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., Ann Arbor, 19 (4): 451-4, 1955.
21. FASSBENDER, H.W. Retencion y transformacion de fosfatos en 8 latossoles de la Amazonia del Brasil. Fitotec Latinoam., San José, 6(1): 1-9, 1969.a
22. GAHNI, M.O. & ISLAM, M.A. Phosphate fixation in acid soils and its mechanism. Soil Sci., New Brunswick, N. J., 62: 293-306, 1946.

23. GUTNIK, V.; BALCAR, J.; BEHRENS, H.; ACEVEDO, E. Influencia del pH sobre la fijacion de fósforo en suelos derivados de cinzas volcánicas. Agricult. Tec., Chile, 27(4): 141-3, 1967.
24. HASEMAN, J.F.; BROWN, E.H.; WIITT, C.D. Some reactions of phosphate with clays and hidrous oxides of iron and aluminium. Soil Sci., New Brunswick, N.J., 70: 257-71, 1950.
25. HECK, A.F. Phosphate fixation and penetration in soils. Soil Sci., New Brunswick, N.J., 37: 343-55, 1943.
26. HEMWALL, J.B. The fixation of phosphorus by soils. Adv. Agron., New York, 9: 95-112, 1957.
27. HSU, P.H. Adsorption of phosphate by aluminium and iron in soils. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., Ann Arbor, 28(4): 474-8, 1964.
28. \_\_\_\_\_ Fixation of phosphate by aluminium and iron in acid soils. Soil Sci., New Brunswick, N.J., 99(6): 398-402, 1965.
29. HUFFMAN, E.O. Reaction of phosphate in soil: Recent research by TVA. Proc. Fertil. Soc., London, 71: 5-35, 1962.

30. JACOMINE, P.K.T.; BURGOS, N.; RIBEIRO, M.R.; LOPES, O.F.; PINTO, S.C. Estudo expedito de solos dos estados da Bahia e Sergipe para fins de classificação, correlação e legenda preliminar. Cruz das Almas, IPEAL, 1970. (Não publicado)
31. JUO, A.S.R. & ELLIS, B.G. Chemical and physical properties of iron and aluminium phosphates and their relation to phosphorus availability. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., Ann Arbor, 32: 216-21, 1968.
32. KAFKAFI, V.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Desorption of phosphate from kaolinite. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., Ann Arbor, 31(3): 348-53, 1967.
33. KELLY, J.B. & MIDGLEY, A.R. Phosphate fixation - an exchange of phosphate and hydroxyl ions. Soil Sci., New Brunswick, 55: 167-76, 1943.
34. KITTRICK, J.A. & JACKSON, M.L. Rate of phosphate reaction with soil minerals and electron microscope observations on the reaction mechanism. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., Ann Arbor, 19: 292-5, 1955.
35. \_\_\_\_\_ & \_\_\_\_\_ Electron microscope observations of the reactions of phosphate with minerals, leading to a unified theory of phosphate fixation in soils. J. Soil Sci., Oxford, 7(1): 81-90, 1956.

36. KURTZ, L.T. Inorganic phosphorus in acid and neutral soils. In: PIERCE, W.H. & NORMAN, A.G., ed. Soil and fertilizers phosphorus in crop nutrition. New York, Academic Press, 1953, p. 59-88 (Agronomy, 4).
37. LARSEN, S. Soil phosphorus. Adv. Agron., New York, 19: 151-210, 1967.
38. LINDSAY, W.L.; FRAZIER, A.W.; STEPHENSON, H.F. Identification of reaction products from phosphate fertilizer in soil. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., Ann Arbor, 26: 446-52, 1962.
39. LOURENÇO, S. Adsorção e dessorção do fósforo em solos do Estado do Paraná. Piracicaba, 1973. 69 p. (Tese - ESALQ).
40. MACKENZIE, A.F. & AMER, S.A. Reactions of iron, aluminum and calcium phosphates in six Ontario soils. Pl. Soil, The Hague, 21: 17-25, 1964.
41. MALAVOLTA, E. & PELLEGRINO, D. Nota sobre algumas transformações do superfosfato radioativo em terra roxa. Rev. Agric., Piracicaba, 29: 317-23, 1954.
42. MARSHALL, E.C. The physical chemistry and mineralogy of soils. New York, John Wiley & Sons, 1964. 388 p. V. 1.

