FATORES QUE AFETAM A DETERMINAÇÃO DO “VALOR L” E SUA COMPARAÇÃO COM A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO E O “VALOR E” EM DOIS SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

QUIRINO AUGUSTO DE CAMARGO CARMELLO

Engenheiro-Agrônomo

Instituto Agronômico do Estado de São Paulo

Orientador: Dr. André Martin Louis Neptune

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Energia Nuclear na Agricultura.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Outubro, 1980

A meus pais e irmãos
ofereço

A Lourdes e Bruno
dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço às seguintes pessoas e instituições:

Prof. Dr. André Martin Louis Neptune pela orientação.

Dr. Bernardo van Raij e M.S. Takashi Muraoka pelo incentivo.

Centro de Energia Nuclear na Agricultura pela oportunidade concedida e facilidades oferecidas.

PLANFAP/CNEN pela bolsa concedida durante os cursos.

CNPq pela bolsa de aperfeiçoamento, concedida durante a fase de redação.

Todos que de uma forma ou outra contribuíram neste trabalho.

ÍNDICE

	Pág.
LISTA DE TABELAS.....	vi
LITA DE FIGURAS	viii
1. RESUMO.....	1
2. INTRODUÇÃO.....	3
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	5
3.1. Princípio da diluição isotópica.....	5
3.2. Valor L	7
3.3. Valor E	11
3.4. Isotermas de adsorção	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1. Solos	20
4.2. Valor L	20
4.3. Valor E	26
4.3.1. Influência da concentração da solução contendo ^{31}P e ^{32}P	26
4.4. Isotermas de adsorção	28
4.4.1. Influência do tempo de contato solo-so- lução	28
4.4.2. Influência da concentração inicial da solução	29
5. RESULTADOS	32
5.1. Ensaios para a determinação do Valor L	32
5.1.1. Produção de material vegetal seco (M.V.S.)	32

	Pág.
5.1.2. Absorção de fósforo pela planta	35
5.1.3. Atividade específica na planta	37
5.1.4. Cálculo do Valor L	39
5.2. Ensaio para a determinação do valor E	42
5.3. Isotermas de adsorção	44
5.3.1. Influência do tempo de contato solo-sol solução	44
5.3.2. Influência da concentração inicial da solução	47
6. DISCUSSÃO	50
7. CONCLUSÕES	60
8. SUMMARY	61
9. LITERATURA CITADA	63

LISTA DE TABELAS

	Pág.
TABELA 1 - Características físicas, mineralógicas e químicas dos solos estudados	21
TABELA 2 - Quantidade de material vegetal seco (M.V.S.), produzidos por quilograma de solo utilizado, expressas em gramas, para os quatro ensaios (média de quatro repetições).....	34
TABELA 3 - Quantidade de fósforo absorvidas por grama de M.V.S., expressas em miligramas, para os quatro ensaios (média de quatro repetições).....	36
TABELA 4 - Atividades específicas, expressas em impulsos por miligrama de fósforo na planta, transformadas para $\sqrt{X + 1}$, para os quatro ensaios (média de quatro repetições).....	38
TABELA 5 - Valores L, expressos em miligramas de fósforo por quilograma de solo, para os quatro ensaios (média de quatro repetições)	41
TABELA 6 - Concentração de fósforo e atividade específica da solução, antes e depois de 16 horas de contato solo-solução e o Valor E calculado, para os dois solos (média de duas repetições).....	43

TABELA 7 - Concentração de fósforo na solução, expressa em $\mu\text{g/ml}$, com vários tempos de contato do sistema solo-solução, nos dois solos.....	46
TABELA 8 - Concentração de fósforo na solução, expressa em $\mu\text{g/ml}$, após 16 horas de contato solo-solução, para diversas concentrações iniciais, nos dois solos.....	47

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1 - Esquema de aplicação da solução contendo ^{31}P e ^{32}P ao solo dos vasos: A - em <u>camadas</u> ; B - mistura com o solo e C - na <u>superfície</u>	31
FIGURA 2 - Esquema de extração a vácuo, da solução que foi agitada com o solo	31
FIGURA 3 - Adsorção do fósforo presente na solução em função do tempo de agitação, para várias concentrações iniciais, dos dois solos estudados	46
FIGURA 4 - Isoterma de adsorção de fósforo, pela equação de Freundlich, para os dois solos estudados	48
FIGURA 5 - Isoterma de adsorção de fósforo, pela equação de Langmuir, para os dois solos <u>estudados</u>	49

1. RESUMO

Em uma Terra Roxa Estruturada (TE) e um Podzólico Vermelho Amarelo - variação Piracicaba (PVp), estudou-se alguns fatores que poderiam afetar os resultados da determinação do Valor L, comparando-se estes resultados com os do Valor E e das isotermas de adsorção determinados para os dois solos.

Os seguintes fatores foram considerados: 1) espécies de planta (feijoeiro - *Phaseolus vulgaris* L. e milho - *Zea mays* L.); 2) doses de fósforo (5 e 25 mg/kg de solo), com a mesma atividade específica; 3) quantidades de solo (1 kg, 3 kg e 5 kg); 4) modos de aplicação (em camadas, mistura homogênea com o solo, na superfície e na superfície sem drenagem).

Com base nos resultados deste trabalho, podemos concluir que: 1) os Valores L obtidos com os modos de aplicação, em camadas e mistura homogênea com o solo, com a do

se de fósforo menor e com a quantidade de solo maior, são os que mais se aproximam dos valores obtidos com extratores químicos; 2) os Valores L obtidos com as duas espécies e os dois solos são diferentes; 3) os Valores E e L obtidos são diferentes; 4) a maior capacidade de adsorção do solo TE, correspondem os Valores E e L maiores, verificando-se o contrário para o solo PVp; 5) a drenagem não afetou o Valor L.

2. INTRODUÇÃO

Entre os macronutrientes, o fósforo é um dos exigidos em menores quantidades pelas plantas, embora, em solos tropicais seja o nutriente que mais limita a produção.

LARSEN (1974) calculou, com base no conteúdo de fósforo total, que a camada arável possui uma reserva da ordem de 2.000 kg P/ha. Se a remoção anual pelas culturas é da ordem de 10 a 20 kg P/ha e, se as plantas removem de 10 a 30% do fósforo adicionado, então, existe uma fração do fósforo total que é lábil, isto é, potencialmente capaz de entrar na solução do solo, durante o período de crescimento da planta (SUTTON e LARSEN, 1969) e outra fração que é não lábil, estando estas duas frações em equilíbrio iônico dinâmico.

Para se estudar a quantidade de fósforo do solo, que está na forma aproveitável pelas plantas, durante seu ciclo, inúmeros métodos foram propostos para estudos em labo-

ratório e casa-de-vegetação. Assim, podemos citar: 1) métodos baseados na análise do solo - a) extração química utilizando: soluções diluídas de ácido forte (TRUOG, 1930; NELSON *et alii*, 1953 e CATANI, 1947); soluções alcalinas (OLSEN, 1953); soluções diluídas de ácidos orgânico (FRIED e BROESHART, 1967); água (BINGHAM, 1962 e PAAUW, 1971) e resina trocadora de ânions (COOKE e HISLOP, 1962); b) utilizando o princípio da diluição isotópica: Valor E (McAULIFFE *et alii*, 1948 e RUSSELL *et alii*, 1954); 2) métodos utilizando microrganismos (VANDECAVEYE, 1948); 3) métodos baseados na análise de plantas (VANDECAVEYE, 1948) e 4) métodos utilizando plantas e o princípio da diluição isotópica: Valor L (LARSEN, 1952 e RUSSELL *et alii*, 1954).

Diversos autores tem empregado a técnica do Valor L, proposta por LARSEN, 1952 e modificada por RUSSELL *et alii*, 1954, não havendo entretanto uma metodologia padronizada para seu emprego.

Visando propor uma metodologia que possa ser usada como padrão, procurou-se estudar alguns fatores que poderiam afetar os resultados da determinação do Valor L, tentando-se também comparar esses resultados com os do Valor E e das isotermas de adsorção de FREUNDLICH e LANGMUIR.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. PRINCÍPIO DA DILUIÇÃO ISOTÓPICA

O princípio da diluição isotópica baseia-se na reação entre dois átomos ou moléculas de mesmo número atômico, porém com diferentes números de massa, que se substituem mutuamente, conforme a reação seguinte:

Quando o equilíbrio dessa reação de troca é atingido, a atividade específica do átomo A e do composto AB são iguais.

Este fato permitiu que fosse proposto um método analítico chamado diluição isotópica, que consiste na adição de uma quantidade conhecida de um isótopo radioativo ou es

tável de abundância natural muito pequena, a um sistema em equilíbrio, que contenha esse elemento com composição isotópica natural, cuja concentração se deseja conhecer. Atingido o equilíbrio isotópico, é possível calcular-se a concentração do elemento no sistema em equilíbrio.

HEVESY e PANETH (1913), citados por HEVESY (1948), abriram a aplicação de isótopos em ciências biológicas e químicas, utilizando o tório B (^{212}Pb) para estudar as solubilidades de sulfatos e cromatos de chumbo.

HEVESY (1948) cita também, que seu trabalho de 1920, introduziu a análise por diluição isotópica, baseada no fato de que no equilíbrio isotópico, a atividade específica é constante através do sistema em estudo.

HEVESY (1923) estudou a absorção e a migração de chumbo em plantas, utilizando um traçador isotópico para acompanhar sua distribuição.

PANETH e VORWECK (1922), citados por FRIED (1964), estudaram a superfície específica de cristais de chumbo, utilizando troca isotópica.

HEVESY e HOFER (1934) estudaram a eliminação de água pelo corpo humano, usando a diluição isotópica.

McAULIFFE *et alii* (1948) propõem que a reatividade superficial de compostos pode ser estudada utilizando-se um isótopo radioativo de um dos elementos do composto, promovendo-se uma cinética de troca isotópica e inicia sua utiliza

ção no estudo de fósforo em solos.

3.2. VALOR L

Valor L é a quantidade de fósforo do solo, na superfície das partículas e na solução do solo, que é trocável com íons ortofosfato adicionados à solução, ou seja, suscetível de participar da alimentação da planta (NEPTUNE e MURAOKA, 1978) e considerada como o fósforo lábil (GUNNARSON e FREDRIKSSON, 1951; SCHOFIELD, 1955; RUSSELL *et alii*, 1956; TALIBUDEEN, 1957; LARSEN e SUTTON, 1963 e NEWBOULD, 1963).

O Valor L é válido se o fósforo adicionado era solúvel em água; se o equilíbrio isotópico foi atingido; se a disponibilidade do fósforo marcado não se alterou durante o crescimento da planta, se o fósforo sorvido esteve em equilíbrio com a solução; se o nível de carregador utilizado estava na faixa adequada; se o teor de fósforo da semente foi relativamente desprezível e somente para a espécie de planta indicadora utilizada (NEPTUNE e MURAOKA, 1978).

