

CINÉTICA DA SORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DOS TRÓPICOS ÚMIDOS DA AMAZÔNIA⁽¹⁾

RAMENDRA SINGH⁽²⁾, M. R. F. MÖLLER⁽³⁾ & W. de A. FERREIRA⁽³⁾

RESUMO

Foram equilibradas amostras superficiais (0-15cm) de seis significativas classes de solos dos trópicos úmidos da Amazônia: Podzólico Vermelho-Amarelo (PV), Latossolo Amarelo (LA), Latossolo Vermelho-Amarelo (LV), Terra Roxa Estruturada (TE), Gleí Pouco Húmico (GPH) e Solo Aluvial (AL), nas seguintes condições: 2g de solo em 50ml de KCl 0,0184M contendo 20 μ g P ml⁻¹, 27 \pm 1°C, e tempo variável de agitação de 1 a 32 minutos. O fósforo da solução de equilíbrio, a diferentes tempos, foi tratado de acordo com a equação de Freundlich, encontrando-se que a sorção é um fenômeno em duas etapas, observadas pelas curvas obtidas até seis dias. O "n" usado na equação, que parece aproximar-se da taxa da sorção somente na primeira fase rápida, apresentou valores de 5,3 x 10⁻³ para o Podzólico Vermelho-Amarelo (PV) até 153,7 x 10⁻³ μ g ml⁻¹ seg⁻¹ para a Terra Roxa Estruturada (TE). A correlação significativa entre a sorção máxima e o "n" (r = 0,91**) indica que aqueles solos que sorvem mais fósforo devem ter maior sorção por unidade de tempo, para atender à primeira fase de equilíbrio. O "n" correlacionou-se significativamente com a argila (r = 0,95**), CTC (r = 0,74*) e Fe_d (r = 0,68*), parecendo ser esses os fatores que mais influenciam na velocidade de sorção na primeira fase. Os minerais da argila, determinados por difração de raios X, parecem variar pouco; a caulinita dominante (no Gleí Pouco Húmico misturada com a vermiculita cloritizada) e a goethita e hematita, como acessórios, são decisivas na taxa da sorção do fósforo na primeira fase e na quantidade total sorvida.

SUMMARY: KINETICS OF PHOSPHORUS SORPTION IN SOME SOILS OF HUMID TROPICS OF AMAZON, BRAZIL

Surface soil samples (0-15cm) of six major soil groups of Amazonic humid-tropics viz. Red-Yellow Podzolic Soils (PV), Yellow Latosol (LA), Red-Yellow Latosol (LV), Terra Roxa Estruturada (TE), Low Humic Gley Soils (GPH) and Alluvial Soils (AL) were equilibrated under the following conditions: 2g soil in 50ml of 0.0184 M KCl containing 20 μ g P ml⁻¹, 27 \pm 1°C, and shaking time varied from 1 to 32 minutes. The P concentration in the equilibrating solution with respect to time was treated according to Freundlich equation. P sorption was found to be a two phase phenomenon as observed from the sorption curve extended to six days. The n value obtained from the equation, appeared to approximate sorption rate only for the first rapid phase and its values varied from 5.3 x 10⁻³ (for a PV) to 153.7 x 10⁻³ μ g ml⁻¹ seg⁻¹ (for the TE). The sorption maxima correlated significantly (0.91**) with n value indicating that the soils sorbing more P had to have higher sorption per unit time for attaining first phase equilibrium. The n values correlated significantly with clay (r = 0.95**), CEC (r = 0.74*), Fe_d (r = 0.68*) which appeared to be dominant in influencing the rapidity of P sorption in the first phase. The mineral composition of the clay fraction as determined by X-ray analysis presented little variation. Probably the quantity of dominant clay mineral Kaolinite (in GPH chloritized vermiculite was also predominant) and accessory minerals viz goethite and hematite were decisive in the rate of P sorption in the first phase and the quantity of P sorption in general.

(1) Trabalho apresentado no XIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, realizado em Curitiba (PR) de 17 a 24 de julho de 1983. Recebido para publicação em julho e aprovado em novembro de 1983.

