

**FIXAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS QUE RECEBERAM  
QUANTIDADES VARIÁVEIS DAS ARGILAS VERMICULITA E  
CAULINITA**

**FRANCISCO AUGUSTO MORA SOLÍS**

**Orientador: Prof. Dr. RONALDO IVAN SILVEIRA**

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Solos e Nutrição de Plantas.

**PIRACICABA**  
Estado de São Paulo - Brasil  
Outubro - 1981

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Ronaldo Ivan Silveira, pela orientação e o apoio prestado na realização deste trabalho.

Aos Professores Dr. José Renato Sarruge e Dr. Toshiaki Kinjo, pelas sugestões dadas.

Aos Professores Dr. José Luiz Ioriatti Demattê e Antonio Carlos Teixeira Mendes, pela colaboração nas análises mineralógicas das amostras.

Ao Professor Dr. Zilmar Ziller Marcos, pela versão do resumo do trabalho para o inglês.

Aos Senhores funcionários do Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da E.S.A. "Luiz de Queiroz", pela colaboração nas análises físicas e químicas das amostras.

Aos Senhores funcionários da Biblioteca da E.S.A. "Luiz de Queiroz", pela ajuda prestada.

À Senhora Nelci Teixeira Maniero, pelos serviços datilográficos.

À Organização dos Estados Americanos (O.E.A.), pela concessão da bolsa de estudo durante o curso.

À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", por todas as facilidades oferecidas no desenvolvimento de meus estudos.

## ÍNDICE

	Página
RESUMO .....	
SUMMARY .....	
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1. Aspectos gerais sobre o problema da fixa- ção de fósforo pelo solo .....	3
2.2. Natureza dos compostos do solo e dos fato- res envolvidos na fixação do fósforo .....	6
2.2.1. Influência das argilas silicatadas.	8
2.2.2. Influência dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio .....	11
2.2.3. Influência dos cátions trocáveis ..	14
2.2.4. Influência do pH .....	17
2.2.5. Influência do tempo de contato en- tre o íon fosfato e o solo .....	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	22
3.1. Solos .....	22
3.2. Determinação das características físicas e químicas dos solos .....	26
3.2.1. Métodos analíticos utilizados nas determinações das características físicas e químicas das amostras ...	30

	Página
3.2.1.1. Análise granulométrica ...	30
3.2.1.2. Análise química de fertilidade das amostras .....	31
3.2.1.3. Determinação dos óxidos de ferro livre .....	31
3.2.1.4. Determinação do fósforo total .....	31
3.3. Análise mineralógica da fração argila ....	32
3.3.1. Reconhecimento dos minerais de argila .....	33
3.4. Determinação da capacidade de fixação de fósforo pelas amostras .....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
4.1. Efeito na fixação de fósforo causado por doses crescentes de minério vermiculítico nas amostras de terra dos solos Paredão Vermelho e Quebra Dente .....	41
4.1.1. Influência do teor e da natureza da argila .....	49
4.1.2. Influência do pH .....	50
4.1.3. Influência do ferro e alumínio trocáveis e dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio .....	51

4.1.4. Influência do cálcio e magnésio trocáveis .....	52
4.1.5. Influência da capacidade de troca de cátions e da porcentagem de saturação de bases .....	55
4.1.6. Influência do teor de areia .....	55
4.2. Efeito na fixação de fósforo causado por doses crescentes de minério caulinitico nas amostras de terra dos solos Paredão Vermelho e Quebra Dente .....	56
4.2.1. Influência das características edáficas das amostras .....	60
4.3. Efeito do tempo de contato entre o íon fosfato e o solo na fixação de fósforo .....	65
4.4. Efeito na fixação de fósforo causado pela quantidade de fosfato aplicado .....	69
5. CONCLUSÕES .....	71
6. LITERATURA CITADA .....	73

## LISTA DE TABELAS

	Página
1 - Localização e classificação dos solos a nível de Série e de Grande Grupo .....	23
2 - Quantidades de solo e minério vermiculítico e ou caulínítico nas amostras .....	24
3 - Análise granulométrica das amostras .....	26
4 - Características químicas das amostras de solos	28
5 - Teor de fósforo total .....	30
6 - Alguns minerais de argila e seus espaçamentos basais respectivos .....	34
7 - Análise mineralógica da fração argila das amostras .....	39
8 - Resultados do ensaio de fixação de fósforo obtidos da incubação do solo Paredão Vermelho e quantidades variáveis de minério vermiculítico com dois níveis de fósforo aos 10 e 20 dias ..	42
9 - Resultados do ensaio de fixação de fósforo obtidos da incubação do solo Quebra Dente e quantidades variáveis de minério vermiculítico com dois níveis de fósforo aos 10 e 20 dias .....	43

10 - Análise de variância para a porcentagem de P fixado pelas amostras com doses crescentes de minério vermiculítico .....	44
11 - Resultados do ensaio de fixação de fósforo obtidos da incubação do solo Paredão Vermelho e quantidades variáveis de minério caulinitico com dois níveis de fósforo aos 10 e 20 dias .....	57
12 - Resultados do ensaio de fixação de fósforo obtidos da incubação do solo Quebra Dente e quantidades variáveis de minério caulinitico com dois níveis de fósforo aos 10 e 20 dias.	58
13 - Análise de variância para a porcentagem de P fixado pelas amostras com doses crescentes de minério caulinitico .....	59
14 - Porcentagens relativas da quantidade de P fixada pelos tratamentos aos 10 dias de incubação quando comparadas com tratamentos correspondentes aos 20 dias de incubação, designados como índice 100 .....	66

## LISTA DE FIGURAS

	Página
1 - Difractogramas de raio-X da fração argila da amostra 01 (horizonte Ap do solo Paredão Vermelho) .....	35
2 - Difractogramas de raio-X da fração argila da amostra 09 (minério vermiculítico) .....	36
3 - Difractogramas de raio-X da fração argila da amostra 17 (minério caulinitico) .....	37
4 - Difractogramas de raio-X da fração argila da amostra 18 (horizonte Ap do solo Quebra Dente) .....	38
5 - Curvas de fixação de P para o solo Paredão Vermelho com doses variáveis de minério vermiculítico .....	46
6 - Curvas de fixação de P para o solo Quebra Dente com doses variáveis de minério vermiculítico .....	47
7 - Curvas de fixação de P para o solo Paredão Vermelho com doses variáveis de minério caulinitico .....	61



8 - Curvas de fixação de P para o solo Quebra Dente com doses variáveis de minério cau- linítico .....	62
--	----

FIXAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS QUE RECEBERAM QUANTIDADES  
VARIÁVEIS DAS ARGILAS VERMICULITA E CAULINITA.

Candidato: Francisco Augusto Mora Solís  
Orientador: Prof.Dr. Ronaldo Ivan Silveira

RESUMO

Utilizando um minério vermiculítico e outro caulínico, determinou-se a influência das argilas vermiculita e caulinita na capacidade de fixação de fósforo de um solo Podzólico e de um Latossol, ambos de textura arenosa, provenientes do Município de Piracicaba.

O experimento foi conduzido em laboratório. Amostras de terra coletadas no horizonte Ap dos solos foram misturadas com quantidades crescentes das argilas que variaram entre 1,25 e 25,0 por cento em peso, e incubadas durante períodos de 10 e 20 dias com doses de 50 e 100 ppm de P no solo.

Foi feita, preliminarmente, a análise mineralógica dos minérios e dos solos, e das características químicas e granulométricas de todas as amostras.

Os resultados da porcentagem de fósforo fixado pelos tratamentos se analisaram estatisticamente e se fizeram correlações lineares simples com algumas das características edáficas das amostras.

As seguintes conclusões foram obtidas:

1. O minério vermiculítico e o solo Quebra Dente (Podzólico), apresentaram uma maior capacidade de fixação de fósforo do que o minério caulínico e que o solo Paredão Vermelho (Latosol), respectivamente.

2. A porcentagem de fósforo fixada pelos solos aumentou com o acréscimo do percentual do minério vermiculítico, até adquirir valores próximos à porcentagem fixada pelo minério puro. Atribuiu-se este aumento da fixação do fósforo à natureza da argila adicionada (vermiculita) e a alta concentração de magnésio numa faixa de pH favorável à precipitação de compostos fosfatos-magnesianos.

3. O efeito das doses crescentes de caulinita aplicadas foi contrário nos dois solos: aumentou a porcentagem de fósforo fixado no solo Paredão Vermelho e a diminuiu no solo Quebra Dente. No primeiro solo citado, o aumento possivelmente esteve relacionado com o acréscimo do teor de argila, e com a natureza da caulinita que apresenta cargas eletro

positivas na faixa de pH dos tratamentos. No segundo caso, a diminuição do fósforo fixado nos tratamentos com o solo Quebradente pode ser atribuído a um efeito de diluição da concentração da illita e da vermiculita nativa.

4. Em todos os tratamentos, a quantidade e a porcentagem de fósforo fixada aumentou com o tempo de contato amostra-fósforo. Cerca de 90 % ou mais da fixação ocorreu aos 10 dias de incubação, o que mostra que o processo se estabilizou entre os períodos estudados de 10 dias e 20 dias.

5. Dentro de um mesmo tempo de incubação (10 ou 20 dias) a quantidade, em ppm, de fósforo fixado, aumentou com a dose de fósforo aplicado (50 e 100 ppm), mas o percentual fixado diminuiu, indicando a saturação das amostras com o íon fosfato.

PHOSPHORUS FIXATION IN SOILS TO WHICH VARYING QUANTITIES  
OF VERMICULITE AND KAOLINITE CLAY WERE ADDED.

Candidate: Francisco Augusto Mora Solís

Adviser: Prof.Dr. Ronaldo Ivan Silveira

SUMMARY

Vermiculitic and kaolinitic materials were used to determine the effect of these clay minerals on the phosphorus fixing capacity of two sandy soils, a Podzolic and a Latosol, both occurring in the Piracicaba municipality.

Quantities varying from 1.25 % to 25 % (weight basis) were thoroughly mixed with samples taken from the Ap horizon of the two soils. Two groups of treatments thus prepared received an application of soluble phosphorus at the rate of 50 and 100 ppm, and were incubated for two different periods, 10 and 20 days.

The clayey materials and soils were analyzed as to their mineralogical characteristics. The chemical characteristics and particle size distribution of the samples were also determined.

The results obtained were statistically analyzed. The following conclusions were drawn:

1. The vermiculitic material and the Podzolic soil had a greater phosphorus fixing capacity than the kaolinic material and the Latosol soil, respectively.

2. Percentage of phosphorus fixed by the soils increased with the percentage of vermiculite approaching the fixing capacity of the pure clay-mineral. This effect was attributed to the nature of the clay (vermiculite) and to a high magnesium concentration in a pH range favorable to the precipitation of phospho-magnesium compounds.

3. The addition of increasing quantities of kaolinite had opposite effects in the soils studied: it caused an increase in the % of fixed phosphorus in the Podzolic soil and a decrease in the Latosol. For the Latosol, this effect is possibly related to the increase in clay content and to the nature of kaolinite which exhibits positive charges in the pH range of the treatments. As for the Podzolic the effect observed may be attributed to the resulting dilution of native illite and vermiculite clays.

4. Amount and percentage of fixed phosphorus increased with time of incubation for all treatments, but approximately 90 % or more of total P fixation occurred after 10 days, indicating that the phosphorus fixing processes stabilized between 10 and 20 days of incubation.

5. For a given incubation period (10 or 20 days) the amount of phosphorus fixed (ppm) increased with rate of P added, but the % of phosphorus fixed decreased, indicating that the samples were probably saturated with the phosphate ion.

## 1. INTRODUÇÃO

O fósforo é o elemento que mais frequentemente limita as produções agrícolas nas regiões de clima tropical e sub-tropical, sendo que seu conteúdo total no solo atinge em média 0,1 % de fósforo. E a maioria dos solos tem dificuldade em transformar essa pequena quantidade, em formas disponíveis às plantas. Pesquisas conduzidas em solos do Brasil, especificamente em solos sob vegetação de cerrado, têm comprovado sua extrema pobreza em nutrientes, dos quais o fósforo é considerado o macronutriente essencial na fertilização.

A ocorrência de vermiculita com fosfatos, em jazidas próximas ou simultâneas, assim como a presença de outras fontes de argilas no Brasil, a caulinita por exemplo, pode ser utilizada no melhoramento dos solos arenosos, pobres em fósforo, modificando as suas condições físicas e químicas.