LARSEN (1950 e 1952) afirma que quando um fertilizante fosfatado hidrosolúvel é adicionado a um solo em que quantidades e tipos de plantas diferentes estão crescendo, a análise da atividade específica da planta pode resultar em um valor constante, se ocorrer a diluição isotópica do material adicionado e se a medida for feita depois que o equilíbrio foi

atingido, isto é, depois que a relação entre o fósforo proveniente do solo e do fertilizante se tornar constante.

LARSEN (1952) propõe que pela determinação da proporção entre o ^{32}P originalmente presente no fertilizante adicionado e o encontrado na planta, depois de 7 semanas ou mais, pode-se calcular pela equação 1, a quantidade de fósforo trocável do solo, a qual é independente da quantidade adicionada.

$$Y = \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) X \quad (1)$$

onde:

Y - fração do fósforo do solo que toma parte na diluição isotópica, e portanto, chamada fósforo trocável, expressa em mgP/kg de solo.

C_0 e C - radioatividade no fertilizante e na planta, respectivamente, expressas em i/min.

X - quantidade de fósforo adicionada, expressa em mgP/kg de solo.

GUNNARSON e FREDRIKSSON (1951) afirmam, baseados em um experimento em vasos, com duas doses de superfosfato - ^{32}P , que um valor constante pode ser calculado a partir da relação entre o fósforo do solo e do fertilizante.

RUSSELL *et alii* (1954) introduziram modificações na equação 1 e propuseram a denominação Valor L.

$$L = \frac{Y_f(X_p - D)}{Y_p} - X_f \quad (2)$$

onde:

Y_f e Y_p - atividade do fertilizante e da planta, expressas em i/min e i/min/vaso, respectivamente.

X_f e X_p - fósforo adicionado e o encontrado na planta, expressos mgP/kg de solo e mgP/vaso, respectivamente.

D - conteúdo de fósforo da semente, expresso em mgP/vaso.

O fator D foi introduzido, visto que LARSEN (1952) já observara que a porcentagem de fósforo na planta proveniente do fertilizante crescia até 40 a 50 dias, ficando somente após esse período. LARSEN supôs que esse fato fosse devido à grande influência exercida pelo fósforo da semente nas primeiras semanas, e que ela diminuía à medida que a planta explorava um maior volume de terra.

NEPTUNE MENARD (1963) observou que mesmo após 55 dias, uma certa quantidade de fósforo continua na semente. Em 1964, trabalhando com sementes de arroz, obteve que somente 65% do fósforo da semente passava para a parte aérea da

planta até o final do ciclo.

LAMM (1961) e VOLK e McLEAN (1963) admitem a influência do fósforo da semente e supõem que de 20 a 50% do fósforo da semente migraria para a parte aérea da planta.

NEPTUNE e MURAOKA (1980) obtiveram que após 1 mês de idade, o fósforo da semente havia migrado para a parte aérea e raiz, em 65,6% e 13,7%, respectivamente, para sementes de feijão e 59,5% e 10,4% para sementes de arroz.

NEPTUNE e CAMPANELLI (1961) verificaram que quanto mais rico em fósforo for o solo, menor é a influência da semente no resultado de Valor L. Então, para solos pobres, o fósforo da semente pode alterar a atividade específica, principalmente em experimentos de curta duração.

LARSEN e COOKE (1961) afirmam que a correção do fósforo da semente deve ser feita, somente se soubermos quanto do fósforo na planta veio da semente e que para o azevém o cálculo do Valor L deve ser feito somente no terceiro corte, pois nos dois primeiros, a semente ainda tem grande influência. LARSEN e SUTTON (1963) afirmam que com 10 semanas, no quarto corte, o equilíbrio já havia sido atingido e não havia efeito da semente.

ANDERSEN *et alii* determinaram alguns fatores que influenciam os resultados da determinação do Valor L, observando que ele aumenta durante o crescimento da planta e que os maiores valores foram encontrados, quando se usou vasos me

nores, sendo nesse caso, também maiores as quantidades de fósforo absorvido pelas plantas. Resultados semelhantes foram encontrados por LARSEN e SUTTON (1963).

FRIED (1964) afirma que a interação entre o fósforo adicionado e a superfície das partículas do solo deve ser maximizada pela longa duração do experimento e sugere que a planta deva crescer até a maturação, para que a troca isotópica seja máxima, mas os prazos entre o plantio e a colheita das plantas tem variado com os diversos autores, assim, ANDERSEN e MOGENSEN (1963) colheram o azevém com dois meses; SUTTON e LARSEN (1969) fizeram seis cortes de azevém, até o sexto mês e FARDEAU e JAPPÉ (1976) fizeram três cortes de azevém até o terceiro mês.

3.3. VALOR E

Valor E é a quantidade de fósforo associada à fase sólida, mas suscetível de trocar-se, isto é, a quantidade de íon ortofosfato na superfície das partículas e na solução do solo, que é trocável com íons ortofosfato idênticos quimicamente, adicionados à solução e determinado em laboratório (FRIED, 1964).

O Valor E é válido se o fósforo adicionado era solúvel em água; se o equilíbrio isotópica foi atingido; se o fósforo sorvido esteve em equilíbrio com a solução; se o ní -

vel de carregador utilizado estava na faixa adequada, isto é, sua relação com o Valor E determinado não é alta; se não houve interferência de outros íons presentes na solução e se não houveram erros de medida (NEPTUNE e MURAOKA, 1978).

McAULIFFE *et alii* (1948), aplicando o princípio da diluição isotópica a solos, estudaram o fosfato de superfície - ^{31}P , utilizando, após o equilíbrio, a equação 3.

$$\text{Fosf. de superf.} - ^{31}\text{P} = \text{Fosf. na sol.} - ^{31}\text{P} \cdot \frac{\text{Fosf. de superf.} - ^{32}\text{P}}{\text{Fosf. na sol.} - ^{32}\text{P}} \quad (3)$$

WIKLANDER (1950), utilizou esse conceito para estudar o fósforo trocável adsorvido à superfície das partículas do solo, denominando-o P_e e rearranjando a equação 3, que tomou a forma da equação 4.

$$P_e = \left(\frac{^{32}\text{P adicionado}}{^{32}\text{P na solução}} - 1 \right) ^{31}\text{P na solução} \quad (4)$$

GUNNARSON e FREDRIKSSON (1951) estudaram o fosfato de superfície, referindo-se a ele, como a fração do fósforo do solo, que é disponível às plantas. Sugerem que poderia ser possível determinar-se essa quantidade de fósforo, pela extração, em laboratório, de uma certa quantidade de solo, com uma solução de fósforo lábil.

RUSSELL *et alii* (1954) chamam essa fração do

fósforo do solo de fósforo isotopicamente trocável, e propõem o termo Valor E, e a equação adquire as seguintes formas:

$$E_t = \left(\frac{X_t}{Y_t} \right) Y - X \quad (5)$$

Ou

$$E_t = X \left(\frac{S_o}{S_e} - 1 \right) \quad (6)$$

Ou ainda, quando se utilizava ^{32}P livre de carregador

$$E_t = \frac{C}{S_e} \quad (7)$$

onde:

X e Y - quantidades de ^{31}P e ^{32}P , respectivamente, presentes na solução inicial.

X_t e Y_t - quantidades de ^{31}P e ^{32}P , respectivamente, determinados na solução após um tempo t.

S_o e S_e - atividades específicas do composto adicionado e na solução no tempo t, respectivamente.

C - atividade adicionada ao sistema.

Vários autores estudaram o fosfato de superfí-

cie, ou fósforo isotopicamente trocável ou Valor E, entre eles, podemos citar: AMER *et alii* (1955), AMER (1962), ANTIPOV-KARATAEV (1956), ARAMBARRI e TALIBUDEEN (1959), CHO (1961), DEAN e RUBINS (1945), FIFE (1962), FRIED (1957), MATTINGLY e TALIBUDEEN (1960), McAULIFFE *et alii* (1948), OLSEN (1952), RENNIE e McKERCHER (1959), RUSSELL *et alii* (1954), RUSSELL (1959), SEATZ (1954), SOKOLOV (1959), TALIBUDEEN (1954 e 1957) e ULRICH (1961).

A técnica do Valor E inclui a agitação do solo com a solução contendo ^{32}P , para que o equilíbrio isotópico seja atingido mais rapidamente. Os tempos de agitação tem variado muito de um autor para outro, assim, AMER (1962) usou 30 minutos, RENNIE e McKERCHER (1959) utilizaram 1 hora, MATTINGLY e TALIBUDEEN (1960) variaram de 20 a 170 horas, RUSSELL *et alii* (1954) e FRIED (1957) usaram 48 horas, OLSEN (1952) variou de 50 a 70 horas, KAFKAFI e BAR-YOSEF (1969) agitaram 3 dias, GUNNARSON e FREDRIKSSON (1951) e SOKOLOV (1956) utilizaram 14 dias e ANDERSEN e MOGENSEN (1963) agitavam 1 hora por dia, durante 4 semanas.

Outros fatores que podem afetar o resultado da determinação do Valor E são: presença de íons orgânicos (ARAMBARRI e TALIBUDEEN, 1959), quantidade de bases trocáveis (ARAMBARRI e TALIBUDEEN, 1959; RUSSELL *et alii*, 1954 e WIKLANDER, 1950), temperatura (ARAMBARRI e TALIBUDEEN, 1959 e WIKLANDER, 1950), tempo de agitação antes da adição do ^{32}P (AMER, 1962), secamento do solo durante a determinação (RUSSELL

et alii, 1954 e WIKLANDER, 1950), proporção solo-solução (McAULIFFE *et alii*, 1948 e TALIBUDEEN, 1957).

McCONAGHY *et alii* (1967) demonstraram que o Valor E é uma medida do fator quantidade ou seja, do fósforo disponível e que é resultante do quociente entre o fator intensidade (IDF) ou concentração de fósforo na solução do solo e o fator capacidade (C_t/C_i) ou capacidade tampão do fósforo do solo, como aparece na equação 8, que pode ser comparada com a equação 7.

$$E = IDF \cdot \frac{C_i}{C_t} \quad (8)$$

onde:

IDF - fator de diluição isotópica ou concentração de ^{31}P na solução no tempo.

C_i e C_t - atividade da solução inicial e no tempo t, respectivamente.

LARSEN e SUTTON (1963) afirmam que teoricamente, na determinação do fósforo lábil do solo por métodos de diluição isotópica, o fósforo não pode ser retirado do sistema, até que seja atingido o equilíbrio isotópico e isso só pode ser obtido na determinação do Valor E, porque na determinação do Valor L, é inevitável a absorção de fósforo pela planta, an

tes que ocorra o equilíbrio.

FRIED (1964) afirma que o Valor E tem sido usado para predizer se um determinado solo tem nutriente suficiente para alimentar uma planta e como para uma amostragem da solução do solo poder ser utilizada para esse fim, teoricamente é necessário que ela tenha o mesmo valor e grau de uma planta amostrando o sistema, inclusive o efeito que a planta exerce sobre o sistema, e isso, só uma planta poderia fazer.

RUSSELL *et alii* (1957) consideram que os dois valores são suficientemente iguais para serem vistos como medidas alternativas, e que a escolha entre eles deve depender, principalmente da conveniência e da economia de trabalho e portanto, o Valor E é preferível, mas ele necessita de um método de planta como termo de referência.