(2) Pesquisador do Instituto Interamericano de Cooperação para Agricultura, trabalhando no Convênio Banco Mundial — IICA-EMBRAPA, Caixa Postal 48. CEP 66.000 — Belém (PA).

(3) Pesquisador do Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Úmido — CPATU-EMBRAPA, Belém (PA).

INTRODUÇÃO

O estudo anterior sobre as características da sorção de fósforo em relação a propriedades selecionadas de alguns solos dos trópicos úmidos da Amazônia, mostrou que os solos variam em suas capacidades de sorção de fósforo, sobretudo devido a suas características físico-químicas (Singh et alii, 1983). Neste estudo, o gráfico obtido entre as concentrações de equilíbrio e o tempo mostraram que embora os solos possam ser agrupados, quanto à sorção de fósforo, em baixos e altos, ambos os grupos alcançaram >75% do equilíbrio (tomando 100% em seis dias) em dois dias. Isso levou a inferir que os solos com alta capacidade de sorção de P devem atender a uma fase mais rápida e curta de sorção do que aqueles com baixa capacidade de sorção de fósforo.

Este trabalho foi conduzido para avaliar a validade desta influência, considerando-se necessário determinar a taxa da sorção de fósforo com o tempo, ou cinética da sorção de fósforo. Com este propósito, foi utilizada a equação de Freundlich, também empregada por Panda et alii (1978) em Oxisols da Índia, na seguinte forma:

$$C = Kt^{-n}$$

onde:

C = concentração de P no equilíbrio ($\mu\text{g ml}^{-1}$);
K = constante que indica a concentração de P na solução do solo, após a adição de uma

quantidade conhecida de P, por unidade de peso de solo ($\mu\text{g ml}^{-1}$);

t = tempo necessário para alcançar o equilíbrio (segundos);

n = constante relativa à velocidade com a qual o P é removido da solução de equilíbrio, por unidade de peso de solo ($\mu\text{g ml}^{-1} \text{seg}^{-1}$).

As condições de contorno para o uso dessa equação restringem-se a solos equilibrados com soluções diluídas de fósforo em um tempo limitado e a temperatura constante. Nessas condições, espera-se que a sorção de fósforo ocorra através de uma ligação, em reação cinética de primeira ordem. A forma logarítmica dessa equação ($\log C = \log K - n \log t$)⁽²⁾ permite obter uma linha reta quando o $\log C$ é plotado com o $\log t$. Os valores de K e "n" podem ser determinados respectivamente, a partir de interseção e declividade da linha reta obtida.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos — Foram utilizadas amostras superficiais de dez solos (0-15cm) a partir de um grupo de 24 solos usados no trabalho anterior (Singh et alii, 1983), de forma a representarem as seis classes de solos mais comuns da região Podzólico Vermelho-Amarelo (PV), Latossolo Amarelo (LA), Latossolo Vermelho-Amarelo (LV), Terra Roxa Estruturada (TE), Gleí Pouco Húmido (GPH) e Solo Aluvial (AL) (Quadro 1).

Quadro 1. Equações de regressão linear para os diversos solos correlacionando a concentração de fósforo da solução de equilíbrio com o tempo e os respectivos valores de K e n da equação de Freundlich