Considerando a possível utilização de minérios que contem argila, para melhorar a capacidade de retenção de nutrientes pelos solos, realizou-se, o presente trabalho em condições de laboratório, com o objetivo de estudar:

1. O efeito na fixação de fósforo causado por doses crescentes de argila no solo;
2. A diferença de comportamento entre a vermiculita e a caulinita no processo de fixação;
3. A influência do tempo de contato entre o íon fosfato e o solo no fenômeno da fixação;
4. O efeito da dose de fosfato adicionada na quantidade e na porcentagem do fósforo fixado.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Aspectos gerais sobre o problema da fixação de fósforo pelo solo

A fixação de fósforo pelos solos já era estudada desde o século passado, quando Way em 1850, citado por VELAYUTHAM (1980), demonstrou que parte do fosfato era retido quando soluções de fosfato de sódio em água ou de guano em ácido sulfúrico diluído se vertiam sobre uma camada de solo calcário. Desde então, sinônimos como fixação de fosfato, sorção de fosfato, retenção de fosfato e reversão de fosfato tem sido usados na literatura da ciência do solo para descrever este processo.

Igualmente remota é a preocupação sobre a forma e os compostos formados na fixação do fósforo.

Segundo KARDOS (1969), a fixação dos nutrientes das plantas pelo solo, pode ser definida genericamente como o

processo pelo qual os nutrientes, prontamente solúveis, são transformados em formas menos solúveis, por reações com compostos orgânicos ou inorgânicos do solo, resultando uma restrição na mobilidade dos nutrientes ou decréscimo na sua assimilidade pela planta. Para CATANI e PELLEGRINO (1960), qualquer fenômeno que determine uma diminuição na concentração do íon ortofosfato de uma solução em contato com o solo é responsável pela fixação de fósforo.

Dois métodos tem sido usados amplamente nos estudos de fixação do fósforo: (1) medições do decréscimo de concentração das soluções aquosas de fosfato após o contato com os solos e (2) medições da diferença de fósforo extraível (por plantas ou reagentes) de um solo tratado com compostos fosfatados, comparado com o solo não tratado. Medições da penetração do fosfato nos solos também tem sido usadas como um índice da fixação.

Extensas revisões críticas foram apresentadas por: DAVIS (1935); DEAN (1949); WILD (1950); KURTZ (1953); OLSEN (1953); HENWALL (1957); LARSEN (1967) estabelecendo os conceitos, importância e interpretação físico-química da fixação do íon fosfato pelos solos, sejam estes ácidos, neutros ou alcalinos. No Brasil, diversos pesquisadores tem-se preocupado com o problema, podendo mencionar entre outros: CATANI (1947); MALAVOLTA e PELLEGRINO (1954); CATANI e GLORIA (1964) e MELLO (1970).

De uma maneira geral, apesar dos principais constituintes responsáveis pela retenção de fósforo nos solos tropicais terem sido estabelecidos, ainda várias dúvidas persistem quanto ao tipo de interação predominante, a qual também é responsável pela posterior liberação do elemento para a solu-ção do solo.

HEMWALL (1957), julgou que a fixação de fósforo no solo, tanto pode ocorrer por precipitação como por adsorção, dependendo das condições existentes no solo. Esta fixação é devida à formação de compostos de ferro e alumínio do tipo  $M(H_2O)_3(OH)_2H_2PO_4$  (M representa um cátion de ferro ou alumí-nio) que podem precipitar ou ser adsorvidos no solo.

HSU (1965), afirma que a natureza da fixação é ainda confusa, sendo-lhe atribuída diversas causas ligadas ora a fenômenos químicos e ora a fenômenos físicos de adsorção. Estudando a fixação de fosfato em solos ácidos, informa que a adsorção física não poderá ser considerada como um processo de fixação de certa importância. Acrescenta, que a adsorção e precipitação resultam do mesmo tipo de força química, dependendo ambos do alumínio e/ou do ferro presentes no momento da reação e por sua vez, são dependentes do pH e da concentração da solu-ção do fosfato.

A ligação do fósforo com os componentes dos solos pode-se dar através de processos de adsorção, precipitação, troca iônica ou troca isomórfica (DUNBAR e BAKER, 1965). Evidentemente, dependendo das condições locais, algumas interações ocorrem com maior intensidade, enquanto que outras se conduzem lentamente.

FASSBENDER (1966), sugeriu que no solo ocorrem dois tipos de reação dos fosfatos:

- o primeiro tipo, são as reações que obedecem os princípios físico-químicos, como a lei das massas. São reações de precipitação do fósforo em precipitados de baixa solubilidade e de fosfatos complexos, cristalinos ou amorfos;

- o segundo tipo de reação obedece leis específicas químico-coloidais, e ocorre na adsorção do fósforo pelas partículas coloidais como matéria orgânica, argilas e hidróxidos.

## 2.2. Natureza dos compostos do solo e dos fatores envolvidos na fixação do fósforo

Tem sido admitido que a fixação de fosfato está relacionada com diversos constituintes dos solos. Consequentemente várias reações de fixação podem ocorrer ou não ao mesmo

tempo, dependendo dos teores relativos desses constituintes e das características dos solos.

A presença de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{H}^{+}$  e  $\text{F}^{-}$  constitui, segundo LINDSAY e MORENO (1960), independentemente da fase do solo em que se encontrem, uma influência constante na disponibilidade do íon fosfato. Coube a esses autores relacionar a atividade de cada um desses íons com a estabilidade dos respectivos compostos encontrados na fase sólida. Para eles, o produto das reações que ocorrem poderá ser ou não precipitado segundo a concentração de tais íons na solução do solo.

CLARK e PEECH (1960), estudando a influência de sais neutros na concentração do íon fosfato na solução, observaram que o produto da atividade iônica envolvendo  $\text{H}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$  e  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$  permanecia constante em diferentes concentrações de eletrólitos, e atribuem o fato à possibilidade do íon fosfato ser co-adsorvido com os cátions trocáveis nas partículas do solo.

Na avaliação da capacidade de fixação de P por solos do Estado de São Paulo, CATANI e PELLEGRINO (1960), salientaram que as quantidades de fósforo fixadas pelos solos dependiam da concentração do elemento na solução, pH da solução, tempo de reação, temperatura e relação peso:volume entre o solo e a solução.

Conforme TISDALE e NELSON (1965), os principais fatores que afetam a fixação de fósforo são os seguintes: tipo de mineral de argila, tempo de reação, pH, temperatura, matéria orgânica, saturação de fósforo no solo e relação  $R_2O_3/P_2O_5$ .

Através de correlações lineares entre as características do solo (pH, porcentagem de argila, porcentagem de carbono, óxidos de ferro livres, alumínio trocável) e a porcentagem de fósforo fixado, FASSBENDER (1969b), encontrou que os valores mais elevados da correlação foram obtidos quando se relacionaram as porcentagens de fixação com as de argila, ferro, alumínio, carbono e índice pH, respectivamente.

#### 2.2.1. Influência das argilas silicatadas

Um grande número de trabalhos tem mostrado a influência significativa do teor de argila na fixação de fosfato (CATANI e PELLEGRINO, 1957; HEMWALL, 1957; OLSEN e WATANABE, 1957; FRANKLIN e RETSENAUER, 1960; LEAL et alii, 1973).

Estudando o mecanismo da adsorção de fosfato pelas argilas caulinita, haloisita e bentonita, STOUT (1939), concluiu que o fenômeno se deve a uma troca reversível entre os íons fosfatos e as oxidrilas da rede cristalina. Observou, também, que a caulinita e a haloisita adsorveram mais fósforo que

a bentonita, como consequência do maior número de oxidrilas disponíveis na superfície das duas primeiras.

HASEMAN (1950), observou que a fixação de fósforo pelas argilas, caulinita, illita e montmorilonita aumentou com a elevação da temperatura, concentração do fosfato na solução do meio e com a diminuição do pH. Um resultado discordante foi encontrado por HALL e BAKER (1971), ao constatar que a montmorilonita contribui para aumentar a quantidade de fósforo fixado quando o pH se eleva. Porém, DE DATTA (1961), pesquisando a fixação de fósforo pela montmorilonita (bentonita Kasimир, Índia), saturada com hidrogênio, verificou que a retenção diminui com o aumento do pH da solução fosfatada. Conclui que a fixação de fósforo tanto foi devida à associação deste com as argilas, por forças físicas, como à formação de fosfatos insolúveis com o alumínio removido da rede cristalina.

KITTRICK e JACKSON (1955) com o uso do microscópio eletrônico, observaram que a caulinita e a grenalita (silicato hidratado de ferro, com estrutura parecida a da caulinita) reagem com o fosfato originando uma nova fase de fosfato cristalino. Utilizando também fotografias tomadas ao microscópio eletrônico, onde partículas de caulinita, previamente impregnadas com pirofosfato são incapazes de adsorverem ouro finamente dispersas nas suas arestas, MARSHALL (1964), sugere que ocorrem dois tipos de adsorção das partículas pelo



colóide: adsorção na superfície plana e nas arestas dos mine  
rais, ocorrendo principalmente no seguinte caso, conforme o  
observado. Admite o autor que o átomo de fósforo, pelas suas  
dimensões, pode-se acomodar na estrutura do tetraedro de síli  
ca com aumento da carga negativa da argila.

OLSEN e WATANABE (1957), verificaram que, dentro  
da fração de argila, a adsorção do fosfato foi proporcional à  
superfície específica e que os solos ácidos retiveram mais fós  
foro e com maior energia.

CATANI e PELLEGRINO (1960), em um estudo da capa  
cidade de fixação de fósforo de quinze solos do Estado de São  
Paulo, encontraram que o solo que mais fósforo fixou; apresen  
tou o menor pH, o menor índice de saturação de bases e a maior  
porcentagem de argila; o menor valor para a fixação foi deter  
minado para um solo muito ácido, com baixa saturação de bases  
e com baixa porcentagem de argila.

ANASTÁCIO (1968), trabalhando sobre a capacidade  
de fixação de fosfatos pelos solos brasileiros, determinou que  
o teor de argila tem uma influência relativa na fixação de fós  
foro: os latossolos que retiveram menos fósforo, com 20 e 18%  
de fixação tem um teor de argila de 22 e 15 % respectivamente,  
no entanto, o podzólico que retem mais fósforo, 52 %, tem 33 %  
de argila.

### 2.2.2. Influência dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio

Muitos autores têm encontrado uma relação muito estreita entre o conteúdo de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio no solo e a capacidade de fixação de fosfatos. Com respeito à eficiência relativa do ferro ou do alumínio no processo de fixação, alguns pesquisadores tem considerado que o ferro é um agente mais poderoso que o alumínio, embora, o contrário também tem sido argumentado.

WEISER e FORD (1933) mostraram que goethita, bauxita e limonita, mas não hematita fixavam fosfato. KITTRICK e JACKSON (1955) observaram no microscópio eletrônico a formação de uma fase separada de cristais de fosfato quando colóides de óxido de ferro e hidróxidos de alumínio foram tratados com  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . BLANCHET (1959) sugeriu que a precipitação de fósforo por  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  coloidal seguia um mecanismo mais da adsorção do que precipitação. MULJADI et alii (1966) estudaram a adsorção de fosfato pela caulinita, gibbsita e pseudo-bohemita e concluíram que a adsorção ocorre sobre as bordas de  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  e em outras regiões amorfas.

WILLIAMS (1960), BROMFIELD (1964) e SAINI (1965) concluíram que o alumínio é o constituinte principal de reten-

ção de fosfatos em solos ácidos. Kaila citado por VELAYUTHAM (1980), encontrou que a variação do conteúdo de alumínio determinou uma variação de 59 % na capacidade de fixação de fósforo de solos arenosos e de 70 % nos solos argilosos. A variação do teor de ferro aumentou essa porcentagem somente de 61 a 78 % respectivamente.

\* BITTENCOURT e ZAMBELLO (1973), encontraram valores altamente significativos para as relações entre os teores de argila, porcentagem de óxido de ferro livre e a adsorção máxima de fosfato de diversos solos do Estado de São Paulo. Por outro lado, baixos valores foram revelados para as relações entre a adsorção de fosfato e os teores de alumínio trocável. Esses dados vem confirmar os obtidos por FASSBENDER (1969a, 1969b), o qual estabeleceu que a fixação de fósforo em solos tropicais é afetada principalmente pelo pH e pela concentração de óxido de ferro livre. O autor concluiu que nos solos brasileiros a imobilização era predominantemente associada com compostos de ferro, enquanto que para os solos da Costa Rica, a retenção pelo alumínio predominava. Esse mesmo autor, entretanto não encontrou nenhuma associação significativa entre a fixação do ânion e os teores de alumínio trocável.