FARDEAU e JAPPÉ (1976) afirmam que, pela extrapolação de cinéticas breves, de 30 segundos a 100 minutos, de diluição isotópica pode-se obter muito simplesmente os Valores L do segundo, terceiro e quarto cortes de azevém, feitos no segundo, terceiro e quarto meses, respectivamente, e pela economia de tempo acreditam ser a medida do Valor E preferível.

3.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Com a finalidade de possibilitar o estudo de processos de adsorção, isto é, a concentração de um líquido ou

um gás sobre a superfície de um sólido, a equação 9 foi proposta. Embora seja bem conhecida como isoterma de Freundlich ela de fato foi sugerida pela primeira vez por BEMMELEN (1888), citado por SPOSITO (1980).

$$\frac{X}{M} = K' C^n \quad (9)$$

onde:

C - concentração de equilíbrio.

X/M - quantidade de adsorvido por unidade de adsorvente.

K' e n - constantes para uma certa combinação adsorvente - adsorvido, mas sem qualquer significado físico ($0 < n < 1$), já que a equação é empírica.

A equação 9 pode ser utilizada para estudar-se a adsorção de íons por sólidos. Ela é válida para uma variação pequena de concentração de equilíbrio (BARROW, 1961) e pode ser apresentada para a forma linear, através da transformação logarítmica, como na equação 10.

$$\log \frac{X}{M} = \log K' + n \log C \quad (10)$$

OLSEN e WATANABE (1957) afirmam que a equação 10 é freqüentemente utilizada em estudos de adsorção de nutrientes pelas partículas de solos, mas que não é possível cal

cular-se com ela a adsorção máxima.

Já a isoterma de Langmuir proposta para o estudo da cinética de gases (LANGMUIR, 1918) e utilizada para adsorção de gases por superfícies sólidas pode também ser aplicada no estudo da adsorção de líquidos e íons por sólidos. A equação 11 foi deduzida e representa essa isoterma.

$$\frac{X}{m} = \frac{KbC}{1 + Kb} \quad (11)$$

onde:

X/m - quantidade de adsorvido por 100 g de adsorvente.

C - concentração de equilíbrio expressa em moles/l.

b - adsorção máxima.

K - constante relacionada com a energia de ligação.

Essa equação também pode ser expressa na forma linear e é apresentada como equação 12.

$$\frac{C}{X/m} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b} \quad (12)$$

A isoterma de Langmuir somente pode ser usada para soluções diluídas, mas apresenta a vantagem de possibilitar o cálculo da adsorção máxima, que está relacionada com propriedades do solo e pode esclarecer a natureza das reações so

lo-fertilizante fosfatado (OLSEN e WATANABE, 1957). GUNARY (1970) explica que a equação 11 foi deduzida a partir de uma única camada iônica adsorvida à superfície de uma partícula, com energia de ligação constante e BARROW (1961) afirma que a forma da isoterma é característica da adsorção de uma monocamada de íons pela fase sólida adsorvente do solo.

UDO e UZU (1972) afirmam que os compostos de alumínio apresentam maior capacidade de adsorção que os de ferro. BITTENCOURT e ZAMBELLO (1973) encontraram boas correlações entre adsorção máxima e os teores de argila e óxidos de ferro livre. LOURENÇO (1973) encontrou boas correlações somente entre adsorção máxima e os teores de carbono e entre a adsorção máxima e o Valor E com 250 ppm de carregador.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. SOLOS

Para a execução deste trabalho, foram coletadas amostras compostas dos 20 cm superiores de duas unidades de solo, localizadas na Estação Experimental de Capão Bonito (Instituto Agronômico do Estado de São Paulo) e na Fazenda Areão (Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz") em Piracicaba.

Os solos foram classificados como Podzólico Vermelho-Amarelo-variação Piracicaba (PVp) segundo o Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado de São Paulo (1960) e Terra Roxa Estruturada (TE) segundo SUHET (1976), respectivamente.

O solo PVp estava sendo usado como pastagem de grama Batatais e o TE estava coberto com pasto natural. Os so

los nunca receberam adubação antes e suas características físicas, mineralógicas e químicas são apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1 - Características físicas, mineralógicas e químicas dos solos estudados.

A) ANÁLISE FÍSICA

Solos	Argila	Silte	Areia Fina (%)	Areia Grossa	Classificação
PVp	27,0	24,9	39,4	8,7	Fino argiloso
TE	34,1	36,8	20,7	8,4	Fino arg. siltoso

B) ANÁLISE MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA

Solos	Minerais Presentes
PVp	Caolinita, Gibbsita e Quartzo
TE	Caolinita e Quartzo

C) ANÁLISE QUÍMICA PARA AVALIAR A FERTILIDADE

Solos	pH H ₂ O	M.O. (%)	Al ³⁺ e.mg/100 ml	Ca ²⁺ e.mg/100 ml	Mg ²⁺ e.mg/100 ml	K ⁺ µg/ml	P
PVp	5,0	3,2	0,5	1,6	0,5	38	8
TE	6,4	4,7	0,0	6,2	1,7	289	2

D) ANÁLISE QUÍMICA DOS TEORES TOTAIS

Solos	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
PVp	0,042	9,55	10,35	2,75	0,63
TE	0,093	11,54	13,08	18,70	6,19

Para a análise física, seguiu-se o método da pipeta, descrito por KILMER e ALEXANDER (1949). Na análise mineralógica da fração argila, seguiu-se a metodologia descrita por JACKSON (1969), utilizando-se um difratômetro de raios-X e identificando-se os minerais por seus espaçamentos basais.

Para a análise química visando avaliar a fertilidade dos solos, seguiu-se a metodologia descrita por RAIJ e ZULLO (1977) e na análise dos teores totais de P, Si, Al, Fe e Ti, seguiu-se a metodologia descrita por VETTORI (1969).

4.2. VALOR L

Para este estudo, instalou-se em casa-de-vegetação, quatro ensaios com os dois solos já mencionados (PVp e TE), utilizando feijoeiro e milho como plantas indicadoras, recebendo os ensaios as seguintes denominações: TE - feijoeiro, TE-milho, PVp-feijoeiro e PVp-milho.

Em cada ensaio estudou-se as influências dos seguintes fatores sobre o Valor L: 1) quantidade de solo utilizada (1 kg, 3 kg e 5 kg de solo); 2) quantidade de ^{31}P adicionado ao solo com o ^{32}P (5 mg e 25 mg de P/kg de solo); 3) local de aplicação da solução ao solo (em camadas, mistura com todo o solo e na superfície) 4) existência ou não de drenagem.

Desta forma, cada ensaio tinha 24 tratamentos,

sendo os 8 tratamentos básicos, para cada quantidade de solo, relacionados a seguir:

- 1 - 5 mg ^{31}P /kg de solo, aplicados em camadas, com drenagem
- 2 - 5 mg ^{31}P /kg de solo, misturados com o solo, com drenagem
- 3 - 5 mg ^{31}P /kg de solo, aplicados à superfície, com drenagem
- 4 - 5 mg ^{31}P /kg de solo, aplicados à superfície, sem drenagem
- 5 - 25 mg ^{31}P /kg de solo, aplicados em camadas, com drenagem
- 6 - 25 mg ^{31}P /kg de solo, misturados com o solo, com drenagem
- 7 - 25 mg ^{31}P /kg de solo, aplicados à superfície, com drenagem
- 8 - 25 mg ^{31}P /kg de solo, aplicados à superfície, sem drenagem

Seguiu-se o delineamento experimental inteiramente casualizado, fazendo-se 4 repetições por tratamento.

Os solos dos vasos, antes de receberem a solução de fósforo, foram adubados com N e K na forma de uréia e cloreto de potássio, na base de 200 kg N/ha e 150 kg K_2O / ha, de forma que para o feijoeiro, adicionou-se 296 mg de uréia / kg de solo e 167 mg de KCl/kg de solo e para o milho, as quantidades foram 592 mg e 334 mg, respectivamente. Como a solução de fósforo foi preparada com fosfato monobásico de potássio, descontou-se na adubação potássica, o potássio que acompanhava os 5 mg e 25 mg P adicionados por kg de solo, relativos a cada tratamento.

Nos tratamentos em que a aplicação foi feita em camadas, o solo era colocado nos vasos, de forma que a solu-

ção contendo ^{31}P e ^{32}P , dividida em 3 partes, foi colocado, em cada vaso, sobre 3 camadas de 300 g/kg de solo, forma que a última destas camadas foi recoberta com 100 g/kg de solo (Figura 1A).

Nos tratamentos em que se fez a mistura com todo o solo, a solução contendo ^{31}P e ^{32}P foi colocada em 250 g, 500 g e 750 g de solo, para as quantidades 1 kg, 3 kg e 5 kg, respectivamente. Depois de seca em estufa e destorroadas, estas quantidades de solo marcado, foram muito bem misturadas com seus respectivos solos restantes, sobre um plástico, pela união dos vértices do quadrado, sendo o solo então colocado nos vasos (Figura 1B).

Nos demais tratamentos, a solução contendo ^{31}P e ^{32}P foi colocada na superfície do solo, nos vasos (Figura 1C).

A solução contendo ^{31}P e ^{32}P tinha a concentração 1 mg P/ml e a atividade específica 1 $\mu\text{Ci}/\text{mg P}$. Desta forma, o volume de solução e a atividade aplicados a cada vaso, era igual ao produto da quantidade de ^{31}P do tratamento, pela quantidade de solo desse tratamento.

Os vasos foram pintados internamente com neutrol, sendo que ao final de cada ensaio eles foram lavados e uma nova demão de neutrol aplicada, antes do início do ensaio seguinte. Para os tratamentos com drenagem, havia, na parte inferior dos vasos, orifícios, dos quais saíam pedaços de tubo

plástico, que os uniam ao interior de garrafas de um litro de capacidade, cor âmbar, de forma que os possíveis excessos de solução do solo eram drenados e acumulavam nas garrafas. Por ocasião da rega seguinte, o conteúdo das garrafas era recolocado à superfície dos solos, sendo o interior das garrafas lavado, e a lavagem também adicionada à superfície. Nos tratamentos sem drenagem, os orifícios foram obstruídos e as regas seguiram a mesma ocasião e volume de água aplicados dos tratamentos com drenagem.

Na semeadura, 3 e 2 sementes de feijão e milho respectivamente, foram colocadas por quilograma de solo. Após o desbaste, para cada quilograma de solo, deixou-se 2 e 1 plantas, respectivamente.

Trinta dias após o plantio, o material vegetal foi cortado, seco em estufa a 65°C , pesado e moído. Para a determinação do teor de fósforo na planta e a detecção da radioatividade, procedeu-se à digestão nítrico-perclórica de 500 mg de material vegetal seco, completando-se no final o volume a 50 ml em balões volumétricos.

Deste extrato, 20 ml foram passados com o auxílio de pipetas volumétricas, para frascos apropriados nos quais se procedeu a detecção em um sistema de cintilação líquida Beckman LS-230, através do efeito Cerenkov.