Solo n°	Local	Equação de regressão linear	K $\mu\text{g ml}^{-1}$	n(10 ³) $\mu\text{gml}^{-1} \text{seg}^{-1}$
Podzólico Vermelho-Amarelo				
1	Capitão Poço (PA)	Log C = 0,954119 — 5,31598 (10 ⁻³) log t (r ² = 0,69)	8,997	5,3
16	Tracuateua (PA)	Log C = 1,03559 — 27,4328 (10 ⁻³) log t (r ² = 0,93)	10,854	27,4
41	Mazagão (AP)	Log C = 1,12107 — 149,407 (10 ⁻³) log t (r ² = 0,99)	13,215	149,4
Latossolo Amarelo				
70	Boa Vista (RR)	Log C = 0,9786 — 31,3244 (10 ⁻³) log t (r ² = 0,99)	9,519	31,3
Latossolo Vermelho-Amarelo				
25	Altamira (PA)	Log C = 0,856973 — 63,2179 (10 ⁻³) log t (r ² = 0,98)	7,194	63,2
64	Boa Vista (RR)	Log C = 1,00018 — 27,3378 (10 ⁻³) log t (r ² = 0,91)	10,004	27,3
Terra Roxa Estruturada				
28	Altamira (PA)	Log C = 1,02738 — 153,678 (10 ⁻³) log t (r ² = 0,97)	10,651	153,7
Gleí Pouco Húmido				
21	Viseu (PA)	Log C = 1,02176 — 114,571 (10 ⁻³) log t (r ² = 0,91)	10,514	114,6
47	Mazagão (AP)	Log C = 0,96293 — 57,9976 (10 ⁻³) log t (r ² = 0,96)	9,182	58,0
Aluvial				
72	Boa Vista (RR)	Log C = 0,943674 — 12,0557 (10 ⁻³) log t (r ² = 0,85)	8,784	12,0

Os valores de "F" das análises de variância das equações de regressão foram significativos ao nível de 0,01, à exceção do solo 1, que foi significativo ao nível de 0,05%.

Os detalhes analíticos para as determinações das propriedades dos solos, suas sorções de fósforo e alguns dados relevantes, são mostrados no trabalho anteriormente citado.

Sorção de fósforo em relação ao tempo — Foram equilibrados 2g de solo em 50ml de KCl 0,0184M contendo $20\mu\text{g P ml}^{-1}$ por 1, 2, 4, 8, 16 e 32 minutos a $27 \pm 1^\circ\text{C}$. O equilíbrio foi feito com agitação longitudinal, em erlenmyer de 125ml por tempos determinados, ao fim dos quais, no líquido sobrenadante obtido pela filtração rápida em papel de filtro nº 42, foi determinado o fósforo pelo método de Murphy & Riley modificado (Watanabe & Olsen, 1965).

Análises estatísticas — Considerando que os valores grafados de $\log C$ com $\log t$ formam uma linha reta, uma equação de regressão linear foi ajustada com os dados experimentais obtidos. Os valores aproximados de "n", fornecidos por essas equações, foram então correlacionados com as propriedades dos solos.

Separação da fração argila e identificação mineralógica — Após a eliminação de matéria orgânica do solo por H_2O_2 (Jackson, 1969), a fração argila dispersa com NaOH até pH 8,5 foi separada por sedimentação natural da suspensão em água, floculada com HCl N, saturada com Ca pelo CaCl_2 e levada sucessivamente com H_2O , H_2O e metanol e, metanol até ausência de íons cloreto. A fração argila foi então seca a 40°C , moída e peneirada através de malha de 270 mesh. As identificações mineralógicas foram feitas por difração de raios X na argila em pó, utilizando-se radiações Co- $K\alpha$, filtro de Fe, corrente de tubo de 30 KV e 15mA, sistema de fendas de goniômetro de 1°DS , 0,3mm RS e 1°SS com variação do ângulo 2θ de $2^\circ/\text{min}$, constante de tempo de dez segundos nas escalas de 1.000 e 2.000 cps.

Em algumas amostras, fizeram-se saturações com K (KCl N) e glicolagem, para identificar os minerais 14 angstrom presentes.

RESULTADOS

Equilíbrio de P com o tempo

Na figura 1, o fósforo remanescente na sorção de equilíbrio foi plotado contra o tempo de reação, em minutos. Para mostrar o grau de equilíbrio atingido após 32 minutos, o gráfico foi completo até seis dias, utilizando-se dados do trabalho anterior (Singh et alii, 1983). Foi interessante notar que, na maioria das vezes, a tendência da remoção do P da solução de equilíbrio pelos solos aos 32 minutos, permaneceu até o fim dos seis dias.

O gráfico mostra duas fases distintas no fenômeno de sorção, sendo a primeira fase do equilíbrio alcançada mais rapidamente que a segunda. Aparentemente, esta primeira fase se completa em dois dias, tempo suficiente para que 85% do equilíbrio ótimo seja alcançado pelos solos, à exceção do LA, que foi mais lento em estabelecê-lo.