Valores discordantes foram obtidos por SYERS et alii (1971), os quais mostraram que as reações de fixação do fósforo estão muito mais ligadas aos hidróxidos de alumínio do

que ao ferro, apesar da remoção do alumínio trocável apenas ocasionar um pequeno decréscimo na retenção do ânion. Sendo que, a remoção do alumínio e ferro com oxalato, diminuiu a adsorção de 19 a 100 %. Para explicar isto, UDO e UZU (1972) , propõem que pode ocorrer um mecanismo de adsorção entre o fósforo e os íons de alumínio ligados à superfície dos minerais de argila ou dos óxidos ativos. Portanto, este tipo de ligação deve apresentar uma maior seletividade pelo fósforo que os outros constituintes fixadores do solo.

VOLK e McLEAN (1963), aplicaram três níveis de  $^{32}\text{P}$  em quatro solos com diferentes graus de retenção de fosfato, e observaram que, em geral, mais de 90 % do fósforo aplicado havia sido imobilizado como fosfatos de alumínio e ferro. Afirmam que esses fosfatos podem ser formados mesmo com pH 7 ou superior.

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

MOURA FILHO (1970), estudou a retenção de fosfato em solos brasileiros, em relação aos compostos da fração argila e concluiu que no solo em estudo, os óxidos de ferro livre eram os principais responsáveis pela adsorção do fósforo. Parte do fósforo estava associado ao cálcio e apenas na fração oclusa aparecia fósforo ligado ao alumínio. O mesmo autor encontrou aumento da retenção pelo aumento da superfície de reação, sem que, contudo, observasse proporcionalidade entre as duas medidas.

DABIN (1970), observou que os solos ricos em goetita retinham fósforo com mais energia, contra o extrator Olsen, que solos ricos em hematita. Ademais, o autor verificou que, a curto prazo, o fósforo se unia em maior proporção ao alumínio, ao passo que a longo tempo, a participação do ferro era mais importante.

### 2.2.3. Influência dos cátions trocáveis

A eficiência dos cátions na adsorção de fosfato decresce na ordem:  $Ca > Mg > H > NH_4 > K > Na$ , o qual é o contrário de sua ordem na liberação dos fosfatos adsorvidos (RAVIKOVITCH, 1939).

HIBBARD (1939), num trabalho em que estudou a fixação de fósforo em dez solos, verificou que a fixação aumentou com o pH e com a adição de  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{CaCO}_3$ .

Alguns autores, explicando o papel dos cátions trocáveis, na retenção do fósforo, propuseram a ocorrência de uma ponte de miscela do solo - cátion trocável - fosfato. Porém, estudos isotópicos, estudos com potencial de ácido fosfórico e com resinas de troca (WILD, 1953) tem desacreditado a hipótese da ponte de argila - cátion trocável - fosfato.

DE et alii (1963), sugere que a fixação de fósforo pela montmorilonita e a caulinita era afetada por outros cátions, sendo maior com  $\text{NH}_4$ , H, Na, Ca e Mg que com K. No caso da presença de alumínio, cálcio e hidrogênio, CALVERT et alii (1960), afirmam que a intensidade de fixação decresce nessa mesma ordem. Para os autores, a fixação do fósforo por argila previamente acidificada aumenta com a saturação de cálcio, devido à formação de fosfato de cálcio complexo.

LARSEN et alii (1963), mostraram que a reação inicial de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  com  $\text{CaCO}_3$  levando a formação de  $\text{CaHPO}_4$  se completava dentro de um tempo de três a quatro dias. SEN GUPTA e CORNFIELD (1963), observaram que em solos com um teor de  $\text{CaCO}_3$  de 0,15 - 47,2 %, a quantidade fixada de fósforo aplicado estava melhor correlacionada com o conteúdo de argilas dos solos do que com a porcentagem de  $\text{CaCO}_3$ .

BOHN e PEECH (1969), referem-se às constantes de equilíbrio dos complexos P-Ca e P-Mg para assegurar que tais formas predominam no solo quando o pH ultrapassa o valor de 7,2.

Estudando a fixação de fósforo em solos tropicais, DABIN (1970), encontrou que para solos ácidos a fração ligada ao cálcio, ao início é desprezível, mas pode se tornar considerável com o decorrer do tempo.

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

STRONG e RACZ (1970), trabalhando quatro solos contendo diferentes teores de cálcio e magnésio, tratados com  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e incubados por vários meses, constataram a formação de seis diferentes fosfatos de cálcio e magnésio: fosfato bicálcico bihidratado ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), fosfato bimagnésico trihidratado ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), fosfato octacálcico trihidratado ( $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), fosfato trimagnésico com vinte e duas moléculas de água ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ), fosfato de cálcio e magnésio ( $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3$ ) e fosfato de cálcio ( $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ).

#### 2.2.4. Influência do pH

O efeito do pH na fixação do fósforo pelos solos tem sido muito discutido, sendo que a maioria dos pesquisadores concordam que as fixações são maiores nas faixas extremas de acidez ou alcalinidade.

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

CATANI e PELLEGRINO (1960) concordam com as afirmações de outros autores, ao considerar que para os solos ácidos, os compostos de ferro e alumínio são os maiores responsáveis pela fixação de fósforo, enquanto que, para os solos alcalinos são os compostos de Ca e Mg.

RALTJE (1960) propôs um equilíbrio entre as formas de fósforo dos solos de acordo com o pH (Ca-P, Al-P e Fe-P) o qual em condições ácidas é deslocado no sentido da formação de um composto constituído de fosfato e hidróxido de ferro e alumínio.



PRATT (1966) considera que a solubilidade do ânion do ácido fosfórico depende da presença de cátions como: Ca, Fe, Al e Mg. As reações são dependentes de constantes do produto de solubilidade que pode ser relacionado com o pH do solo e quanto menor estiver a constante do produto de solubilidade do  $H_2PO_4^-$ , mais estável será o composto. Mostra o autor que nos casos de extrema acidez, o produto é controlado principalmente pelos íons alumínio e ferro e nos casos de pH maior que 5, pelo cálcio.

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

CABALA e FASSBENDER (1971), estudando oito solos ácidos da Bahia, encontraram que a calagem diminui o poder de fixação até um pH 5,8, do qual a partir daí houve um aumento.

LEAL e YELLOSO (1973), estudando o fosfato adsorvido em latossolos sob vegetação de cerrado, concluíram que o pH teve grande influência sobre a adsorção máxima de fosfato nos latossolos estudados, diminuindo com a elevação do pH.

Ao se elevar o pH da solução de 4,0 para 7,0 o fosfato adsorvido variou na ordem de 14 a 20 %.

Em um outro trabalho com solos de cerrado em Mato Grosso, VASCONCELLOS (1973), encontrou que a adsorção máxima decresceu com o aumento do pH inicial da suspensão, sendo que num dos solos voltou a aumentar após pH 7,0.

#### 2.2.5. Influência do tempo de contato entre o íon fosfato e o solo

Pesquisadores como DAVIS (1935), COLEMAN (1944) e KURTZ (1953), constataram que a retenção de fósforo pelos solos e pelas argilas do solo ocorre rapidamente nos estágios iniciais, mas que uma pequena reação de fixação continua por muitas semanas.

É admitido por vários autores (OLSEN e WATANABE, 1957; CHANG e CHU, 1961; HSU, 1965) que a adsorção de fosfatos pelos solos se processa em duas etapas, as quais correspondem inicialmente a uma reação de troca entre os íons fosfatos e hidróxido da superfície das partículas e a uma reação lenta e contínua que se dá pelo aumento gradual do tamanho dos cristais dos fosfatos precipitados do ferro e alumínio.

DE DATTA et alii (1963), encontraram em um solo, reação muito rápida nos primeiros minutos e continuou rápida até 48 horas, após o que se tornou lenta, atingindo uma reação muito lenta após 96 horas.

CATANI e GLORIA (1964) estudando oito solos do Estado de São Paulo, em trabalho com fósforo radioativo  $^{32}\text{P}_{15}$ , concluíram que o equilíbrio entre o fósforo fixado e o em solução foi de 16 horas.

RAJAN e FOX (1972), em pesquisas com solos da Índia e do Hawaii, verificaram que a adsorção de fosfato se dava em duas fases, uma inicial rápida, seguida de outra mais lenta. Os autores consideram que para correlacionar adsorção de fósforo com superfície específica ensaios de curta duração são suficientes. Para se estabelecerem parâmetros relacionados com a nutrição das plantas, o estudo deve ser conduzido em condições de quase equilíbrio que se obtêm após um tempo mínimo de seis dias.

KUO e LOTSE (1972), determinaram a adsorção de fosfato por caulinita saturada com cálcio, e por carbonato de cálcio. Os autores encontraram que 80 % da adsorção de fosfato por carbonato se completa em 10 segundos. Sugerem que o ânion substitui moléculas de água e ou ânions ligados por coordenação com a superfície das partículas.

Na determinação da capacidade de fixação por solos dos Estados da Bahia e Sergipe, REZENDE (1974), conclui que mais de 80 % do total do fósforo fixado aos dez dias de reação ocorre nas primeiras 24 horas e que a fixação do fósforo praticamente estabilizou após o quinto dia da reação solo-fosfato.

BITTENCOURT e ZAMBELLO Jr. (1973), estudando o comportamento do fósforo em solos tropicais através de reações de retenção, observaram que o processo de retenção corresponde a uma etapa inicial mais rápida seguidas de outras que se processam durante um intervalo de tempo maior. Determinaram os autores que a combinação do fósforo com os constituintes contendo ferro se dá inicialmente de uma maneira mais intensa e após atingir um valor máximo tende a decrescer. Por outro lado, a ligação com o alumínio é crescente e constante.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Solos

Foram utilizadas amostras do horizonte superficial (Ap) de dois solos classificados ao nível de série do Município de Piracicaba, São Paulo.

Os solos empregados foram coletados, a uma profundidade não maior de 20 cm, evitando-se obter amostras de áreas adubadas ou submetidas a outras práticas culturais.

As amostras foram secadas ao ar e passadas através de peneiras de 2 mm de malha.

A classificação dos solos conforme RANZANI et alii (1966), assim como a sua localização são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Localização e classificação dos solos a nível de Série e de Grande Grupo.

Nº da amostra	Localidade	Série	Grande Grupo	
			Comissão de Solos	Soil Survey Staff
01	Bairro Paredão Vermelho	Paredão Vermelho	Latossol Vermelho Amarelo fase arenosa	Haplortox
18	Bairro Tupi	Quebra Dente	Podzólico Vermelho Amarelo variação Laras.	Typustalf

Utilizou-se dois minérios, um deles contendo altos teores de argila de grade 2:1 com predominância de vermiculita, obtido no Município de Catalão, Estado de Goiás, e outro contendo argilas de grade 1:1 com dominância de caulinita, do Município de Piracicaba, Estado de São Paulo. Os minérios das jazidas foram finamente moídos em um moinho de bola e passados através de peneiras 270 (Tyler) com 0,053 mm de abertura de malha.

Tanto o solo Paredão Vermelho como o solo Quebra Dente, receberam quantidades variáveis de minério vermiculítico ou caulinitico, obtendo-se amostras homogeneizadas para cada dosagem de solo e minério. Os teores dos componentes das misturas são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Quantidades de solo e minério vermiculítico e ou caulínico nas amostras.