Do restante do extrato, retirou-se uma alíquota conveniente, que foi diluída a 5 ml. Após a adição de 2 ml

da mistura em partes iguais das soluções de molibdato de amônio 5% e vanadato de amônio 0,25%, esperou-se 5 minutos e determinou-se a intensidade da cor em fotocolorímetro Klett-Sumerson 800-3, utilizando-se filtro azul (420 nm). Os teores de fósforo na planta foram encontrados por interpolação em uma curva obtida com padrões (LOTT *et alii*, 1956).

De posse dos resultados de atividade e teor de fósforo na planta, calculou-se o Valor L, segundo a equação 2, de RUSSELL *et alii* (1954), descontando-se o fósforo proveniente da semente.

A análise estatística dos resultados foi feita conforme PIMENTEL GOMES (1975).

4.3. VALOR E

4.3.1. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO ^{31}P E ^{32}P

Para este estudo, 5 g dos dois solos já citados foram agitados em erlenmeyers 125 ml de capacidade, devidamente arrolhados, com 50 ml de uma solução contendo ^{31}P e ^{32}P (0,5 ppm; 1 ppm; 2 ppm; 2,5 ppm; 4 ppm; 8 ppm; 16 ppm; 32 ppm e 64 ppm P) e 1 gota de clorofórmio por 16 horas, em um agitador horizontal de movimento circular, fazendo-se 2 repetições por concentração.

Para este ensaio, as soluções de fósforo foram preparadas pela dissolução de 281,5 mg de fosfato monobásico de potássio, devidamente seco em estufa, em 1001 ml de água destilada, acrescentando-se antes de completar o volume, 1,425 mCi de ^{32}P , de forma que esta solução tivesse a concentração 64 ppm P. A partir desta solução, por diluição, obteve-se as demais concentrações, garantindo-se assim que todas tivessem a mesma atividade específica.

Após a agitação, a solução era imediatamente se parada do solo, por filtração a vácuo, conforme está apresentado na Figura 2.

Do extrato, 10 ml foram passados com o auxílio de pipetas volumétricas, para frascos apropriados, acrescentando-se também 10 ml de água destilada, procedendo-se então a detecção em um sistema de circulação líquida Beckman LS-230, através do efeito Cerenkov.

Do restante do extrato, retirou-se uma alíquota de 4 ml, acrescentando-se 0,5 ml de reativo sulfo-bismuto-molibdico e 0,5 ml de solução de ácido ascórbico 6%. Esperou-se 30 minutos e determinou-se a intensidade da cor em fotolorímetro Klett-Summerson 800-3, utilizando-se filtro vermelho (660 nm). A concentração de fósforo na solução foi encontrada por interpolação em uma curva obtida com padrões.

Durante todo o tempo em que as soluções foram agitadas com os solos, a temperatura manteve-se em torno de

20°C.

Com os resultados de atividade e concentração da solução, calculou-se o Valor E, segundo a equação 5 de RUSSELL et alii (1954).

A análise estatística dos resultados foi feita conforme PIMENTEL GOMES (1975).

4.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

4.4.1. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO SOLO-SOLUÇÃO

Para este estudo, visando determinar o tempo de agitação necessária para 4.4.2., 5 g dos dois solos já citados foram agitados em erlenmeyers de 125 ml de capacidade, devidamente arrolhados, com 50 ml de solução de fósforo (0,5 ppm; 2,5 ppm; 8 ppm; 16 ppm e 64 ppm P) e 1 gota de clorofórmio, por vários tempos (30 min; 1 h; 2 h; 4 h; 8 h; 16 h; 24 h e 48 h) em um agitador horizontal de movimento circular.

As soluções foram preparadas pela dissolução de 562,4 mg de fosfato monobásico de potássio, seco em estufa, em 2 litros de água destilada, de forma a ter-se a solução de concentração 64 ppm P, e, a partir desta solução, por diluição, obteve-se as demais soluções.

Após a agitação, a solução era imediatamente separada do solo, por filtração a vácuo, conforme está apresen-

tado na Figura 2.

Para determinar-se a concentração de fósforo nos extratos, utilizou-se o método proposto por MURPHY e RILEY (1962), pelo qual, uma alíquota do extrato é retirada para tubo de ensaio, e diluída, de forma que ao final se obtenha uma solução contendo no máximo a concentração 1 ppm P. A esta solução, adiciona-se a solução ácida de molibdato, que contém 20 g de molibdato de amônio; 0,7 g de tartarato duplo de antimônio e potássio e 320 ml de ácido sulfúrico concentrado por litro, na proporção de 0,2 ml por 5 ml de volume final no tubo e 10 mg de ácido ascórbico, para esse volume final. Esperou-se 30 minutos e fez-se a leitura da intensidade da cor em um espectrofotômetro Varian 634, utilizando-se o comprimento de onda 880 nm, que oferece maior eficiência. A concentração de fósforo na solução foi encontrada por interpolação na curva obtida com padrões.

4.4.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO

Para este estudo, 5 g dos dois solos já citados foram agitados em erlenmeyers de 125 ml de capacidade, devidamente arrolhados, com soluções de concentração inicial 0,5 ppm; 1 ppm; 2 ppm; 2,5 ppm; 4 ppm; 8 ppm; 16 ppm; 32 ppm e 64 ppm P e uma gota de clorofórmio, por 16 horas, em agitador horizontal de movimento circular.

As soluções foram preparadas de forma idêntica às usadas em 4.4.1. e foram separadas do solo após a agitação, como lá está descrito e para a determinação da concentração dos extratos, utilizou-se também o método MURPHY e RILEY (1962).

Com os resultados de concentração final e adsorção, traçou-se as isotermas de adsorção pelas fórmulas de Freundlich e Langmuir, calculando-se as constantes n , K' , b e K dos dois solos.

Durante toda a agitação, nestes dois ensaios, a temperatura manteve-se também em torno de 20°C .

FIGURA 1 - Esquema de aplicação da solução contendo ^{31}P e ^{32}P ao solo dos vasos: A - em camadas; B - mistura com o solo e C - na superfície.

FIGURA 2 - Esquema da extração a vácuo, da solução que foi agitada com o solo.

5. RESULTADOS

5.1. ENSAIOS PARA A DETERMINAÇÃO DO VALOR L

5.1.1. PRODUÇÃO DE MATERIAL VEGETAL SECO (M.V.S.)

As quantidades, em gramas de material vegetal seco em estufa produzidas por quilograma de solo existente nos vasos, para os quatro ensaios, são apresentados na Tabela 2.

A análise de variância conjunta dos resultados, revelou serem significatos ao nível de 1% de probabilidade, os efeitos de solos ($F = 783,61$), espécies ($F = 745,55$), doses ($F = 452,38$) e modos de aplicação ($F = 19,09$) e não significativo o efeito de quantidade de solo utilizado ($F = 2,99$).

O teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade, mostrou que a produção de M.V.S. foi significativamente diferente entre o TE ($\bar{m} = 1,26$) e o PVp ($\bar{m} = 0,767$), entre o fei

joeiro ($\hat{m} = 1,26$) e o milho ($\hat{m} = 0,773$), entre a dose 25 mg P ($\hat{m} = 1,20$) e a dose 5 mg P ($\hat{m} = 0,827$). Já para os modos de aplicação a ($\hat{m} = 1,13$), b ($\hat{m} = 0,959$), c ($\hat{m} = 0,964$) e d ($\hat{m} = 1,01$) e as quantidades de solo utilizado 1 kg ($\hat{m} = 1,03$), 3 kg ($\hat{m} = 1,03$) e 5 kg ($\hat{m} = 0,984$), as diferenças não foram significativas.

TABELA 2 - Quantidades de material vegetal seco (M.V.S.), produzidos por quilograma de solo utilizado, expressas em gramas, para os quatro ensaios (média de quatro repetições).

Ensaio	a1	a3	a5	b1	b3	b5	c1	c3	c5	d1	d3	d5	CV
	Dose 5 mg P/kg de solo												
TE-f.	1,34	1,79	1,79	1,30	1,78	1,72	1,13	1,57	1,37	1,34	1,41	1,34	7,84
TE-m.	0,600	0,633	0,620	0,675	0,623	0,823	0,738	0,550	0,658	0,500	0,640	0,798	18,07
PVp-f.	0,750	0,543	0,785	0,675	0,525	0,555	0,700	0,573	0,590	0,988	0,775	0,635	28,66
PVp-m.	0,488	0,600	0,463	0,550	0,483	0,290	0,550	0,458	0,275	0,650	0,500	0,585	23,57
Ensaio	Dose 25 mg P/kg de solo												
	Dose 25 mg P/kg de solo												
TE-f.	2,15	2,80	2,03	1,79	2,40	1,79	1,45	2,40	1,73	1,98	1,28	1,46	11,29
TE-m.	0,813	0,868	1,46	0,938	0,818	1,18	0,825	1,09	0,630	1,31	0,893	0,863	19,58
PVp-f.	1,25	1,00	0,778	0,875	0,595	0,480	1,34	0,955	1,04	1,15	0,885	0,798	20,67
PVp-m.	1,09	1,14	1,24	0,800	0,618	0,770	0,963	0,808	0,758	1,40	0,880	1,24	20,87

a - camadas; b - mistura; c - superfície; d - c com sistema fechado

1 - 1 kg de solo; 3 - 3 kg de solo; 5 - 5 kg de solo

5.1.2. ABSORÇÃO DE FÓSFORO PELA PLANTA

As quantidades de fósforo absorvido, em miligramas por grama de M.V.S., para os quatro ensaios, aparecem na Tabela 3.

A análise de variância conjunta dos resultados, mostrou serem significativos ao nível de 1% de probabilidade, os efeitos de solos ($F = 390,19$), espécies ($F = 608,39$), doses ($F = 64,70$), modos de aplicação ($F = 15,61$) e quantidade de solo utilizado ($F = 5,85$).

O teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade, considerou significativas as diferenças de teores de fósforo absorvido entre o feijoeiro ($\hat{m} = 1,71$) e o milho ($\hat{m} = 1,06$), entre o solo PVp ($\hat{m} = 1,65$) e o TE ($\hat{m} = 1,13$). Já as diferenças entre a dose 25 mg P ($\hat{m} = 1,49$) e a dose 5 mg P ($\hat{m} = 1,28$), entre os modos de aplicação a ($\hat{m} = 1,51$), b ($\hat{m} = 1,44$), c ($\hat{m} = 1,30$) e d ($\hat{m} = 1,30$) e entre as quantidades de solo utilizado 1 kg ($\hat{m} = 1,32$), 3 kg ($\hat{m} = 1,42$) e 5 kg ($\hat{m} = 1,42$) não foram significativas.

TABELA 3 - Quantidades de fósforo absorvidas por grama de M.V.S., expressas em miligramas, para os quatro ensaios (média de quatro repetições).