Para a primeira fase, a figura 1 mostra dois distintos grupos de solos, isto é, os nºs 1, 16, 64, 70 e 72, que tiveram menor sorção e mais lenta remoção de P de solução de equilíbrio, e os outros, nºs 21, 25, 28, 41 e 47, que tiveram maior e mais rápida remoção de P da solução de equilíbrio. Entretanto, no PV (nº 16), onde se encontrou a menor sorção e taxa de sorção, e na TE (nº 28), com a máxima sorção e taxa de sorção, os equi-

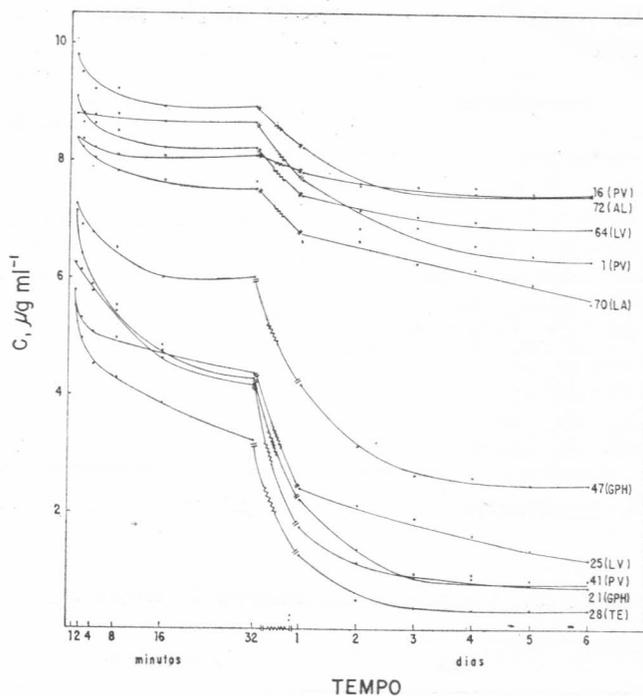


Figura 1. Relação entre o fósforo remanescente na solução de equilíbrio com o tempo.

lírios da primeira e segunda fases foram alcançados respectivamente em dois e quatro dias, os menores tempos observados para cada uma das fases.

Os solos parecem não ter um modelo, em relação à segunda fase do equilíbrio, exceto que, para todos eles, essa fase é mais lenta e alguns alcançam o equilíbrio ótimo um pouco antes que outros.

Aplicação da equação de Freundlich

A concentração do fósforo na solução de equilíbrio foi plotada contra o tempo num papel log-log, encontrando-se uma relação linear para todos os solos. Então, uma equação linear de regressão foi ajustada de acordo com a forma logarítmica da equação de Freundlich (2). As equações foram estatisticamente significativas, com um r^2 variando de 0,69 a 0,99 (Quadro 1), sendo os valores das constantes K e "n" determinados a partir delas.

Relações entre a constante "n" e as propriedades dos solos

Nos solos estudados, o "n" variou de $5,3 \times 10^{-3}$ (PV nº 1) até $153,7 \times 10^{-3} \mu\text{g ml}^{-1} \text{seg}^{-1}$ (TE nº 28) (Quadro 1). De acordo com esta constante, é possível separar os solos em dois grupos, no que diz respeito à extensão e velocidade de sorção. Assim, parece que os solos que sorvem mais fósforo devem ter maior velocidade de sorção para atender à primeira fase do equilíbrio, onde, invariavelmente, >75% da sorção se complete em aproximadamente dois dias para todos os solos estudados.