Nº da amostra	Solo e minério de jazida (%)
01	100 % Paredão Vermelho
02	98,75 % Paredão Vermelho + 1,25 % Min.Vermiculítico
03	97,50 % Paredão Vermelho + 2,50 % Min.Vermiculítico
04	95,00 % Paredão Vermelho + 5,00 % Min.Vermiculítico
05	90,00 % Paredão Vermelho + 10,00 % Min. Vermiculítico
06	85,00 % Paredão Vermelho + 15,00 % Min.Vermiculítico
07	80,00 % Paredão Vermelho + 20,00 % Min.Vermiculítico
08	75,00 % Paredão Vermelho + 25,00 % Min.Vermiculítico
09	100 % Minério Vermiculítico
10	98,75 % Paredão Vermelho + 1,25 % Min.Caulínico
11	97,50 % Paredão Vermelho + 2,50 % Min.Caulínico
12	95,00 % Paredão Vermelho + 5,00 % Min.Caulínico
13	90,00 % Paredão Vermelho + 10,00 % Min.Caulínico
14	85,00 % Paredão Vermelho + 15,00 % Min.Caulínico
15	80,00 % Paredão Vermelho + 20,00 % Min.Caulínico
16	75,00 % Paredão Vermelho + 25,00 % Min.Caulínico
17	100 % Min. Caulínico
18	100 % Quebra Dente
19	98,75 % Quebra Dente + 1,25 % Min.Vermiculítico

(Continua)

Tabela 2 - Continuação

Nº da amostra	Solo e minério de jazida (%)	
20	97,50 % Quebra Dente +	2,50 % Min.Vermiculítico
21	95,00 % Quebra Dente +	5,00 % Min.Vermiculítico
22	90,00 % Quebra Dente +	10,00 % Min.Vermiculítico
23	85,00 % Quebra Dente +	15,00 % Min.Vermiculítico
24	80,00 % Quebra Dente +	20,00 % Min.Vermiculítico
25	75,00 % Quebra Dente +	25,00 % Min.Vermiculítico
26	98,75 % Quebra Dente +	1,25 % Min.Caulinítico
27	97,20 % Quebra Dente +	2,50 % Min.Caulinítico
28	95,00 % Quebra Dente +	5,00 % Min.Caulinítico
29	90,00 % Quebra Dente +	10,00 % Min.Caulinítico
30	85,00 % Quebra Dente +	15,00 % Min.Caulinítico
31	80,00 % Quebra Dente +	20,00 % Min.Caulinítico
32	75,00 % Quebra Dente +	25,00 % Min.Caulinítico



### 3.2. Determinação das características físicas e químicas dos solos

As amostras de terra após receberem quantidades variáveis de minério foram analisadas nos laboratórios do Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" e revelaram as características físicas e químicas apresentadas nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3 - Análise granulométrica das amostras.

Nº da amostra	Argila (%)	Areia total (%)	Areia muito grossa (%)	Areia grossa (%)	Areia média (%)	Areia fina (%)	Areia muito fina (%)	Limo (%)
01	5,1	93,2	0,2	0,5	9,3	72,6	10,6	1,7
02	7,5	89,0	0,5	0,6	9,9	67,8	10,2	3,5
03	8,3	88,0	0,2	0,7	10,7	67,5	8,9	3,7
04	8,9	85,1	0,2	0,9	10,6	63,5	9,9	6,0
05	10,6	79,3	0,1	0,7	9,6	59,4	9,5	10,1
06	10,8	75,2	0,3	0,7	9,5	55,6	9,1	14,0
07	12,0	69,1	0,1	0,6	9,4	52,9	6,1	18,9
08	12,6	67,9	0,1	0,6	8,6	50,3	8,3	19,5
09	15,8	9,0	0,0	0,0	0,2	0,1	8,7	75,2
10	7,7	88,5	0,4	0,7	9,9	68,4	9,1	3,8

(Continua)

Tabela 3 - Continuação

Nº da amostra	Argila (%)	Areia total (%)	Areia muito grossa (%)	Areia grossa (%)	Areia média (%)	Areia fina (%)	Areia muito fina (%)	Limo (%)
11	9,5	84,7	0,2	0,6	10,2	65,9	7,8	5,8
12	11,3	84,4	0,0	0,2	9,3	65,0	9,9	4,3
13	12,8	78,6	0,0	0,3	8,7	61,0	8,6	8,6
14	16,9	73,9	0,0	0,1	6,8	57,7	9,3	9,2
15	19,9	69,9	0,0	0,2	6,5	54,7	8,5	10,2
16	22,6	68,2	0,0	0,2	6,4	52,6	9,0	9,2
17	67,9	2,7	0,0	0,0	2,0	0,7	8,7	29,6
18	7,3	73,0	0,0	0,7	16,8	41,5	14,0	19,7
19	7,8	71,9	0,0	1,2	14,0	43,0	13,7	20,3
20	8,3	71,7	0,0	1,2	13,5	42,7	14,3	20,0
21	8,1	68,8	0,1	1,3	13,3	41,1	13,0	23,1
22	9,1	66,1	0,0	1,3	13,7	35,1	12,0	24,8
23	10,4	64,6	0,0	1,2	12,7	36,2	14,5	25,0
24	10,7	58,9	0,0	1,2	12,5	34,8	10,4	30,4
25	12,2	52,6	0,1	1,0	10,9	32,1	8,5	35,2
26	7,9	72,7	0,1	1,4	14,7	42,4	14,1	19,4
27	9,2	70,9	0,1	1,5	14,3	42,8	12,2	19,9
28	11,1	67,6	0,0	1,3	14,0	40,8	11,5	21,3
29	13,4	64,7	0,0	1,3	13,2	39,4	10,8	22,5
30	16,7	63,1	0,2	1,4	12,8	37,7	11,0	20,2
31	17,9	58,7	0,0	1,1	12,1	35,0	10,5	23,4
32	21,7	55,5	0,1	1,1	11,6	33,0	9,7	22,8

Tabela 4 - Características químicas das amostras de solos.

Nº da amostra	pH	Solúvel										Teor trocável em miliequivalentes/100 g de solo			%	
		H <sub>2</sub> O 1:2,5	KCl 1:2,5	P <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Al <sup>+3</sup>	H <sup>+</sup>	CTC	Soma de bases	V	Carbo- no	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> livre	
01	5,4	4,4	4,4	0,02	0,09	0,01	0,46	0,06	0,11	1,15	1,77	0,63	35,59	0,21	2,62	
02	5,9	4,7	4,7	0,10	0,09	0,01	0,48	1,15	0,08	1,04	2,77	1,73	62,45	0,24	2,87	
03	5,9	5,0	5,0	0,18	0,09	0,01	0,48	1,54	0,08	1,04	3,16	2,12	67,09	0,21	2,97	
04	6,1	5,2	5,2	0,19	0,10	0,01	0,64	3,04	0,06	1,01	4,80	3,79	78,96	0,30	4,05	
05	6,2	5,7	5,7	0,29	0,12	0,02	0,72	6,16	0,06	0,93	7,95	7,02	88,30	0,30	4,53	
06	6,4	6,0	6,0	0,45	0,11	0,03	0,78	11,78	0,06	0,62	13,32	12,70	95,35	0,27	4,56	
07	6,7	6,2	6,2	0,58	0,11	0,03	0,80	11,51	0,06	0,62	13,07	12,48	95,48	0,30	4,88	
08	7,0	6,4	6,4	0,69	0,11	0,04	0,83	14,29	0,06	0,35	15,62	15,27	97,76	0,27	4,90	
09	7,8	6,8	6,8	0,05	0,10	0,09	1,01	59,20	0,06	0,00	60,46	60,40	99,95	0,18	7,36	
10	5,4	4,3	4,3	0,03	0,09	0,01	0,38	0,21	0,18	1,25	1,94	0,69	35,56	0,27	2,57	
11	5,4	4,3	4,3	0,03	0,09	0,01	0,40	0,19	0,22	1,33	2,02	0,69	34,16	0,24	2,50	
12	5,3	5,4	5,4	0,03	0,09	0,01	0,48	0,16	0,31	1,18	1,92	0,74	38,54	0,24	2,44	
13	5,0	4,1	4,1	0,03	0,08	0,01	0,49	0,06	0,32	1,47	2,11	0,65	30,81	0,27	2,30	
14	4,9	4,0	4,0	0,02	0,08	0,01	0,49	0,03	0,43	1,60	2,21	0,61	27,60	0,27	2,09	
15	4,8	3,9	3,9	0,02	0,08	0,01	0,49	0,03	0,56	1,90	2,51	0,61	24,30	0,33	1,99	
16	4,8	3,9	3,9	0,02	0,08	0,01	0,48	0,06	0,69	2,08	2,71	0,63	23,24	0,30	1,98	

(Continua)

Tabela 4 - Continuação

Nº da amostra	pH	Teor trocável em miliequivalentes/100 g de solo										%		
		solúvel	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cá <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>	CTC	Soma de bases	V	Carbo no livre	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
17	4,5	3,7	0,01	0,07	0,02	0,40	0,13	2,51	4,90	5,52	0,62	11,23	0,42	0,10
18	4,9	4,1	0,01	0,09	0,01	2,05	0,51	0,29	2,56	5,22	2,63	50,38	0,81	1,92
19	5,4	4,2	0,09	0,09	0,01	1,89	1,12	0,27	2,51	5,62	3,11	55,34	0,72	2,10
20	5,5	4,4	0,13	0,09	0,01	1,90	1,82	0,24	2,46	6,28	3,82	60,83	0,66	2,15
21	5,6	4,7	0,16	0,09	0,02	2,05	3,39	0,11	2,16	7,71	5,55	71,98	0,75	2,20
22	5,9	5,0	0,36	0,09	0,03	1,98	6,40	0,06	1,84	10,34	8,50	82,21	0,69	2,79
23	6,2	5,5	0,43	0,10	0,05	1,92	9,41	0,06	1,62	13,10	11,48	87,63	0,66	3,70
24	6,5	5,7	0,59	0,09	0,04	1,87	12,10	0,06	1,54	15,64	14,10	90,15	0,69	4,53
25	6,7	5,9	0,59	0,10	0,05	1,84	15,01	0,06	1,14	18,14	17,00	93,71	0,63	5,10
26	4,9	4,1	0,02	0,09	0,01	1,79	0,59	0,37	2,69	5,17	2,48	47,97	0,72	1,90
27	4,9	4,1	0,02	0,08	0,01	1,76	0,66	0,40	2,66	5,17	2,58	49,90	0,66	1,88
28	4,8	4,1	0,02	0,09	0,01	2,02	0,38	0,35	2,64	5,14	2,50	48,64	0,81	1,73
29	4,7	4,0	0,02	0,10	0,01	1,90	0,43	0,43	2,82	5,26	2,45	46,58	0,75	0,99
30	4,6	3,9	0,02	0,09	0,02	1,87	0,40	0,54	2,91	5,29	2,38	44,99	0,75	0,99
31	4,6	3,9	0,01	0,08	0,01	1,78	0,42	0,61	3,01	5,30	2,31	43,58	0,69	0,98
32	4,6	3,9	0,01	0,08	0,01	1,69	0,37	0,74	3,15	5,31	2,15	40,48	0,69	0,42

Determinou-se o teor de fósforo total dos solos Paredão Vermelho e Quebra Dente, e dos minérios de jazida vermiculítico e caulínítico. Os valores obtidos estão contidos na Tabela 5.

Tabela 5 - Teor de fósforo total.

Nº da amostra	Amostra	Fósforo Total (me $PO_4^{3-}$ / 100 g)
01	Solo Paredão Vermelho	0,15
09	Minério Vermiculítico	1,86
17	Minério Caulínítico	0,08
18	Solo Quebra Dente	0,18

3.2.1. Métodos analíticos utilizados nas determinações das características físicas e químicas das amostras

#### 3.2.1.1. Análise granulométrica

Na determinação das classes de separados do solo foi utilizado o método da pipeta (KILMER e ALEXANDER, 1949), empregando-se como dispersante uma solução de hexametáfosfato de sódio a 5 %.

### 3.2.1.2. Análise química de fertilidade das amostras

As determinações para pH, C,  $PO_4^{=}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Al^{3+}$  e  $H^+$  foram feitas segundo CATANI e JACINTHO (1974).

### 3.2.1.3. Determinação dos óxidos de ferro livre

As percentagens dos óxidos de ferro livre no solo foram obtidas pelo método preconizado por MEHRA e JACKSON (1960), utilizando-se citrato de sódio como complexante, bicarbonato de sódio como tampão e ditionito de sódio como agente redutor. A cor foi desenvolvida com tiocianato de potássio e a leitura feita em um colorímetro fotoelétrico usando filtro nº 54 a um comprimento de onda de 490 mμ.

### 3.2.1.4. Determinação do fósforo total

O fósforo total das amostras foi avaliado empregando-se uma solução extratora de ácido perclórico a 60 %, após se destruir a matéria orgânica com  $HNO_3$  e  $HCl$ . As leituras foram feitas em um colorímetro uma vez desenvolvida a cor do ácido molibdovanadofosfórico, segundo o método de KITSON e MELLONS (1944).

### 3.3. Análise mineralógica da fração argila

Na determinação mineralógica das argilas silicatadas das amostras de solo e dos minérios das jazidas, procedeu-se conforme os métodos descritos por JACKSON (1956).