Ensaio	a1	a3	a5	b1	b3	b5	c1	c3	c5	d1	d3	d5	CV
	%												
Dose 5 mg P/kg de solo													
TE-f.	1,23	1,17	1,35	1,12	1,19	1,16	0,981	0,984	1,02	0,960	0,913	1,02	7,33
TE-m.	0,796	0,948	0,892	0,785	0,877	0,929	0,807	0,851	0,829	0,814	0,796	0,855	6,66
PVp-f.	2,25	2,28	1,97	1,94	2,68	2,29	1,86	2,43	2,35	1,36	1,91	1,98	17,69
PVp-m.	1,10	1,09	1,09	1,03	1,07	1,12	1,01	1,01	1,08	1,05	1,12	1,09	10,30
Dose 25 mg P/kg de solo													
TE-f.	1,84	1,84	2,41	1,62	1,92	1,83	1,26	1,04	1,17	1,07	1,17	1,29	10,98
TE-m.	1,04	1,15	1,20	0,941	1,16	1,12	0,948	0,885	0,903	1,16	0,922	0,874	9,69
PVp-f.	2,18	1,94	2,11	1,64	2,04	2,57	2,24	2,06	2,05	1,81	2,38	2,28	26,08
PVp-m.	1,51	1,38	1,38	1,18	1,33	1,08	1,31	1,17	0,975	1,47	1,57	1,25	14,27

a - camadas; b - mistura; c - superfície; d - c com sistema fechado
1 - 1 kg de solo; 3 - 3 kg de solo; 5 - 5 kg de solo

5.1.3. ATIVIDADE ESPECÍFICA NA PLANTA

As atividades específicas, em impulsos por minuto por miligrama de fósforo na planta foram transformados para $\sqrt{X + 1}$ e são apresentadas, para os quatro ensaios, na Tabela 4.

Fez-se a análise de variância conjunta dos quatro ensaios, pois as atividades específicas transformadas dos padrões eram semelhantes (111,28, 105,86, 108,77 e 109,35, respectivamente). A análise de variância revelou serem significativos ao nível de 1% de probabilidade, os efeitos de solos ($F = 1.251,45$), espécies ($F = 173,47$), doses ($F = 7.802,39$), modos de aplicação ($F = 378,57$) e quantidade de solo utilizado ($F = 37,37$).

O teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade mostrou que as atividades específicas transformadas foram significativamente diferentes para a dose 25 mg P ($\hat{m} = 72,22$) e a dose 5 mg P ($\hat{m} = 34,29$), para o modo de aplicação a ($\hat{m} = 65,74$) e os demais modos de aplicação ($\hat{m}_b = 49,67$, $\hat{m}_c = 48,11$, $\hat{m}_d = 49,49$). As diferenças foram significativas ao nível de 5% de probabilidade entre o TE ($\hat{m} = 60,85$) e o PVp ($\hat{m} = 45,66$) e não foram significativas entre o milho ($\hat{m} = 56,08$) e o feijoeiro ($\hat{m} = 50,43$) e entre as quantidades de solo utilizado 1 kg ($\hat{m} = 55,32$), 3 kg ($\hat{m} = 53,38$) e 5 kg ($\hat{m} = 51,06$).

TABELA 4 - Atividades específicas, expressas em impulsos por minuto por miligrama de fósforo na planta, transformadas para $\sqrt{X + 1}$, para os quatro ensaios (média de quatro repetições).

Ensaio	a1	a3	a5	b1	b3	b5	c1	c3	c5	d1	d3	d5	CV
	Dose 5 mg P/kg de solo												%
TE-f.	73,43	84,66	84,66	54,69	64,78	60,99	22,54	32,60	20,82	30,82	21,52	22,24	6,91
TE-m.	40,85	47,32	38,69	27,76	33,16	41,02	33,49	25,93	27,75	33,11	31,55	36,09	11,49
PVp-f.	19,59	17,61	21,37	3,53	4,36	7,84	14,64	14,95	14,78	21,20	19,33	17,56	9,84
PVp-m.	51,79	50,49	50,92	38,59	39,43	47,93	35,60	27,67	24,98	45,72	30,43	33,20	10,30
Ensaio	Dose 25 mg P/kg de solo												
TE-f.	116,09	117,58	116,32	98,66	102,24	101,64	81,33	90,50	71,17	81,48	74,49	53,88	4,16
TE-m.	65,07	73,90	84,98	55,79	69,97	68,28	74,07	72,73	45,89	86,16	66,87	59,20	7,43
PVp-f.	58,20	51,65	41,16	25,53	16,85	21,85	74,31	57,71	56,64	66,77	48,48	45,49	9,87
PVp-m.	93,50	88,40	89,57	71,64	65,50	68,10	82,06	78,95	73,65	90,28	86,70	85,21	7,14

a - camadas; b - mistura; c - superfície; d - c com sistema fechado

1 - 1 kg de solo; 3 - 3 kg de solo; 5 - 5 kg de solo

Padrão: TE-f. = 111,28; TE-m. = 105,86; PVp-f. = 108,77 e PVp-m. = 109,35

5.1.4. CÁLCULO DO VALOR L

Os Valores L calculados, em miligramas de fósforo por quilograma de solo, para os quatro ensaios, são apresentados na Tabela 5.

A análise de variância conjunta desses resultados revelou serem significativos ao nível de 1% de probabilidade, os efeitos de solos ($F = 3.639,96$), espécies ($F = 3.863,94$), doses ($F = 2.109,30$), modos de aplicação ($F = 2.554,00$) e quantidade de solo utilizado ($F = 393,82$).

O teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade mostrou que eram significativas as diferenças entre PVp ($\bar{m} = 222,25$) e TE ($\bar{m} = 24,60$), feijoeiro ($\bar{m} = 225,25$) e milho ($\bar{m} = 21,60$), dose 5 mg P ($\bar{m} = 198,66$) e dose 25 mg P ($\bar{m} = 48,19$), o modo de aplicação b ($\bar{m} = 371,30$) e os demais modos ($\bar{m}_a = 27,39$; $\bar{m}_c = 52,25$ e $\bar{m}_d = 42,77$) e somente ao nível de 5% de probabilidade, os efeitos de quantidade de solo utilizada: 1 kg ($\bar{m} = 116,08$ ab), 3 kg ($\bar{m} = 183,04$ a) e 5 kg ($\bar{m} = 71,16$ b).

Observando-se os Valores L da Tabela 5, nota-se que no ensaio PVp-feijoeiro, para a dose 5 mg P e modo de aplicação b, estes valores são muito maiores que os demais da Tabela e como no teste de Tukey, as médias foram maiores para essas variáveis, é possível que as médias estejam sendo muito afetadas por aqueles valores altos.

Para tirar essa dúvida, fez-se uma nova análise de variância utilizando-se somente os modos de aplicação a, c e d, que revelou serem significativos ao nível de 1% de pro

babilidade os efeitos de solos ($F = 4.515,43$), espécies ($F = 9.553,24$), doses ($F = 6.447,58$), modos de aplicação ($F=855,81$) e quantidade de solo utilizado ($F = 721,44$).

O novo teste de Tukey revelou que somente as diferenças entre feijoeiro ($\hat{m} = 60,56$) e milho ($\hat{m} = 21,04$) foram significativos ao nível de 5% de probabilidade, sendo não significativas as diferenças entre PVp ($\hat{m} = 54,39$) e TE ($\hat{m} = 27,22$), dose 5 mg P ($\hat{m} = 56,82$) e dose 25 mg P ($\hat{m} = 24,78$), os modos de aplicação a ($\hat{m} = 27,39$), c ($\hat{m} = 52,25$) e d ($\hat{m} = 42,77$) e as quantidades de solo utilizado 1 kg ($\hat{m} = 31,26$), 3 kg ($\hat{m} = 41,07$) e 5 kg ($\hat{m} = 50,07$).

TABELA 5 - Valores L, expressos em miligramas de fósforo por quilograma de solo, para os quatro ensaios (média de quatro repetições).

Ensaio	a1	a3	a5	b1	b3	b5	c1	c3	c5	d1	d3	d5	CV
	Dose 5 mg P/kg de solo												%
TE-f.	3,34	2,23	2,04	9,36	6,64	7,95	72,76	36,59	91,96	51,96	85,33	81,96	27,56
TE-m.	14,84	11,97	17,26	33,96	27,83	20,03	28,67	44,16	41,67	15,92	32,50	26,59	23,53
PVp-f.	106,13	116,21	88,57	2559,73	4144,08	625,08	174,38	176,64	179,49	76,03	104,82	117,74	119,35
PVp-m.	7,61	11,54	9,11	21,92	19,09	14,39	26,23	40,59	64,02	13,52	38,09	33,07	26,43
Ensaio	Dose 25 mg P/kg de solo												
TE-f.	-4,62	-4,53	-4,23	1,88	1,74	0,81	9,91	6,03	22,89	12,26	14,04	57,95	32,67
TE-m.	24,17	16,08	9,46	43,80	20,73	26,22	11,62	17,32	63,82	7,79	23,41	34,66	23,08
PVp-f.	48,39	61,51	101,76	288,72	629,40	356,37	21,19	45,30	48,61	21,96	74,66	79,98	52,62
PVp-m.	1,82	8,51	8,13	4,79	22,26	24,45	2,29	13,20	15,63	2,22	9,41	10,58	24,52

a - camadas; b; mistura; c - superfície; d - c com sistema fechado

1 - 1 kg de solo; 3 - 3 kg de solo; 5 - 5 kg de solo

5.2. ENSAIO PARA A DETERMINAÇÃO DO VALOR E

Na Tabela 6, são apresentadas as concentrações de fósforo e as atividades específicas das soluções, antes e depois de 16 horas de contato solo-solução, para os dois solos, bem como os resultados do cálculo do Valor E.

A análise de variância dos resultados de Valor E mostrou ser significativo ao nível de 1% de probabilidade o efeito de concentração ($F = 21,82$) e não significativo o efeito de solos ($F = 0,52$).

O teste de Tukey mostrou que foram significativas ao nível de 5% de probabilidade as diferenças entre a concentração 4 ppm ($\hat{m} = 512,40$), a concentração 8 ppm ($\hat{m} = 280,29$) e as demais concentrações ($\hat{m}_1 = 191,60$; $\hat{m}_{0,5} = 183,35$; $\hat{m}_2 = 178,48$; $\hat{m}_{16} = 108,05$; $\hat{m}_{25} = 52,87$; $\hat{m}_{64} = 43,71$; $\hat{m}_{32} = 32,22$). O solo TE ($\hat{m} = 184,42$) não diferiu do solo PVp ($\hat{m} = 168,69$).

TABELA 6 - Concentração de fósforo e atividade específica da solução, antes e depois de 16 horas de contato solo-solução e o Valor E calculado, para os dois solos (média de duas repetições).