Quadro 2. Matriz de correlação simples para «n» e propriedades de amostras dos solos

Propriedades	n	pH	Carbônio	Argila	CTC	Al	Fe _d	Al _d	Fe _o	Al _o
			orgânico	%	meq/100g	trocável	%	ppm		
n	1	-0,02ns	0,59ns	0,95**	0,74*	0,37ns	0,68*	0,59ns	0,05ns	0,12ns
pH		1	-0,36ns	0,10ns	-0,19ns	-0,81**	0,64*	0,70*	0,02ns	0,21ns
Carbônio Orgânico (%)			1	0,44ns	0,81**	0,32ns	-0,02ns	-0,08ns	0,06ns	-0,05ns
Argila (%)				1	0,59ns	0,22ns	0,77**	0,70*	-0,07ns	0,04ns
CTC (meq/100g)					1	0,36ns	0,24ns	0,15ns	0,51ns	0,47ns
Al trocável (meq/100g)						1	0,22ns	-0,34ns	0,06ns	0,05ns
Fe _d (%)							1	0,99**	-0,01ns	0,21ns
Al _d (ppm)								1	-0,06ns	0,17ns
Fe _o (ppm)									1	0,97**
Al _o (ppm)										1

* Significativo a 0,05%. ** Significativo a 0,01%. ns Não significativo a 0,05%.

Quadro 3. Composição mineralógica da fração argila (< 2 μ)

Nº	Solo	Dominante	Acessório		
1	PV	Caulinita	Goethita >	Hematita >	Quartzo
16	PV	Caulinita	Goethita >	Hematita >	Quartzo
41	PV	Caulinita	Goethita >	Hematita	
70	LA	Caulinita	Goethita \equiv	Quartzo	
64	LV	Caulinita	Goethita >	Gibbsita >	Hematita
25	LV	Caulinita	Goethita >	Hematita >	Quartzo
28	TE	Caulinita	Hematita >	Goethita	
21	GPH	Caulinita \equiv Al-vermiculita	Mica >	Quartzo	
47	GPH	Caulinita \equiv Al-vermiculita	Mica >	Quartzo	
72	AL	Caulinita	Quartzo >	2:1 \equiv Mica >	Gibbsita

O «n» também correlacionou-se significativamente com a argila ($r = 0,95^{**}$), CTC ($r = 0,74^{*}$), e Fe_d ($r = 0,68^{*}$) (Quadro 2), indicando a influência predominante dessas propriedades físico-químicas de amostras dos solos estudados, na velocidade da sorção de fósforo, em sua primeira fase. Essas propriedades também se correlacionaram significativamente com a sorção máxima (Singh et alii, 1983).

Como a fração argila é a variável mais estreitamente correlacionada com a sorção máxima e a velocidade de sorção de fósforo, foi considerado necessário identificar os minerais presentes nesta fração, por difração de raios X. Os resultados destas análises (Quadro 3) mostraram que a caulinita é o mineral dominante, com goethita, hematita e quartzo como acessórios, à exceção da GPH,

onde a caulinita está em mistura com a vermiculita cloritizada, mica e quartzo e do solo Aluvial, onde foram encontrados traços de mineral 2:1 e/ou 2:2 e mica.

Esses resultados indicam que os solos diferem pouco no que diz respeito à predominância mineralógica das suas frações argila. Assim, pode-se inferir que as quantidades relativas dos minerais acessórios presentes são responsáveis pela sorção de fósforo e pela velocidade de sorção.

DISCUSSÃO

Encontrou-se que para as seis representativas classes de solos (PV, LA, LV, TE, GPH e AL), o fenômeno da sorção de fosfatos é um processo em duas etapas: a inicial, rápida e curta,

é seguida por uma etapa muito lenta e longa. Esses resultados estão de acordo com Rajan & Fox (1972) e Loganathan & Fernando (1980), que trabalharam com solos tropicais, e com Fox & Kamprath (1970) e Gardner & Jones (1973), com solos de regiões temperadas. Da mesma forma como foi mostrado por Loganathan & Fernando (1980) em solos ácidos de Sri Lanka, a sorção rápida inicial dos solos estudados (variando o pH de 4,1 a 6,3), deve-se, talvez, à sorção em sítio de alta energia ou sítios mais acessíveis e, a lenta, à sorção em sítios de baixa energia, menos acessíveis.