Utilizou-se 30 g de TFSA da amostra, as quais foram submetidas a diferentes tratamentos até a obtenção das argilas cristalinas, em condição de serem analisadas por difratometria de raios-X.

Os tratamentos constaram da remoção dos sais solúveis e cátions bivalentes trocáveis com uma solução tampão de acetato de sódio 1 N pH 5. A matéria orgânica e os óxidos de manganês livres foram removidos com peróxido de hidrogênio a 30 % e para a remoção dos óxidos de ferro livres empregou-se ditonito, citrato e bicarbonato de sódio que agem como redutor, quelante e tampão, respectivamente.

Para a dispersão e fracionamento das amostras, separou-se as partículas maiores de 50  $\mu$  (fração areia total) com um tamis de 0,05 mm de malha, utilizando como dispersante uma solução de carbonato de sódio pH 9,5. Deixou-se sedimentar o silte de acordo com a Lei de Stokes (TEIXEIRA MENDES, 1972), para depois sifonar a fração argila.

A fração argila obtida da amostra, foi saturada com potássio ou com magnésio para a análise qualitativa. Procedeu-se a sucessivas lavagens com água, etanol e acetona até a eliminação total do cloreto. Posteriormente uma certa porção de argila saturada transferiu-se para lâminas de vidro. No caso das amostras saturadas com potássio, foram aquecidas a 350<sup>0</sup>C e 550<sup>0</sup>C durante duas horas. As amostras saturadas com magnésio foram glicoladas (glicerol a 10 % em solução alcoólica).

As lâminas saturadas com potássio a temperatura ambiente e as aquecidas (350<sup>0</sup> e 550<sup>0</sup>C), bem como as saturadas com magnésio (glicoladas), foram irradiadas no aparelho de raio-X com tubo de cobalto no intervalo de 2<sup>0</sup>-32<sup>0</sup> 2θ.

### 3.3.1. Reconhecimento dos minerais de argila

Uma vez obtidos no aparelho de raio-X os difratogramas das amostras, a temperaturas ambiente, aquecidas e glicoladas, foi feita a identificação dos minerais componentes da fração argila mediante a determinação dos espaços interplanares (distância basal). Na Tabela 6 ilustram-se os valores obtidos para alguns minerais de argila submetidos a diversos tratamentos de acordo às especificações de Lucas et alii (NEVES, 1968).



Tabela 6 - Alguns minerais de argila e seus espaçamentos basais respectivos.

Minerais	Espaçamentos basais				
	Natural (25°C)	Saturação com K		Saturação com Mg glicolada	Outros es paçamentos Sat. com K
		Aquecido			
		350°C	550°C		
Caulinita	7,2 Å	7,2 Å	-	7,2 Å	3,5 Å
Ilita	10 Å	10 Å	10 Å	10 Å	5,0-3,3 Å
Montmori- lonita	12-14 Å	10 Å	10 Å	17 Å	5,1-3,05 Å
Vermiculita	12-14 Å	10 Å	10 Å	14 Å	5,0-3,2 Å

Nas Figuras 1, 2, 3 e 4 apresentam-se os difratogramas das amostras de argila dos solos após ter sido submetidas aos diversos tratamentos e irradiações com raio-X.

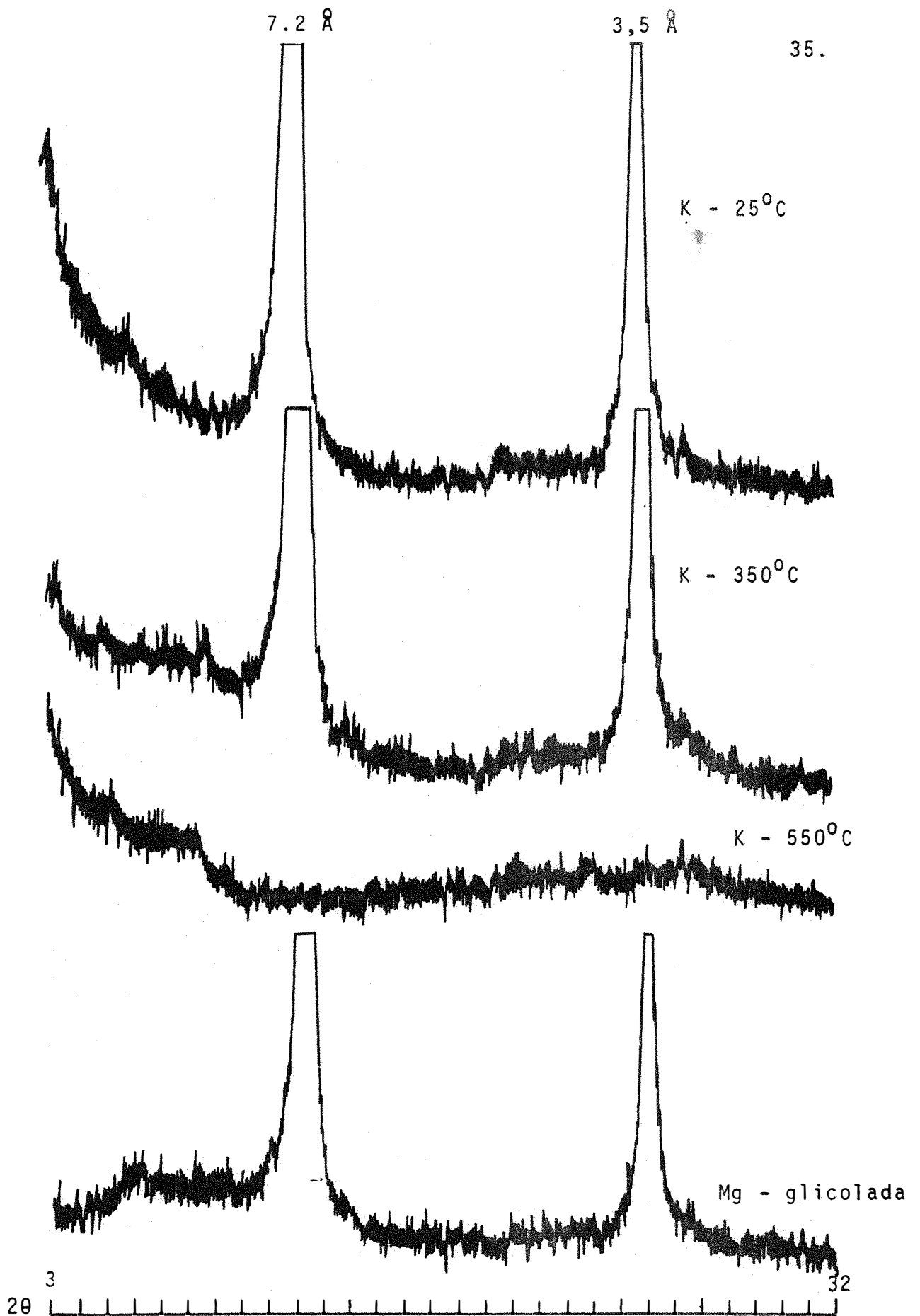


Figura 1 - Difratoogramas de raio-X da fração argila da amostra 01 (horizonte Ap do solo Paredão Vermelho).

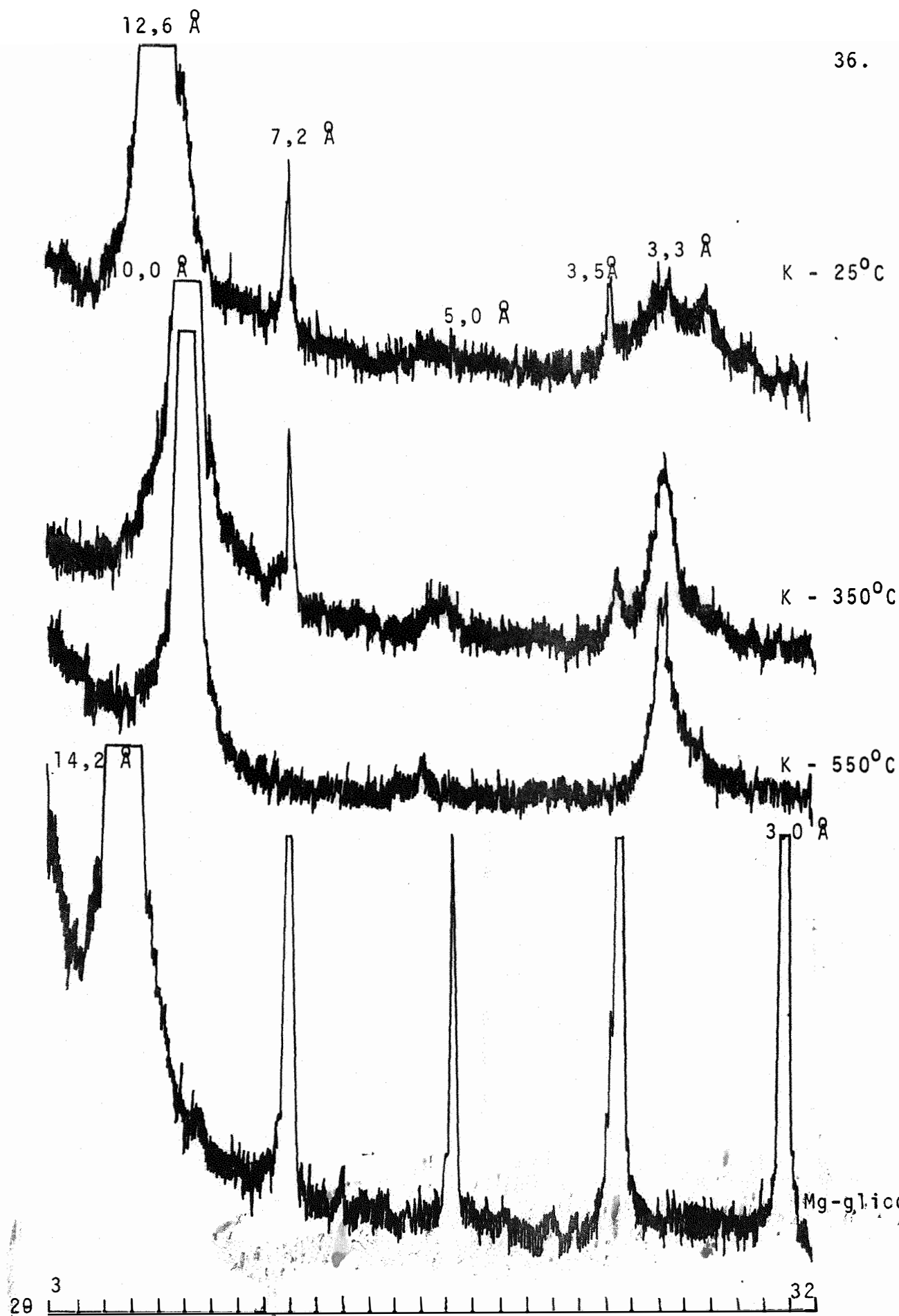


Figura 2 - Difratoigramas de raio-X da fração argila da amostra 09 (minério vermiculítico).