Concentração ($\mu\text{g P}/10 \text{ ml}$)			Atividade Específica		Valor E	
Equilíbrio			(i/min/ $\mu\text{g P}$)		($\mu\text{g P}/\text{g de solo}$)	
Inicial	TE	PVp	Inicial	TE	PVp	TE
4,68	0,473	1,14	5.432	120	171	213,71
10,29	0,285	2,24	4.947	257	285	193,75
20,74	0,787	2,26	4.891	463	567	198,57
23,78	0,293	1,84	5.297	1.536	1.555	58,41
37,95	1,89	5,89	5.948	493	369	429,43
88,54	3,52	20,38	4.676	1.021	1.283	317,39
166,97	16,68	37,30	5.497	2.889	4.035	154,50
318,75	55,15	108,16	5.140	4.457	4.938	51,26
627,39	233,16	365,54	5.191	4.860	4.847	48,86
MÉDIA			5.219			

5.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

5.3.1. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO SOLO-SOLUÇÃO

As concentrações de fósforo na solução, após a agitação, são apresentados na Tabela 7.

De posse desses resultados, calculou-se as quantidades adsorvidas (X/M) e construiu-se o gráfico da Figura 3. Verifica-se que 16 horas de agitação eram suficientes para que o equilíbrio fosse atingido para soluções com até 16 ppm e 8 ppm para os solos TE e PVp, respectivamente.

Como as concentrações que mais nos interessam são as de 0,5 e 2,5 ppm, uma vez que elas correspondem às doses 5 e 25 mg P/kg de solo utilizadas no Valor L e que serão comparadas, optou-se por 16 horas de agitação para a determinação do Valor E e da isoterma de adsorção.

TABELA 7 - Concentração de fósforo na solução, expressa em $\mu\text{g}/\text{ml}$, para cinco concentrações iniciais da solução, com vários tempos de contato do sistema solo-solução, nos dois solos.

Tempo (h)	Concentração Inicial ($\mu\text{g P/ml}$)				
	0,5	2,5	8	16	64
TE					
0	0,493	2,50	7,92	15,94	64,09
1/2	0,049	0,222	1,98	6,27	43,29
1	0,021	0,144	1,17	4,64	36,68
2	0,029	0,185	0,897	3,93	34,41
4	0,029	0,081	0,552	2,72	29,58
8	0,031	0,048	0,325	1,89	27,91
16	0,042	0,033	0,335	1,45	26,72
24	0,025	0,048	0,247	1,18	23,07
48	0,082	0,059	0,197	1,06	23,17
PVp					
0	0,493	2,50	7,92	15,94	64,09
1/2	0,222	0,910	3,97	10,41	53,54
1	0,196	0,788	3,51	9,14	52,26
2	0,191	0,610	2,71	7,60	47,82
4	0,216	0,470	2,45	7,16	47,73
8	0,260	0,551	1,82	5,83	44,87
16	0,108	0,362	1,66	5,30	40,53
24	0,103	0,237	1,34	4,56	38,85
48	0,133	0,302	0,838	3,17	38,55

FIGURA 3 - Adsorção do fósforo presente na solução em função do tempo de agitação, para várias concentrações iniciais, nos dois solos estudados.

5.3.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO

Os resultados de concentração de fósforo na solução após 16 horas de agitação, para os dois solos, estão na Tabela 8.

Calculou-se o fósforo adsorvido e traçou-se as isotermas de Freundlich e Langmuir, que aparecem nas Figuras 4 e 5.

Pelas isotermas, calculou-se os valores de n , K' , b e K , que para o solo TE foram 0,534; 82,447; 204,876 $\mu\text{g P/kg}$ de solo e 1,801 $\text{ml}/\mu\text{g P}$, respectivamente e para o solo PVp foram 0,631; 31,496; 171,206 $\mu\text{g P/g}$ de solo e 0,323 $\text{ml}/\mu\text{g P}$, respectivamente.

TABELA 8 - Concentração de fósforo na solução, expressa em $\mu\text{g/ml}$, após 16 horas de contato solo-solução, para diversas concentrações iniciais, nos dois solos.

Concentração Inicial ($\mu\text{P/ml}$)	Solos	
	TE	PVp
0,493	0,042	0,108
0,992	0,027	0,153
2,02	0,047	0,267
2,50	0,033	0,362
3,93	0,168	0,710
7,92	0,335	1,66
15,94	1,45	5,30
32,15	6,41	16,07
64,09	26,72	40,53

FIGURA 4 - Isoterma de adsorção de fósforo, pela equação de Freundlich, para os dois solos estudados.

6. DISCUSSÃO

Nos ensaios para a determinação do Valor L, a produção de M.V.S. (Tabela 2) foi diferente para as duas espécies, prevalecendo quase sempre o feijoeiro sobre o milho. Esse efeito, talvez se deva ao fato de ter-se duas plantas de feijoeiro e uma de milho, pois quando se divide a produção do feijoeiro por dois, temos resultados praticamente equivalentes para as duas espécies. Manteve-se um número diferente de plantas, esperando-se que as produções fossem equivalentes, mas tal não aconteceu.

Para as duas doses, como era de se esperar, prevaleceu sempre a dose de 25 mg P, mas a produção de M.V.S. ser maior para o solo TE surpreendeu, uma vez que o fósforo solúvel é menor que no solo PVp. É possível justificar esse fato, observando-se o teor total desse elemento nos dois solos. De fato, a reserva de fósforo no solo TE é bem maior que a do solo PVp.

Já os modos de aplicação e as quantidades de solo, praticamente não afetaram a produção de M.V.S., podendo-se supor, que a mesma quantidade de nutrientes esteve à disposição das plantas.

Para as quantidades de fósforo por grama de M.V.S. (Tabela 3), das espécies, a que prevaleceu foi o feijoeiro, da mesma forma que para produção, por que essa planta deve acumular mais fósforo que o milho, nesse estágio de desenvolvimento. Dos solos, o PVp proporcionou maiores quantidades de fósforo na planta, mostrando um nítido efeito de diluição, ou seja, às maiores produções de M.V.S., correspondem as menores quantidades do elemento.

Já as doses de fósforo, os modos de aplicação e as quantidades de solo, não afetaram as quantidades de fósforo na planta.

Quando se multiplica a produção de M.V.S. (g/kg de solo) pelas quantidades de fósforo contidas no M.V.S. (mg P/g), nota-se que a absorção de fósforo, em mg P/kg de solo, para o solo TE ($\hat{m} = 1,49$) e para o solo PVp ($\hat{m} = 1,30$), praticamente não diferem, acontecendo o mesmo para as quantidades de solo ($\hat{m}_1 = 2,91$, $\hat{m}_3 = 2,89$ e $\hat{m}_5 = 2,82$).

Por outro lado, para as doses ($\hat{m}_5 = 1,03$ e $\hat{m}_{25} = 1,76$), as espécies ($\hat{m}_f = 2,00$ e $\hat{m}_m = 0,788$) e os modos de aplicação ($\hat{m}_a = 1,83$, $\hat{m}_b = 1,39$, $\hat{m}_c = 1,24$ e $\hat{m}_d = 1,29$), os resultados são diferentes, mostrando que para os dois solos e as três quantidades de solo, as plantas conseguiram absorver pra

ticamente a mesma quantidade de fósforo, mas o feijoeiro extraiu mais que o milho, talvez devido ao efeito do número de plantas já mencionado.

As plantas responderam às doses aplicadas, absorvendo mais da dose maior. Para os modos de aplicação, nota-se que a localização do fósforo em camadas, possibilitou um aumento de absorção desse nutriente, vindo a seguir os demais modos de aplicação. Destes, mistura com todo o solo foi o que promoveu maior absorção e as aplicações em superfície não diferiram entre si, evidenciando que a ausência de drenagem não afetou a absorção de fósforo.

No que diz respeito às atividades específicas na planta (Tabela 4), as plantas mostraram resposta às doses, prevalecendo a dose de 25 mg P. A aplicação em camadas, promoveu maiores atividades específicas, que os demais modos de aplicação, não diferindo entre si as aplicações em superfície, evidenciando que a drenagem não afetou a absorção de ^{31}P e ^{32}P pelas plantas. Observa-se ainda um pequeno efeito dos solos e nenhum efeito das espécies e quantidades de solo.

Quando se calculou o Valor L, observou-se de uma maneira geral, uma inversão nas tendências, uma vez que no tratamento onde a atividade específica é maior, houve uma menor diluição isotópica, e conseqüentemente, o Valor L calculado é menor.

Para o ensaio PVp-feijoeiro (Tabela 5), no modo de aplicação-mistura com todo o solo, os Valores L calcula

dos são muito altos, quando comparados com os outros modos de aplicação, para as duas doses de fósforo aplicadas. As atividades específicas naquele modo de aplicação eram muito pequenas e o alto coeficiente de variação dos Valores L deste ensaio é devido principalmente a este modo de aplicação.

Para que a análise dos resultados não ficasse afetada por aqueles valores altos, lançou-se mão da eliminação dos resultados do modo de aplicação mistura com todo o solo, de todos os ensaios, mas perdeu-se assim a informação do comportamento desse modo de aplicação.

Visando recuperar essa informação, eliminou-se os resultados do ensaio PVp-feijoeiro da análise, e assim, obtivemos a seguinte seqüência de modos de aplicação: superfície com drenagem ($\bar{m} = 33,86$), superfície sem drenagem ($\bar{m} = 30,69$), mistura com todo o solo ($\bar{m} = 17,11$) e em camadas ($\bar{m} = 7,49$). Como era de se esperar, esta seqüência é inversa à obtida com as atividades específicas.

No ensaio TE-feijoeiro, para a dose 25 mg P, o cálculo do Valor L resultou em valores negativos. Analisando-se a equação 1, nota-se que o Valor L será negativo, somente se a relação entre a atividade específica da solução adicionada e a atividade específica na planta for menor que 1. Para que isso aconteça, a atividade específica na planta deve ser maior que a da solução adicionada, o que realmente ocorre e é observado na Tabela 4.

Valor L negativo já foi encontrado por nós e os

colegas, em aula prática da disciplina Uso de Isótopos em Química, Física e Fertilidade do Solo, na determinação desse valor. Outros colegas, estagiários do Setor de Fertilizantes e Fertilidade do Solo do CENA, determinando o Valor L, encontraram resultados negativos (dados não publicados). Os valores negativos têm sido encontrados, quando se trabalha com solos de alta capacidade de adsorção e doses elevadas de carregador.

LARSEN (1952), após submeter à lixiviação, um solo com valor $\text{pH} = 6,5$, em coluna, onde havia sido colocada na superfície uma solução contendo ^{31}P e ^{32}P de atividade específica conhecida, observou que o ^{32}P se acumulou na superfície, sendo sua proporção, maior que a de ^{31}P , e que a partir de dois centímetros de profundidade, ^{31}P passava a predominar.

Esse comportamento diferente dos dois isótopos, promoveria uma atividade específica maior que a colocada, no local da aplicação, a qual iria diminuindo, à medida que a profundidade aumentasse.

O solo TE estava com o valor $\text{pH} = 6,4$, que é bem próximo ao pH do solo utilizado por LARSEN (1952), o que não ocorre com o solo PVp ($\text{pH} = 5,0$). A aplicação foi em três camadas, e provavelmente, cada uma gerou um gradiente de atividades específicas, muitas delas maiores que a da solução adicionada. Se a planta absorveu mais fósforo em uma região onde a atividade específica era mais alta, o M.V.S. teria atividade específica maior que o padrão, e conseqüentemente, os Valores L seriam negativos.