Como foi mostrado por Singh et alii (1983), o equilíbrio ótimo dos solos pesquisados foi alcançado em seis dias, o que está de acordo com estudos semelhantes. As observações mostraram que >75% da sorção (tomando 100% em seis dias) foi alcançada em dois dias e praticamente completada aos seis dias. Rajan & Fox (1972) encontraram que 85% da sorção de fósforo foi alcançada após 24 e 48 horas de equilíbrio, respectivamente, em latossolos e solos montmoriloníticos do Havai e Índia, tendo como base que 10 dias = 100%, e Loganathan & Fernando (1980), que obtiveram 75% da sorção em poucos minutos, enquanto a sorção total ocorreu entre três e seis dias. No que diz respeito ao tempo de equilíbrio (minutos), este trabalho mostrou que após 32 minutos ocorreu 37 a 74% da sorção que levou seis dias. Tais fatos demonstram plenamente que a sorção é um processo de duas fases, como também foi mostrado anteriormente.

A constante "n" parece aproximar-se da taxa de sorção somente na primeira fase do processo. Esta hipótese é suportada pelo fato de que, independente da quantidade da sorção, a primeira fase do processo de equilíbrio é alcançada invariavelmente em dois dias, o que permite classificar os solos de acordo com a quantidade e velocidade da sorção de fósforo. Assim, os solos que sorvem mais fósforo devem ter uma rápida taxa de sorção na primeira fase. Aí, talvez, esteja o motivo da correlação altamente significativa entre o "n" e a sorção máxima ($r = 0,91^{**}$).

A velocidade de sorção parece ser influenciada pela argila, CTC e Fe_d , com os quais o "n" se correlacionou significativamente (Quadro 2). Isso é possível porque esses fatores também apresentaram correlações significativas com a sorção máxima (Singh et alii, 1983) e também porque, invariavelmente, mais de 75% desta sorção ocorreu na primeira fase. Panda et alii, (1978), em-

bora encontrassem estreita associação entre os valores de "n" com o Fe_d nos oxissolos da Índia, não tentaram relacionar o valor de "n" com outra propriedade físico-química dos solos.

As difrações de raios X da fração argila dos solos mostraram que os minerais secundários de sua composição variaram pouco. A caulinita, como argilomineral dominante (no GPH em mistura com a vermiculita cloritizada) e os minerais acessórios, tais como goethita e hematita, através de suas quantidades relativas na argila dos solos, tiveram uma influência definitiva na quantidade e velocidade de sorção. O papel desses minerais secundários na sorção do fósforo, tanto nas formas puras como em constituintes dos solos, foi amplamente documentada (Parfitt, 1978).

LITERATURA CITADA

- FOX, R. L. & KAMPRATH, E. J. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 34:902-907, 1970.
- GARDNER, B. R. & JONES, J. P. Effects of temperature on phosphate sorption isotherms and phosphate desorption. *Comm. Soil Sci. Pl. Anal.*, 4(2): 83-93, 1973.
- JACKSON, M. L. Soil chemical analysis; advanced course. Department of Soils. Madison, University of Wisconsin, 1969. 991p.
- LOGANATHAN, P. & FERNANDO, W. T. Phosphorus sorption by some coconut-growing acid soils of Sri Lanka and its relationship to selected soil properties. *J. Sci. Food Agric.*, 31:709-717, 1980.
- PANDA, D.; MOHAPATRA, J. S.; MISRA, C.; PANDA, N. Movement and retention of phosphate in lateritic soil cores. *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 26:25-32, 1978.
- PARFITT, R. L. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, 30:1-50, 1978.
- RAJAN, S. S. S. & FOX, R. L. Phosphate adsorption by soils. I. Influence of time and ionic environment on phosphate adsorption. *Comm. Soil Sci. Pl. Anal.*, 3:493-504, 1972.
- SINGH, R.; MÖLLER, M. R. F.; FERREIRA, W. de A. Características da sorção de fósforo relacionadas com propriedades selecionadas de solos dos trópicos úmidos da Amazônia. *R. bras. Ci. Solo* 7:233-241, 1983.
- WATABANE, F. S. & OLSEN, S. R. Tests of ascorbic acid method for determining phosphorus in water and $NaHCO_3$ extracts from soils. *Proc. Soil Sci. Am.*, 29:677-678, 1965.