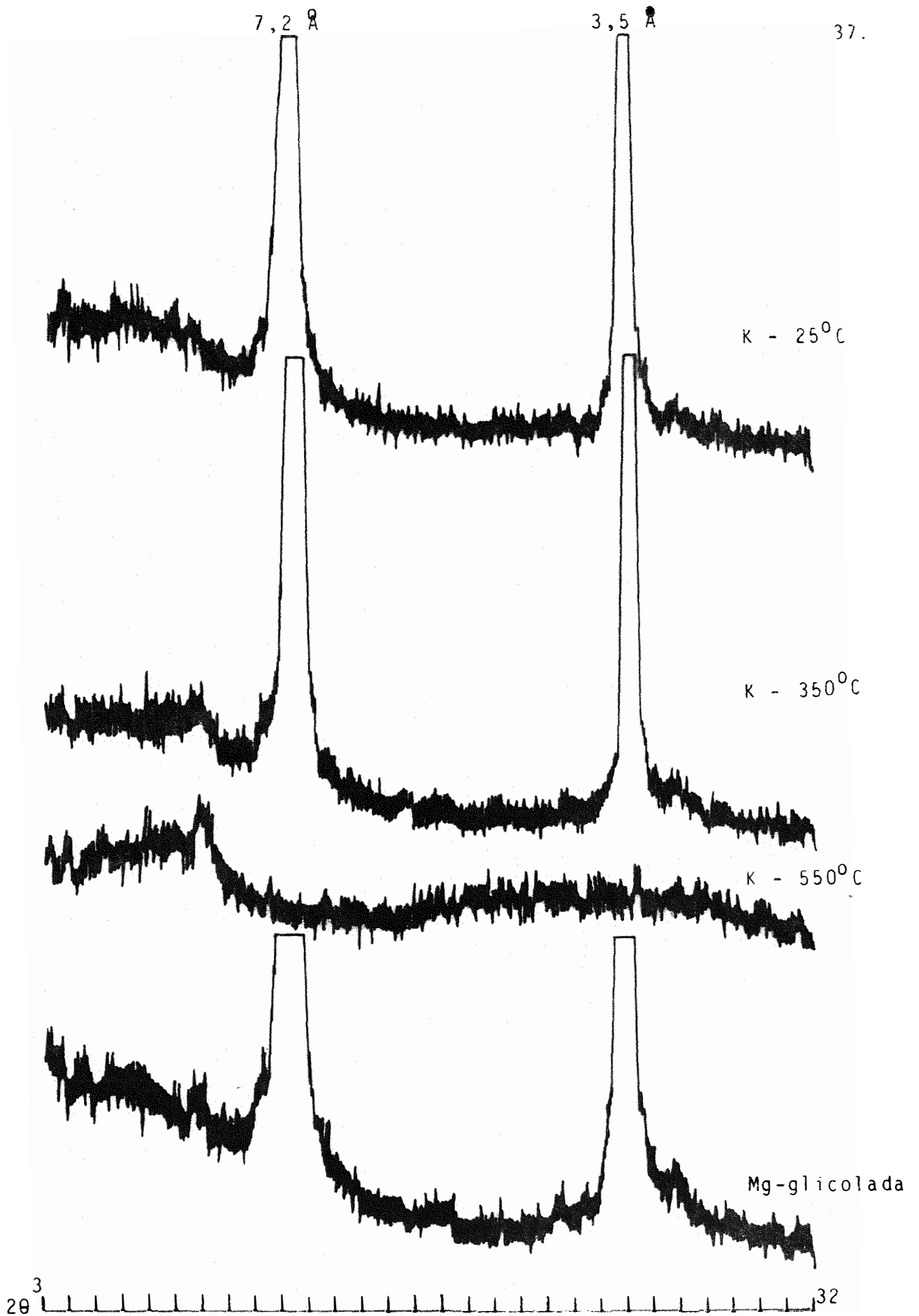


Figura 3 - Difratogramas de raio-X da fração argila da amostra 17 (minério caulinítico).

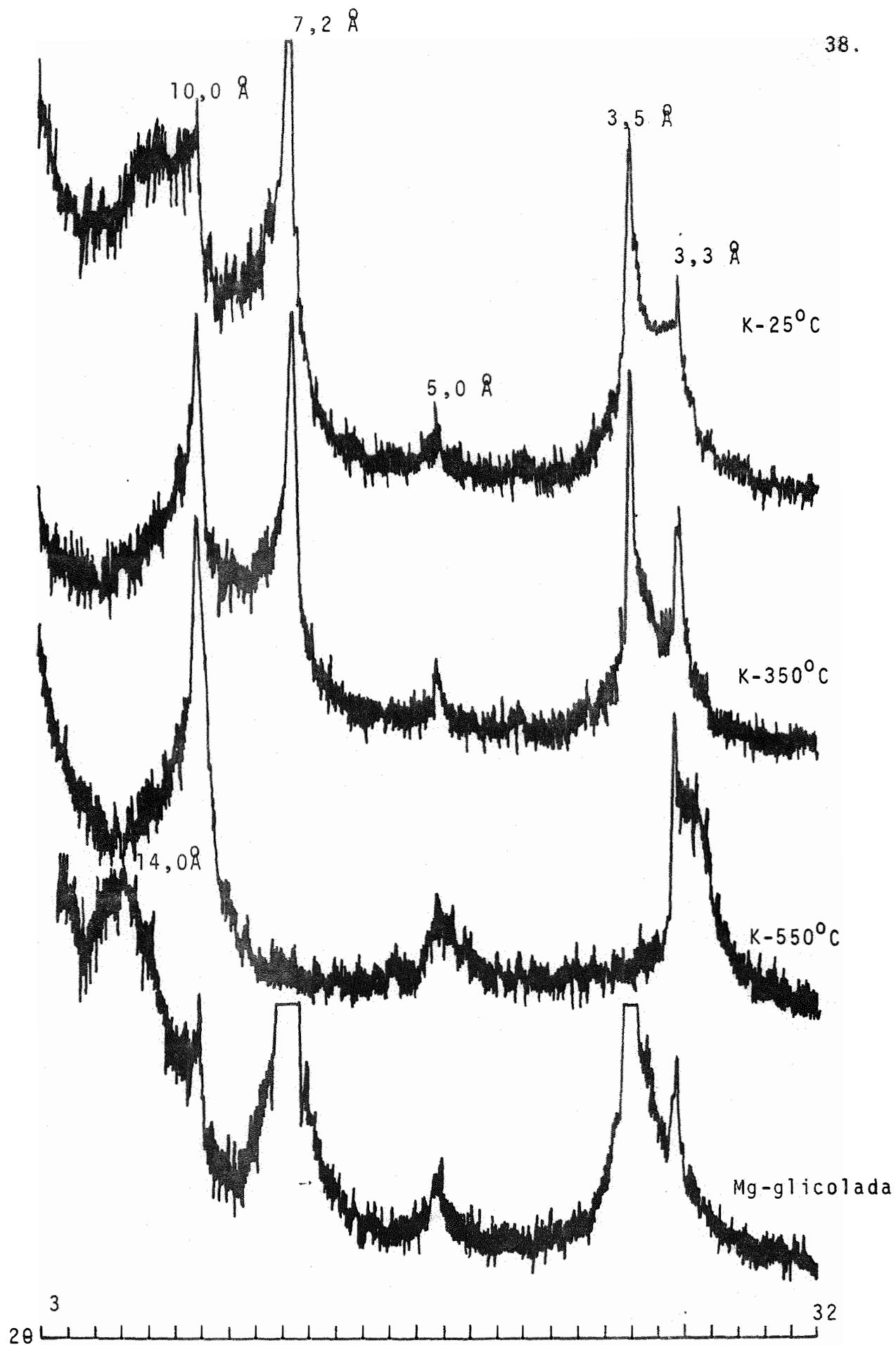


Figura 4 - Difratoigramas de raio-X da fração argila da amostra 18 (horizonte Ap do solo Quebra Dente).

Os resultados obtidos da mineralogia da fração argila das amostras, baseados na identificação dos respectivos difratogramas são dados na Tabela 7.

Tabela 7 - Análise mineralógica da fração argila das amostras.

Nº da amostra	Amostra	Minerais de argila contidos (x)		
		Caulinita	Vermiculita	Ilita
01	Solo Paredão Vermelho	X		
09	Min.Vermiculítico	X	X	X
17	Min.Caulinítico	X		
18	Solo Quebra Dente	X	X	X

#### 3.4. Determinação da capacidade de fixação de fósforo pelas amostras

Foram transferidas 10 g de cada amostra de terra para frascos de Erlenmeyer de 150 ml de capacidade e adicionou-se 4 ml de uma solução 125 e 250 ppm de fósforo na forma de fosfato monocálcico, resultando nas concentrações finais de 50 e 100 ppm de P no solo. Foi prestada atenção especial à distribuição homogênea das soluções às terras, procurando umedecê-

las por igual. Para cada tratamento foram feitas quatro repetições e estabelecida uma testemunha, a qual somente foi umedecida com água destilada.

Depois de tampadas com papel de filtro, cobertos com papel de alumínio para evitar evaporação e incubadas por períodos de 10 e 20 dias, foram adicionadas às amostras 100 ml de solução extratora ( $H_2SO_4$  0,05 N) e agitadas 15 minutos em agitador horizontal circular, conforme o método do IAC (CATANI e JACINTHO, 1974). Pipetaram-se alíquotas para a dosagem dos teores de fósforo pelo método do fosfo-molibdato de amônio, usando como redutor o ácido ascórbico. Como as concentrações em fósforo das amostras eram muito diferentes, as alíquotas variaram entre 1 e 5 ml de extrato.

#### Cálculo da porcentagem de fósforo fixado

A porcentagem de fixação do fósforo foi calculada mediante a seguinte fórmula:

$$\% P \text{ fixado} = 100 - \frac{(A-B)}{C} \times 100$$

sendo:

A = fósforo em ppm obtido após incubação

B = fósforo em ppm originário do solo

C = fósforo em ppm adicionado ao solo.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.1. Efeito na fixação de fósforo causado por doses crescentes de minério vermiculítico nas amostras de terra dos solos Paredão Vermelho e Quebra Dente

As médias das quantidades de fósforo fixado pelas amostras com teores variáveis de minério vermiculítico, expressas em ppm e suas respectivas porcentagens, bem como os valores das diferenças mínimas significativas do teste de Tukey, estão contidas nas Tabelas 8 e 9.

Os resultados apresentados nas Tabelas 8 e 9, mostram um acréscimo da capacidade de fixação de fósforo pelas amostras dos dois solos quando o teor do minério aumentou. Observa-se que a quantidade de fósforo fixada cresceu em valores absolutos (ppm de P) e em valores relativos (% de P fixado).



Tabela 8 - Resultados do ensaio de fixação de fósforo obtidos da incubação do solo Pare-dão Vermelho e quantidades variáveis de minério vermiculítico com dois níveis de fósforo aos 10 e 20 dias.

Amostra nº (Tratamento)	Tempo de incubação = 10 dias				Tempo de incubação = 20 dias			
	P adicionado = 50 ppm		P adicionado=100 ppm		P adicionado = 50 ppm		P adicionado=100 ppm	
	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	% P fixado
01	17,05	34,10	21,43	21,43	20,50	41,00	23,30	23,30
02	19,16	38,33	23,70	23,70	21,91	43,83	25,37	25,37
03	20,75	41,50	25,17	25,17	23,10	46,20	27,13	27,13
04	21,63	43,27	36,50	36,50	24,10	48,20	38,03	38,03
05	26,60	53,20	37,20	37,20	28,83	57,67	40,87	40,87
06	31,01	62,03	41,30	41,30	33,25	66,50	46,07	46,07
07	31,80	63,60	44,17	44,17	34,05	68,10	50,77	50,77
08	33,81	67,63	60,43	60,43	35,28	70,57	63,27	63,27
09	41,05	82,10	68,97	68,97	42,26	84,53	70,20	70,20

D.M.S. Tukey (para a % de P fixado) a

Tratamentos	dentro do tempo e da dose de P	=	0,9808	5 %	1 %
Tempo	dentro do tratamento e da dose de P	=	0,6109		
Dose de P	dentro do tratamento e do tempo	=	0,6109		

C.V. = 1,7681

Tabela 9 - Resultados do ensaio de fixação de fósforo obtidos da incubação do solo Quebra Dente e quantidades variáveis de minério vermiculítico com dois níveis de fósforo aos 10 e 20 dias.

Amostra nº (Tratamento)	Tempo de incubação = 10 dias			Tempo de incubação = 20 dias								
	P adicionado = 50 ppm	% P fixado	ppm P fixado	P adicionado = 100 ppm	% P fixado	ppm P fixado	P adicionado = 50 ppm	% P fixado	ppm P fixado	P adicionado = 100 ppm	% P fixado	ppm P fixado
18	28,30	56,60	44,50	44,50	44,50	29,00	58,00	46,93	46,93	46,93	46,93	46,93
19	28,81	57,63	44,87	44,87	44,87	29,63	59,27	50,23	50,23	50,23	50,23	50,23
20	29,71	59,43	46,10	46,10	46,10	30,66	61,33	53,77	53,77	53,77	53,77	53,77
21	31,20	62,40	48,30	48,30	48,30	31,78	63,57	55,40	55,40	55,40	55,40	55,40
22	33,15	66,30	51,93	51,93	51,93	33,28	66,57	56,33	56,33	56,33	56,33	56,33
23	35,23	70,47	56,97	56,97	56,97	35,73	71,47	60,13	60,13	60,13	60,13	60,13
24	36,85	73,70	59,13	59,13	59,13	37,85	75,70	61,57	61,57	61,57	61,57	61,57
25	37,95	75,90	62,23	62,23	62,23	38,91	77,83	63,90	63,90	63,90	63,90	63,90
09	41,05	82,10	68,97	68,97	68,97	42,26	84,53	70,20	70,20	70,20	70,20	70,20

D.M.S. Tukey (para a % de P fixado) a

Tratamentos dentro do tempo e da dose de P	=	0,8582	5 %	1,0090	1 %
Tempo dentro do tratamento e da dose de P	=	0,5346		0,7095	
Dose de P dentro do tratamento e do tempo	=	0,5346		0,7095	

C.V. = 0,8308

A análise de variância dos tratamentos, apresentada na Tabela 10, revelou um efeito significativo da argila adicionada, do tempo de reação e da dose de fosfato sobre a porcentagem de fósforo fixado. Devido ao fato das interações ter sido significativas, efetuou-se o desdobramento das mesmas, incluindo-se as diferenças mínimas significativas fornecidas pelo teste de Tukey.