Se realmente foi assim que tudo aconteceu, por que ocorreu somente com o feijoeiro? Para tentar justificar, tomaremos por base, os resultados de atividade específica (Tabela 4), para a localização em superfície. Pode-se notar, que para o milho, elas são sempre mais elevadas que para o feijoeiro, e é de se supor, que as raízes do milho, nesse estágio de desenvolvimento, absorveram mais ^{32}P que as do feijoeiro, e como a solução foi colocada na superfície do solo, o milho deve ter absorvido fósforo, predominantemente dos cinco centímetros superiores do vaso, ao passo que o feijoeiro deve ter explorado regiões mais profundas. Do mesmo modo, para a localização em camadas, o feijoeiro deve ter retirado mais fósforo das três camadas, que o milho, e portanto absorvido mais ^{32}p .

Por que os valores negativos não foram observados para a dose de 5 mg P? Para a dose de fósforo menor, é de esperar, que coisa semelhante deve ter ocorrido, mas em escala menor, e este efeito deve ter sido neutralizado pela diluição, dentro da planta, com o fósforo do solo.

Os valores mais altos, podem ser justificados pela fixação, ou pela utilização de apenas parte do fósforo adicionado, mas para a localização em superfície, a justificativa seria, que as raízes das plantas exploram a camada superficial, mas a superfície, onde a solução foi colocada e o ^{32}P deve ter se acumulado é pouco explorada, por ser muito instável e sujeita ao secamento, durante certa fase do dia. Isso é

mais evidente, na dose menor de fósforo.

LARSEN (1952) recomendou que o fósforo deveria ser aplicado em solução e misturado com todo o solo, para favorecer a troca isotópica, mas esse modo de aplicação produziu alguns valores altos, que podem ser justificados pela fixação do fósforo, uma vez que os dois solos possuem elevadas adsorções máximas, calculadas pela isoterma de Langmuir (Figura 5).

A localização em camadas foi introduzida nos ensaios, a fim de possibilitar um bom contato entre o solo e a solução e favorecer menos a fixação do fósforo. Os valores que mais se aproximam dos encontrados na análise química para avaliar a fertilidade, são os calculados para esse modo de aplicação, embora, para o ensaio TE-feijoeiro, para as duas doses de fósforo, os resultados calculados para mistura com todo o solo, também são próximos daqueles.

LARSEN e SUTTON (1963) estudaram a influência do volume de solo utilizado, sobre o Valor L e encontraram que houve maior absorção de fósforo e os resultados do Valor L foram maiores para os vasos de tamanho menor. ANDERSEN *et alii* (1961) determinaram alguns fatores que influenciam os resultados do Valor L e afirmam que ele aumenta durante o crescimento e encontraram tendência semelhante quanto a tamanho dos vasos. Nossos resultados mostram uma tendência diferente para Valor L, uma vez que os valores mais altos são encontrados nas maiores quantidades de solo. Quando a absorção de fósforo, nos

os resultados concordam com aqueles autores.

ANDERSEN e MOGENSEN (1963) encontraram boas correlações entre o Valor L e a produção de M.V.S., utilizando vasoz pequenos, e correlacionaram o Valor L com vários extratores químicos, encontrando a seguinte ordem decrescente de correlação: 0,5M carbonato ácido de sódio, zeólita sódica, solução AL, potencial de fósforo, 0,2N ácido sulfúrico e 0,01M cloreto de cálcio. Nossos resultados mostram tendência inversa para produção de M.V.S. e Valor L, discordando daqueles autores.

SUTTON e LARSEN (1963), estudando o efeito residual de fertilizantes fosfatados, observaram grande correlação entre absorção de fósforo pelo azevém e o Valor L. Nossos ensaios mostram tendência inversa entre absorção de fósforo e Valor L, uma vez que a absorção do nutriente seguiu a ativade específica na planta.

RUSSELL *et alii* (1958) obtiveram diferenças significativas entre os Valores L obtidos com cevada e repolho. Para o feijoeiro e o milho, as diferenças também foram significativas, mostrando o efeito da espécie utilizada sobre o valor calculado.

No ensaio para a determinação do Valor E, a concentração e a atividade específica iniciais foram determina - das nas soluções que foram adicionadas à porção de solo. Nota-se que as concentrações variam em torno das desejadas. Para as atividades específicas, as variações são devidas à probabili-

dade de detecção da radiação. Para as soluções de 4 e 8 ppm P, elas estão abaixo e acima, respectivamente, do intervalo de confiança da média, que vai de 4.871 a 5.579 i/min/ μ g P.

Os Valores E calculados, que nos interessam mais são os de 0,5 e 2,5 ppm P na solução inicial, pois correspondem aos Valores L nas doses de 5 e 25 mg P, respectivamente.

Comparando-se os resultados dos dois valores (L e E), nota-se uma tendência de serem mais baixos quando usou-se a dose 25 mg P e para o solo PVp, porém os valores são muito diferentes.

Por outro lado, ANDERSEN e MOGENSEN (1963) encontraram boas correlações entre os Valores E e L. McCONAGHY *et alii* (1967) encontraram correlações entre os valores, mas o grau de correlação foi menor que dos outros autores. RUSSELL *et alii* (1958) conseguiram correlações excelentes entre os dois valores, para as duas espécies estudadas.

As adsorções máximas calculadas pela isoterma de Langmuir mostram que o solo TE tem maior capacidade de adsorção, o que era de se esperar, pelos resultados da análise química dos teores totais (Tabela 1), uma vez que ele é rico em óxidos de Fe, Al e Ti.

Comparando-se os resultados das determinações dos Valores E e L, e as isotermas de adsorção, nota-se que o solo com maior capacidade de adsorção, é também o que acusa maior quantidade de fósforo isotopicamente trocável, embora o

fósforo extraído com solução 0,05N ácido sulfúrico seja menor para esse solo. Com relação à quantidade de fósforo absorvido pelas plantas, ela foi maior para o TE, concordando com o acima discutido.

Maior discussão sobre esse tópico pode deixar a desejar, uma vez que a velocidade de dessorção desses solos não foi determinada, podendo-se tratar de um fenômeno particular do solo em questão.

Apesar dos inúmeros trabalhos com os Valores E e L, a discussão permanece num plano teórico, uma vez que não existe uma calibração desses valores, que permita afirmar se um solo com um determinado Valor L ou E é rico ou pobre em fósforo, mostrando que falta ainda pesquisar mais detalhes desses métodos.

7. CONCLUSÕES

Com base nos resultados deste trabalho, podemos concluir que:

- 1 - os Valores L obtidos com os modos de aplicação em camadas e mistura homogênea com o solo, com a dose menor de fósforo e com a quantidade de solo maior, são os que mais se aproximam dos valores obtidos com extratores químicos.
- 2 - os Valores L obtidos para as duas espécies e para os dois solos são diferentes.
- 3 - os Valores E e L obtidos são diferentes.
- 4 - a maior capacidade de adsorção do solo TE, correspondem Valores L e E maiores, verificando-se o contrário para o solo PVp.
- 5 - a drenagem não afetou o Valor L.

8. SUMMARY

In two soils named Terra Roxa Estruturada (TE) and Podzólico Vermelho Amarelo variação Piracicaba (PVp), some factors which should affect the results of the L Value determination, were studied. These results were compared with those of the E Value and the adsorption isotherms of Freundlich and Langmuir.

These factors were the following: 1) plant species (bean-*Phaseolus vulgaris* L. and corn-*Zea mays* L.); 2) levels of phosphorus (5 mg and 25 mg/kg of soil) with the same specific activity; 3) quantities of soil (1 kg, 3 kg and 5 kg); 4) phosphorus placements (in layers, in mixture with the soil, in surface and in surface with closed system).

According to the data, the following conclusions can be drawn: 1) the L Values obtained with the placements in layers and in mixture with the soils, with the lower phosphorus level and with the higher quantity of soil, are

more proximate of those obtained with chemical extractants;
2) the L Values obtained for both species and both soils are different; 3) the E and L Values are different; 4) to the higher adsorption capacity of the TE soil correspond higher E and L Values and the opposite situation occurs with the PVp soil; 5) the drainage don't affect the L Value.

9. LITERATURA CITADA

- AMER, F.; D.R. BOUDIN; C.A. BLACK; F.R. DUKE, 1955. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and ^{32}P equilibration. Plant and Soil. The Hague, VI: 391-408.
- AMER, F., 1962. Determination of ^{32}P exchangeable phosphorus in soils. IN: IAEA/FAO. Symposium of radioisotopes in soil and plant nutrition studies. Viena: 43-58.
- ANDERSEN, J.; B. GREGERS-HANSEN; G. NIELSEN, 1961. Determination of the phosphate condition of soils by means of radioactive phosphorus in pot experiments. Acta Agric. Scand. Stockholm, XI: 270-290.
- ANDERSEN, J. e Th. MOGENSEN, 1963. A comparison of various laboratory methods for determining the phosphate condition in soils. Acta Agric. Scand. Stockholm, XII: 315-324.
- ANTIPOV-KARATAEV, I.N., 1956. Application of the isotope method to the study of adsorption of electrolytes by the

- soils in connection with land improvement. IN: IAEA. Proc. UN. first int. conf. peaceful uses atomic energy. Genebra, 12: 130-137.
- ARAMBARRI, P. e O. TALIBUDEEN, 1959. Factors influencing the isotopically exchange phosphate in soils. Plant and Soil. The Hague, XI: 343-376.
- BARROW, G.M., 1961. Physical chemistry. New York, McGraw-Hill. 694p.
- BEMMELEN, J.M. van, 1888. Die absorptions verbindung und das absorptions vermögen der akererde. Land Wirtch. Ver. Stn. 35: 69-136.
- BINGHAM, F.T., 1962. Chemical soil test available phosphorus. Soil Sci. Baltimore, 94: 87-95.
- BITTENCOURT, V.C. e E. ZAMBELLO, Jr., 1973. Comportamento do fósforo em solos tropicais. I. Isotermas de adsorção. Piracicaba, CENA. 23p. (Boletim Científico 012).
- CATANI, R.A., 1947. Contribuição ao estudo dos fosfatos, sua dosagem, extração e distribuição nos solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, ESALQ/USP. 65p. (Tese de Douto-ramento).
- CHO, C.M., 1961. Note on the use of radioactive isotope to determine the available phosphorus in soils. J. Korean Agr. Chem. Seoul, 1: 1-11.
- COOKE, G.W. e J. HISLOP, 1963. Use of anion-exchange resin for the assessment of available soil phosphorus. Soil Sci. Baltimore, 96: 308-312.