43. MELLO, F.A.F. Capacidade de fixação de fosfato em alguns solos do Município de Piracicaba. Rev. Agric., Piracicaba, 43: 23-28, 1968. (Nota prévia).
44. \_\_\_\_\_ Um método para avaliar a capacidade de fixação de fosfato pelo solo, empregando  $O_{15}^{32}P$ . An. Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 27: 347-52, 1970.
45. \_\_\_\_\_., BRASIL SOBR<sup>o</sup>, M.O.C.; ARZOLLA, S.; COBRANETO, A.; SILVEIRA, R.I. Fertilidade do Solo. Piracicaba, ESALQ, Dept<sup>o</sup> de Solos e Geologia, 1972. 197 p. 2 V.
46. MENDES, C.T. Adubações fosfatadas. Rev. Agric., Piracicaba, 25: 1-22, 1950.
47. MOURA FILHO, W. Studies of a latossol roxo (Eutrústox) in Brasil: Clay mineralogy, micromorfology, effect of ion release, and phosphate reaction. Raleigh, North Carolina, 1970. |Thesis (Ph.D.)| - North Carolina State University.
48. MULJADI, D.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudo-bohemite. J. Soil Sci., Oxford, 17(2): 212-47. 1966.

49. OLIVEIRA, L.B. de. Análise mecânica em solos da zona semi-árida do Nordeste. Solos: normais, calcários, calcários com sais solúveis e salinos. Pesq. Agrop. Bras., Rio de Janeiro, 1: 7-15, 1960.
50. OLMOS, J.T.L.; GOES, J.L.; ALMEIDA, E.M. de. Estudo expedito de solos do Estado de Sergipe para fins de classificação, correlação e legenda preliminar. Cruz das Almas, IPEAL, 1970. (Não publicado).
51. OLSEN, S.R. Inorganic phosphorus in alkaline and calcareous soils. In: PIERCE, W.H. & NORMAN, A.G., ed. Soil and fertilizer phosphorus in crop nutrition. New York, Academic Press, 1953. p. 89-122. (Agronomy, 4).
52. RACZ, G.J. & SOPER, R.J. Reaction products of orthophosphates in soils containing varying amounts of calcium and magnesium. Can. J. Soil Sci., Ottawa, 48: 265-9, 1967.
53. RAGLAND, J.L. & SEAY, W.A. The effects of exchangeable calcium on the retention and fixation of phosphorus by clay fractions of soil. Proc. Soil Sci. Amer., Ann Arbor, 21: 261-4, 1957.
54. RODRIGUEZ, O. & SANCHEZ, C. Fijacion del fósforo por cuatro tipos de suelos de Sabana. Oriente Agrop., 1 (1): 23-33, 1968.

55. SÁ Jr., P.M.; GOMES, I.F.; VASCONCELOS, A.L. Retenção de fósforo em solos da Zona da Mata de Pernambuco. Pesq. Agrop. Bras., Rio de Janeiro, 3: 183-8, 1968.
56. SEN GUPTA, M.B. & CORNFIELD, A.H. Phosphorus in calcareous soil. I. The inorganic phosphate fractions and their relation to the amount of calcium carbonate present. J. Sci. Fd. Agric., London, 13: 652-8, 1962.
57. \_\_\_\_\_ & \_\_\_\_\_ Phosphorus in calcareous soil. IV. Nature of and factors influencing the fixation of added phosphate. J. Sci. Fd. Agric., London, 14: 873-7, 1963.
58. SILLEN, L.G. & MARTEL, A.E. Stability constants of metal-ion complexes. Spec. Publs Chem. Sci., London, 17, 1964.
59. STOUT, P.R. Alterations in the crystal structures of clay minerals as a result of phosphate fixation. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., Ann Arbor, 4: 177-82, 1939.
60. STRONG, J. & RACZ, G.J. Reaction products of applied orthophosphates in some Manitoba soils as affected by soil calcium and magnesium content and time of incubation. Soil Sci., New Brunswick, N.J. 110: 258-62, 1970.

61. SYERS, J.K.; EVANS, T.D.; WILLIAMS, J.D.H.; MURDOCK, J.T.  
Phosphate sorption parameters of representative soils  
from Rio Grande do Sul, Brasil. Soil Sci., New  
Brunswick, 112(4): 267-75, 1971.
62. TOTH, S.J. & BEAR, F. Phosphorus adsorbing capacities  
of some New Jersey soils. Soil Sci., New Bruswick,  
64: 199-211, 1947.
63. VETTORI, L. Métodos de análise de solo. Bol. Tec., Rio  
de Janeiro, 7, 1969.
64. VOLK, V.V. & McLEAN, E.O. The fate of applied phosphorus  
in four Ohio soils. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., Aun  
Arbor, 27: 58-8, 1963.
65. WAUGH, D.L. & FITTS, J.W. Estudos para interpretação de  
análises de solo: de laboratório e em vasos. Interna-  
tional Soil Testing, Bol. Tec. nº 3, 1966.
66. WRIGHT, B.C. & PEECH, M. Characterization of phosphate  
reactions products in acid soil by the aplication of  
solubility criteria. Soil Sci., New Bruswick, 90:32-  
43, 1960.