Tabela 10 - Análise de variância para a porcentagem de P fixado pelas amostras com doses crescentes de minério vermiculítico.

Causas de Variação	G.L.	Paredão Vermelho		Quebra Dente	
		Q.M.	F	Q.M.	F
Tempo (T)	1	373,71	2661,31**	200,09	1860,59**
Dose de P (P)	1	6007,69	42782,23**	4089,76	38029,91**
Dose de argila (A)	8	2982,06	21235,94**	858,73	7985,25**
T x P	1	18,01	128,22**	38,64	359,27**
T x A	8	3,52	25,04**	3,58	33,28**
P x A	8	59,47	423,52**	5,78	53,75**
T x P x A	8	3,90	27,80**	4,98	46,34**
Resíduo	72	0,1404		0,1075	
Total	107				

\* - significativo a 5 %

\*\* - significativo a 1 %

Dos dados das Tabelas 8 e 9, pode-se inferir que a argila vermiculita teve um efeito nivelador nas quantidades de fosfato fixado quando as amostras apresentaram maiores teores de minério, aproximando-se das porcentagens fixadas pelo minério puro. As amostras que receberam as menores doses mostraram uma fixação maior para o solo Quebra Dente, quando comparadas com o solo Paredão Vermelho. Provavelmente a explicação está nas diferenças das características físicas, químicas e mineralógicas.

As ilustrações gráficas dos tratamentos com os solos Paredão Vermelho e Quebra Dente são mostradas pelas Figuras 5 e 6, onde as porcentagens de fósforo fixado em função do teor de minério vermiculítico adicionado estão representadas pelas curvas de maior significância, sendo as equações de regressão de terceiro grau com altos valores para  $R^2$ .

As curvas apresentadas (Figuras 5 e 6), mostram um comportamento semelhante no mesmo solo quando submetidos aos diferentes tratamentos. Verifica-se que a fixação quase estabilizou nas amostras com as doses maiores de vermiculita. Confrontando as Figuras, observa-se que a inclinação das curvas dos tratamentos de vermiculita com o solo Paredão Vermelho, revela um efeito maior da argila adicionada, mostrando uma variação maior das porcentagens de fósforo fixado entre as doses menores e maiores, quando comparados aos tratamentos da argila com o solo Quebra Dente.

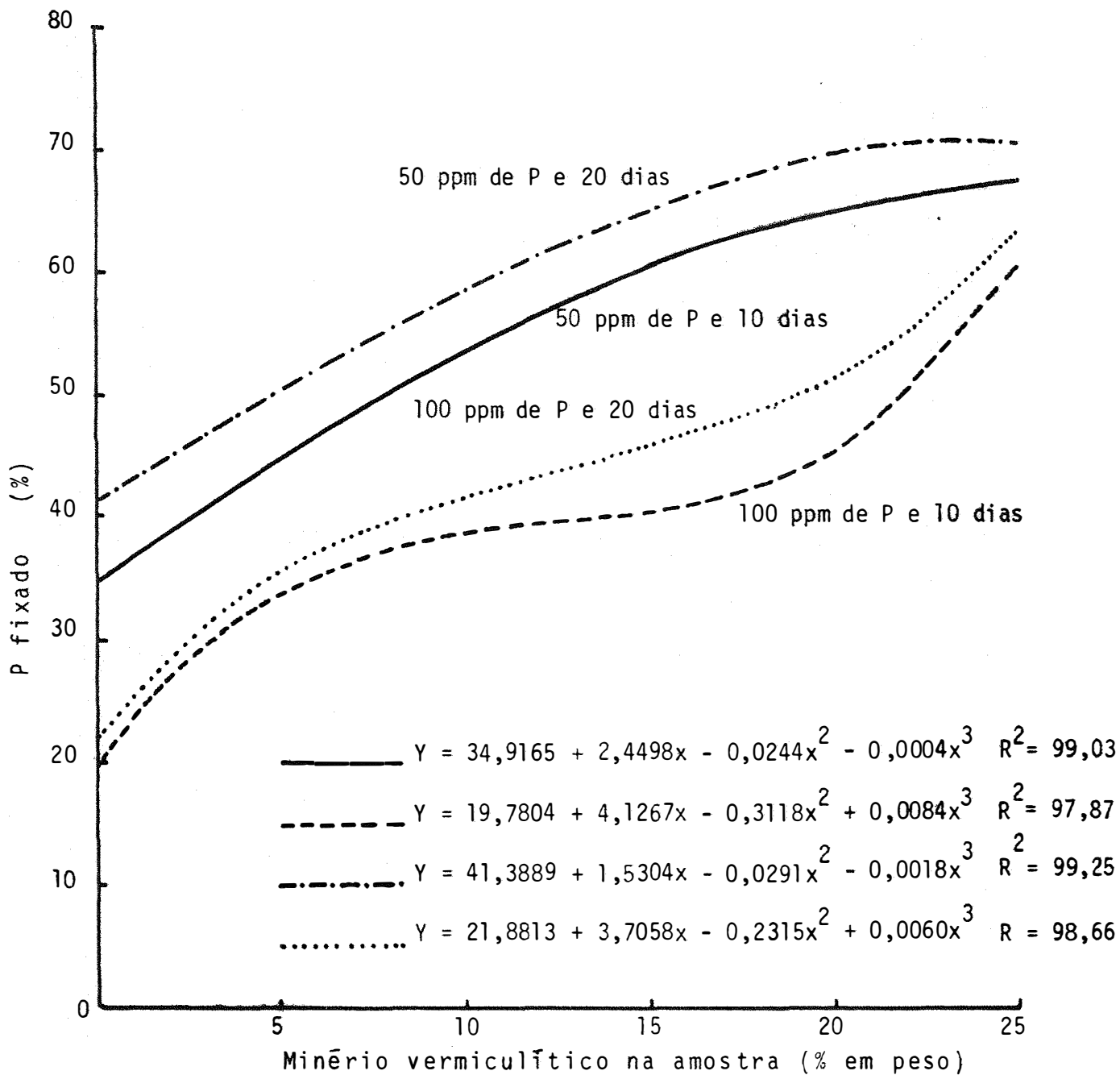


Figura 5 - Curvas de fixação de P para o solo Paredão Vermelho com doses variáveis de minério vermiculítico.

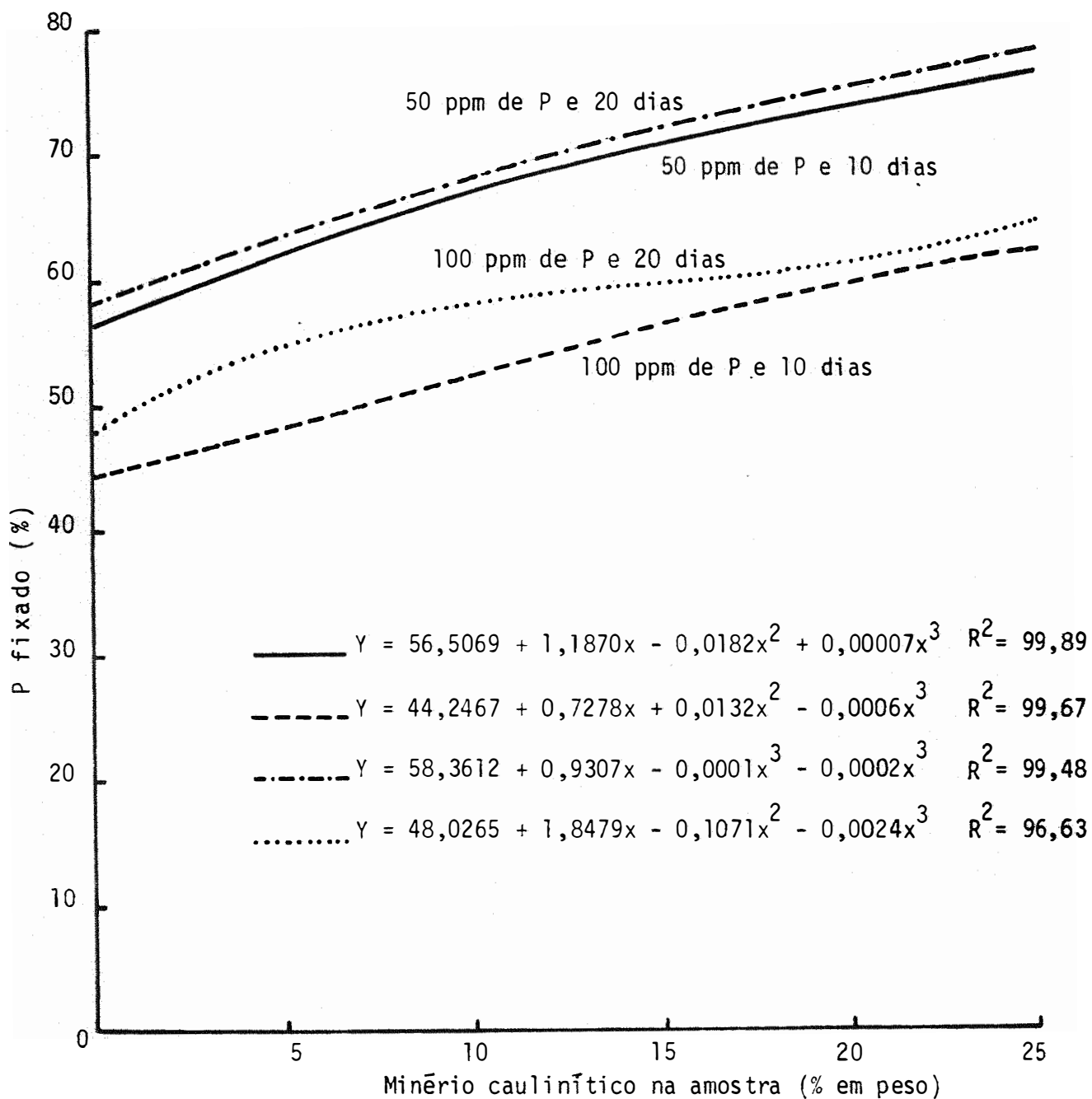


Figura 6 - Curvas de fixação de P para o solo Quebra Dente com doses variáveis de minério vermiculítico.

Das equações de regressão, obteve-se, para os tratamentos com o solo Paredão Vermelho na dose de 50 ppm de P e 10 dias de incubação, uma máxima fixação de fósforo de 67,46 % correspondente a 26,85 % de minério vermiculítico na amostra. Para o solo Quebra Dente a máxima porcentagem de fósforo fixado, com o mesmo tratamento, foi de 79,78 %, obtida para um teor de 44,85 % do minério na amostra.

Admite-se que a fixação de fósforo está relacionada com várias características dos solos. Consequentemente , pretende-se discutir o fenômeno da fixação tomando como base o teor e a natureza das argilas adicionadas, mas sempre ligando os fatores: pH, areia total, ferro livre, alumínio, cálcio , magnésio, capacidade de troca catiônica e porcentagem da saturação de base das amostras, que podem ou não, agir simultaneamente.

Pela observação das Tabelas 3 e 4, que apresentam as características físico-químicas das amostras, nota-se um efeito de diluição ou de concentração nas características do solo original, provocadas como resultado do aumento do teor de argila adicionada. Tendo-se que o efeito de um fator possa ser mascarado e sua influência no ensaio apareça diferente daquela que teria quando isoladamente. Infere-se, que o aumento de pH nas amostras com doses crescentes de vermiculita é consequência da adição do minério, o qual apresenta um pH alcalino

(7,8), associado a elevados teores de Mg, que incide no aumento da capacidade de troca catiônica e da porcentagem de saturação de bases das amostras. O mesmo acontecendo para a porcentagem de óxido de ferro livre, sendo que a adição induziu diluições nos percentuais de areia total e de alumínio trocável.