- DEAN, L.A. e E.J. RUBINS, 1945. Absorption by plants of phosphorus from a clay-water system; methods and ensuing observations. Soil Sci. Baltimore, 59: 437-448.
- FARDEAU, J.C. e J. JAPPE, 1976. Nouvelle méthode de détermination du phosphore du sol assimilable par les plantes: extrapolation des cinétiques de dilution isotopique. Note C.R. Acad. Sci. Paris, SERIE D: 1137-1140.
- FIFE, C.V., 1962. An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminium-bond soil phosphate: III Detailed studies on selected soils. Soil Sci. Baltimore, 93: 113-123.
- FRIED, M., 1957. Measurement of plant nutrient supply of soils by radioactive isotopes. IN: Atomic energy and agriculture. Washington, American Association of the Advancement of Science Publ., 49: 1-18.
- FRIED, M., 1964. "E", "L" and "A" values. IN: ISSS. 8th Intern. congr. of soil science. Bucharest, IV3: 29-39.
- FRIED, M. e H. BROESHART, 1967. The soil-plant system, in relation to inorganic nutrition. New York, Academic Press, 358p.
- GUNARY, D., 1970. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. J. Soil Sci. Oxford, 21: 72-77.
- GUNNARSON, O. e L. FREDRIKSSON, 1951. A method for determining the amount of "plant available" phosphorus in soil by means of ^{32}P . IN: IAEA. Proc. isotope conf. Oxford, I: 423.

- HEVESY, G., 1923. The adsorption and translocation of lead by plants, contribution to the application of the method of radioactive indicator in the investigation of the change of substance in plants. Biochem. J. Essex, 17: 439-445.
- HEVESY, G. e E. HOFER, 1934. Elimination of water from human body. Nature. London, 133: 495-496.
- HEVESY, G., 1948. Radioactive indicator. Their application in biochemistry, animal physiology and pathology. New York, Interscience.
- JACKSON, M.L., 1969. Soil chemical analysis advanced course. 2nd ed. Madison, M.L. Jackson. 895p.
- KAFKAFI, U. e B. BAR-YOSEF, 1969. The effect of pH on the adsorption and desorption of silica and phosphate on and from kaolinite. IN: Proc. intern. clay conf. Tokio, 1: 691-696.
- KILMER, V.J. e L.T. ALEXANDER, 1949. Methods of making mechanical analysis of soils. Soil Sci. Baltimore, 68: 15-26.
- LAMM, C.G., 1961. A study of isotopic exchanges and chemical conversions between fertilizer-phosphorus and soil phosphorus. Acta Agric. Scand. Stockholm, XI: 95-113.
- LANGMUIR, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Amer. Chem. Soc. Easton, 40: 1361-1403.
- LARSEN, S., 1950. Studies on the uptake of phosphorus in plants with radiophosphorus as an indicator. K. veterinaer- og landbohøjskole. Copenhagen, mimeografado.

- LARSEN, S., 1952. The use of ^{32}P in studies on the uptake of phosphorus by plants. Plant and Soil. The Hague, IV: 1-10.
- LARSEN, S. e I.J. COOKE, 1961. The influence of radioactive phosphate level on the absorption of phosphate by plants and on the determination of labile soil phosphate. Plant and Soil. The Hague, XIV: 43-47.
- LARSEN, S. e C.D. SUTTON, 1963. The influence of soil volume on the absorption of soil phosphorus by plants and on the determination of labile soil phosphorus. Plant and Soil. The Hague, XVIII: 77-84.
- LARSEN, S., 1974. Phosphorus - a limiting factor in future food production. Neth. J. Agr. Sci. Wageningen, 22: 270-274.
- LOTT, W.L.; J.P. NERY; J.R. GALLO; J.C. MEDCALF, 1956. A técnica da análise foliar aplicada ao cafeeiro. Campinas, Instituto Agrônômico. 29p. (Boletim 79).
- LOURENÇO, S., 1973. Adsorção e dessorção de fósforo em solos do Estado do Paraná. Piracicaba, ESALQ/USP. 69p. (Tese de Doutorado).
- MATTINGLY, G.E.G. e O. TALIBUDEEN, 1960. Isotopic exchange of phosphates in soil. IN: Report of the Rothamsted experimental station. Harpenden Herts: 246-265.
- McAULIFFE, C.D.; N.S. HALL; L.A. DEAN; S.B. HENDRICKS, 1948. Exchange reactions between phosphates and soils: Hydroxylic surface of soil minerals. Soil Sci. Amer. Proc. Chicago, 12: 119-123.

- McCONAGHY, S.; J.W. STEWART; M. MALEK, 1967. Soil-phosphate status as measured by isotopic-exchange and other techniques. IN: JACKS, G.V. Transaction of meeting of comission II and IV of ISSS. (Soil chemistry and fertility). Aberdeen: 151-160.
- MURPHY, J. e J.P. RILEY, 1962. A modified single solutions method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chem. Washington, 27: 31-36.
- NELSON, W.L.; A. MEHLICH; E. WINTERS, 1953. The development, evolution, and use of soils tests for phosphorus availability. IN: PIERRE, W.H. e A.G. NORMAN. Soils and fertilizers phosphorus. New York, Academic Press: 153-188.
- NEPTUNE MENARD, L. e A. CAMPANELLI, 1961. Determinação e comparação dos Valores Mi, A, Y e S, em dois tipos de solos do Estado de São Paulo. Anais da ESALQ. Piracicaba, 18: 349-359.
- NEPTUNE MENARD, L., 1963. Isotope techniques for the determination of phosphorus in soils. Seminar given at the unit of agriculture - IEAE. Viena, mimeografado. 15p.
- NEPTUNE, A.M.L. e T. MURAOKA, 1978. Uso de isótopos em química e fertilidade do solo - Revisão. R. bras. Ci. Solo. Campinas, 2: 151-163.
- NEPTUNE, A.M.L. e T. MURAOKA, 1980. Comunicação Particular.
- NEWBOULD, P., 1963. Relationship between isotopically exchange calcium and absorption by plants. J. Sci. Food and Agr. London, 14: 311-319.

- OLSEN, S.R., 1952. The measurement of phosphorus on the surface of soil particles and its relationship to plant available phosphorus. IN: USAEC/TID. Proc. conf. in the use of radioisotopes in plants and animal res. Manhattan, 5098: 59-67.
- OLSEN, S.R., 1953. Inorganic phosphorus in alkaline and calcareous soils. IN: PIERRE, W.H. e A.G. NORMAN. Soils and fertilizer phosphorus. New York, Academic Press: 89-122.
- OLSEN, S.R. e F.S. WATANABE, 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by Langmuir isotherm. Soil Sci. Amer. Proc. Chicago, 21: 144-149.
- PAAUW, F. van der, 1971. An effective water extration method for the determination of plant available soil phosphorus. Plant and Soil. The Hague, XXXIV: 467-481.
- PIMENTEL GOMES, F., 1975. Curso de estatística experimental. 7ª ed. São Paulo, Livraria Nobel. 430p.
- RAIJ, B. van e M.A.T. ZULLO, 1977. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agronômico. 16p. (Circular 63).
- RENNIE, D.A. e R.B. McKERCHER, 1959. Absorption of phosphorus by four Saskatchewan soils. Canad. J. Soil Sci. Ottawa, 39: 64-75.
- RUSSELL, R.S.; J.B. ERICKSON; S.N. ADAMS, 1954. Isotopic equilibria between phosphates in soil and their significance in the assessment of fertility by tracer methods. J. Soil Sci. Oxford, 5: 85-105.

- RUSSELL, R.S.; E.W. RUSSELL; P.G. MARAIS; W.N.M. FOSTER, 1956. Factors affecting the availability to plants of soil phosphates. IN: IAEA. Proc. UN. first int. conf. peaceful uses atomic energy. Genebra, 12: 103-108.
- RUSSELL, R.S.; E.W. RUSSELL; P.G. MARAIS, 1957. Factors affecting the ability of plants to absorb phosphate from soils: I. The relationships between labile phosphate and absorption. J. Soil Sci. Oxford, 8: 248-267.
- RUSSELL, R.S.; E.W. RUSSELL; P.G. MARAIS, 1958. Factors affecting the ability of plants to absorb phosphate from soils: II. A comparison of the ability of different species to absorb labile soil phosphate. J. Soil Sci. Oxford, 9: 101-108.
- RUSSELL, R.S., 1959. The value of measurements of isotopic dilution in the study of soil-plant relationships. Zeitschrift f. Pflanzenernährung Düngung, Bodenkunde. Weinhein, 84: 63-75.
- SCHOFIELD, R.K., 1955. Can a precise meaning be give to "available" soil phosphorus? Soil and Fert. Bucks, XVIII: 373-375.
- SEATZ, L.F., 1954. Phosphate activity measurements in soils: Soil Sci. Baltimore, 77: 43-53.
- SERVIÇO NACIONAL DE PESQUISAS AGRONÔMICAS, 1960. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura. 634p. (Boletim 12).
- SOKOLOV, A.V., 1956. Determination of availability of soil phosphates and fertilizers with the aid of radioactive iso-

- topes of phosphorus. IN: IAEA. Proc. UN. first int. conf. peaceful uses atomic energy. Genebra, 12: 118-122.
- SOKOLOV, A.V., 1959. Supply of available soil phosphates and their accumulation when phosphorus fertilizers are applied. Soviet Soil Sci. Washington, 1: 117-123.
- SPOSITO, G., 1980. Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils. Soil Sci. Soc. Amer. J. Chicago, 44: 652-653.
- SUHET, A.R., 1976. Efeito do ^{59}Fe e do ^{65}Zn na produção de matéria seca e na composição química do feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) cv. Carioca e na fixação de nitrogênio atmosférico em três solos. Piracicaba, ESALQ/USP. 73p. (Tese de Mestrado).
- SUTTON, C.D. e S. LARSEN, 1963. The residual value of fertilizer phosphate applied in two field experiments. Plant and Soil. The Hague, XVIII: 267-272.
- SUTTON, C.D. e S. LARSEN, 1969. Immobilization of applied phosphate in soil. Welsh soils discussion report. Aberystwyth, 10: 37-41.
- TALIBUDEEN, O., 1954. The determination of isotopically exchangeable phosphorus in some Rothamsted soils. IN: IAEA. Radioisotope conf. proc. sec. conf. Oxford, 1: 405-411.
- TALIBUDEEN, O., 1957. Isotopically exchangeable phosphorus in soils. II. Factors influencing the estimation of labile phosphorus. J. Soil Sci. Oxford, 8: 86-96.

- TRUOG, E., 1930. The determination of the readily available phosphorus in soils. J. Amer. Soc. Agron. Genova, 23: 874-882.
- UDO, E.J. e F.O. UZU, 1972. Characteristics of phosphorus adsorption by some Nigerian soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Chicago, 36: 879-883.
- ULRICH, B., 1961. Boden und pflanze, ihre wechselbeziehungen in physikalisch - chemischer betrachtung. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag. 114p.
- VANDECAVEYE, S.C., 1948. Biological methods of determining nutrients in soils. IN: KITCHEN, H.B. Diagnostic techniques for soils and crops - their value and use in estimating the fertility status of soils and nutritional requirements of crops. Washington, The American Potash Institute: 199-230.
- VETTORI, L, 1969. Métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura. 24p. (Boletim 7).
- VOLK, V.V. e E.O. McLEAN, 1963. The fate of applied phosphorus in four Ohio soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Chicago, 27: 53-58.
- WIKLANDER, L., 1950. Kinetics of phosphate exchange in soils. Annals of the royal agr. college of Sweden. Uppsala, 17: 407-424.