#### 4.1.1. Influência do teor e da natureza da argila

A influência positiva do teor e da natureza da argila na fixação de fosfato, encontrada neste ensaio para a argila vermiculita, com correlações positivas e altamente significativas, tem sido mostrada por um extenso número de trabalhos.

HALL e BAKER (1971), ressaltam a importância da natureza das argilas silicatadas na fixação de fosfato. COLE e JACKSON (1950), evidenciam que entre os argilo-minerais, o grupo da vermiculita parece apresentar maior poder de fixação. Correlações positivas tem sido encontradas entre o conteúdo de argila e o fósforo fixado em um grupo de oxissóis e ultissóis do Sul do Brasil (SYERS et alii, 1971) e com nove oxissóis do Brasil Central (LEAL e VELLOSO, 1973).

Entre solos de mineralogia similar, a fixação de fósforo aumenta, com um acréscimo do conteúdo de argila. Não obstante, existem discrepâncias entre os autores para explicar



o fenômeno da fixação pela argila. COLLEMAN (1944), estudando os mecanismos envolvidos no processo de fixação, aponta que os íons oxidrilas da rede cristalina de argilas silicatadas da caulinita e da montmorilonita pouco contribuem à fixação de fosfato e que esta se deve a troca aniônica entre os íons fosfatos e as oxidrilas do capeamento de hidróxidos livres de ferro e alumínio dificilmente removíveis das argilas. Estas afirmações foram enfatizadas por ELLIS e TROUG (1955), ao verificarem que a montmorilonita desprovida de capeamento de hidróxidos de ferro e de alumínio é praticamente incapaz de fixar fósforo. O oposto é afirmado por Milar (1955), citado por CAVALCANTI (1974), que considera que argilo-minerais que possuem OH são capazes de reter íons fosfatos, adianta que tal processo ocorre na superfície desses minerais sem excluir a possibilidade de tais penetrarem entre as unidades básicas.

#### 4.1.2. Influência do pH

No que tange à reação do solo, as correlações positivas e altamente significativas encontradas entre o pH e as porcentagens de fósforo fixado pelas amostras podem ser consideradas com base na dependência que existe entre pH e a disponibilidade do Fe, Al, Ca e Mg no solo. Bradfield et alii (1935), citado por RODRIGUEZ (1980), propuseram a seguinte explicação para os mecanismos envolvidos na fixação de P confor

me ao pH do solo: a) na faixa de pH entre 2,0 e 5,0 a fixação é devida principalmente à precipitação de fósforo por íons de ferro e de alumínio que resultam na solução do solo após gradual dissolução dos óxidos destes elementos; b) na faixa de pH 4,5 a 7,5 os fosfatos são fixados na superfície das partículas de argila (sesquióxidos hidratados e argilas silicatadas); c) na faixa de pH 6,0 a 10,0 os fosfatos são precipitados por cátions divalentes presentes na solução do solo.

#### 4.1.3. Influência do ferro e alumínio trocáveis e dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio

Na Tabela 4, observa-se que o pH dos tratamentos com doses variáveis de vermiculita não acusa valores menores de 5,0, mas apresentando um crescente aumento dos valores até atingir pH alcalino próximo a 8,0, o qual impossibilita considerar um efeito importante dos íons de Fe e Al, insolúveis nessa faixa de pH, na formação de fosfatos precipitados. Ainda, pode-se verificar uma elevação no teor de óxidos de ferro livre ao se adicionar o minério vermiculítico, que segundo o exposto, dentro da faixa de pH das amostras, seriam capazes de fixar íons fosfatos. O comportamento desses óxidos na fixação de fósforo, depende de sua mineralogia, a qual não foi determinada neste trabalho. Arlidge (1958) citado por VELAYUTHAM (1980) deu a seguinte ordem decrescente à capacidade dos óxidos de

ferro para reagir com fosfato, determinada com raio-X: gel de óxido fêrrico > lepidocrocita > goetita e hematita.

Inúmeros pesquisadores, KITTRICK e JACKSON (1955), BACHE (1964), HSU (1964), tem salientado a relevante participação dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio na fixação de fósforo.

HSU (1965), conclui, que em solos ligeiramente ácidos a reatividade desses hidróxidos e óxidos pode ultrapassar em muito, as atividades dos íons de alumínio e de ferro em solução liberados dos minerais do solo a pH menores de 5 e provocar o processo de sorção do íon fosfato. Considera ele, a adsorção de fosfato por hidróxidos de alumínio ou de ferro, como um caso especial de precipitação. O cátion metálico permanece como constituinte na fase original e reage com os íons fosfatos por resíduos de forças nas superfícies das partículas.

#### 4.1.4. Influência do cálcio e magnésio trocáveis

No caso do Ca e Mg, verifica-se nos dados da Tabela 4, que houve um aumento na concentração de Mg nos tratamentos com vermiculita até atingir teores próximos a 15 e mg/100 g nas amostras. Similar aumento crescente acontece para o cálcio no solo Paredão Vermelho, que chega a atingir teo-

res de 0,83 e.mg/100 g, mas para o solo Quebra Dente, por efeito de diluição observa-se um decréscimo na concentração.

O efeito dos cátions divalentes na fixação de fosfatos tem sido destacado por muitos pesquisadores devido a esses elementos formarem compostos de solubilidade variável com o fósforo.

PISSARIDES et alii (1963), verificaram que a saturação das argilas com cátions divalentes aumentou a adsorção de fósforo quando comparada com a de cátions monovalentes. No ensaio, encontrou-se correlações positivas e altamente significativas, entre os teores de magnésio e cálcio e a porcentagem de fósforo fixado pelos solos. Somente não foi encontrada correlação significativa entre o teor de cálcio do solo Quebra Dente e sua porcentagem de fósforo fixado.

Ao se comparar, os resultados da análise química das amostras com a porcentagem de fósforo fixado pelos solos, pode-se considerar que possivelmente a fixação do fósforo foi causada devido à precipitação do íon fosfato pelo cálcio e pelo magnésio, com teores relativamente altos, principalmente o magnésio, numa faixa do pH favorável à precipitação do íon fosfato por eles.

De acordo com CHANG e JACKSON (1957), nos solos alcalinos e calcários, embora os compostos de ferro e alumínio sejam também responsáveis por alguma retenção de fósforo, este fenômeno é atribuído principalmente à precipitação do fósforo pelos compostos de cálcio.

LINDSAY et alii (1962), apontam que o fosfato aplicado em solos com alto teor de  $\text{Ca}^{++}$  e em solos alcalinos precipita-se usualmente como fosfato bicálcico bihidratado ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e/ou fosfato octocálcico ( $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

Segundo RACZ e SOPER (1967), o magnésio também reage com o fosfato adicionado aos solos, formando fosfato bímagnésico trihidratado ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e/ou fosfato bímagnésico, que por dissolução forma o fosfato trimagnésico menos solúvel em água.

KUO e MIKKELSEN (1979) encontraram que a existência de  $\text{Mg}^{++}$  na solução do solo tem efeito importante na fixação de fósforo devido à precipitação de fosfato octomagnésico ( $\text{Mg}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ ) e/ou fosfato trimagnésico ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ), os quais são estáveis em solos com elevado pH e altos teores de Mg. Concluíram os autores, que a relação molar P/Mg quando igual ou menor que 2:1, tem um maior efeito na fixação.

#### 4.1.5. Influência da capacidade de troca de cátions e da porcentagem de saturação de bases

O efeito da capacidade de troca de cátions (CTC) e da porcentagem de saturação de bases (V %) sobre a porcentagem do fósforo fixado pelos solos, revelando correlações positivas altamente significativas, pode ser explicado sobre o fato desses fatores serem dependentes nos tratamentos, do aumento em teor de argila vermiculita adicionada, contendo altos teores de cátions divalentes trocáveis.

#### 4.1.6. Influência do teor de areia

O teor de areia total influenciou significativamente a capacidade de fixação do fósforo pelas amostras, apresentando correlações negativas. Este resultado é consequência da adição da vermiculita, ao se diluir o elevado conteúdo inicial de areia dos solos e aumentar o teor de argila, segundo o apresentado na granulometria das amostras na Tabela 3. O efeito mais ativo da fração fina do solo sobre a fração grossa, tem sido mostrado por muitos pesquisadores. SÃ Jr. et alii (1968), determinaram a adsorção máxima de fósforo em 17 solos de Pernambuco, concluindo que os solos de textura arenosa apresentaram menor adsorção que aqueles de textura argilosa.

4.2. Efeito na fixação de fósforo causado por doses crescentes de minério caulinitico nas amostras de terra dos solos Paredão Vermelho e Quebra Dente

As médias das quantidades de fósforo fixado pelas amostras com teores variáveis de minério caulinitico, expressas em ppm e suas respectivas porcentagens, bem como os valores das diferenças mínimas significativas do teste de Tukey, estão contidas nas Tabelas 11 e 12.

Os resultados apresentados na Tabela 11, revelam um acréscimo da capacidade de fixação de fósforo pelas amostras do solo Paredão Vermelho quando o teor do minério aumentou. Observou-se que a quantidade de fósforo fixado, aumentou tanto em valores absolutos (ppm de P) quanto em valores relativos (% de P fixado). Na Tabela 12, observa-se um efeito oposto nas amostras do solo Quebra Dente, onde houve um decréscimo na quantidade de fósforo fixado, tanto em valores absolutos (ppm de P fixado) quanto em valores relativos (% de P fixado).

A análise de variância, apresentada na Tabela 13, revelou um efeito significativo do teor de minério adicionado, do tempo de reação e da dose de fosfato sobre a porcentagem de fósforo fixado. Devido ao fato das interações ter sido significativas, efetuou-se o desdobramento das mesmas, indicando-se as diferenças mínimas significativas fornecidas pelo teste de Tukey.

Tabela 11 - Resultados do ensaio de fixação de fósforo obtidos da incubação do solo Pare-  
dão Vermelho e quantidades variáveis de minério caulinitico com dois níveis  
de fósforo aos 10 e 20 dias.

Amostra nº (Trata- mento)	Tempo de incubação = 10 dias				Tempo de incubação = 20 dias			
	P adicionado = 50 ppm		P adicionado=100 ppm		P adicionado = 50 ppm		P adicionado=100 ppm	
	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	% P fixado
01	17,05	34,10	21,43	21,43	20,50	41,00	23,30	23,30
10	17,98	35,97	22,27	22,27	20,70	41,40	23,83	23,83
11	19,23	38,47	22,60	22,60	21,25	42,50	24,67	24,67
12	19,58	39,17	23,30	23,30	21,43	42,87	25,23	25,23
13	20,31	40,63	23,70	23,70	21,46	42,93	25,80	25,80
14	20,85	41,70	23,90	23,90	21,86	43,73	26,13	26,13
15	21,58	43,17	23,90	23,90	22,63	45,27	26,50	26,50
16	21,93	43,87	24,30	24,30	23,23	46,47	27,30	27,30
17	23,06	46,13	25,13	25,13	25,16	50,33	28,77	28,77

D.M.S. Tukey (para a % de P fixado) a

Tratamentos	dentro do tempo e da dose de P	=	1,0850	5 %	1 %
Tempo	dentro do tratamento e da dose de P	=	0,6758		1,2755
Dose de P	dentro do tratamento e do tempo	=	0,6758		0,8969

C.V. = 1,2415



Tabela 12 - Resultados do ensaio de fixação de fósforo obtidos da incubação do solo Quebra Dente e quantidades variáveis de minério caulinitico com dois níveis de fósforo aos 10 e 20 dias.

Amostra nº (Tratamento)	Tempo de incubação = 10 dias			Tempo de incubação = 20 dias				
	P adicionado = 50 ppm		P adicionado=100 ppm	P adicionado = 50 ppm		P adicionado=100 ppm		
	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado	ppm P fixado	% P fixado	ppm P fixado		
18	28,30	56,60	44,50	44,50	29,00	58,00	46,92	46,93
26	28,05	56,10	44,03	44,03	28,61	57,23	46,13	46,13
27	27,25	54,50	43,83	43,83	28,21	56,43	45,43	45,43
28	27,11	54,23	42,36	42,36	27,91	55,83	43,16	43,16
29	26,35	52,70	40,70	40,70	27,20	54,40	41,50	41,50
30	26,00	52,00	40,43	40,43	26,93	53,87	41,50	41,10
31	25,60	51,20	40,13	40,13	26,51	53,03	40,97	40,97
32	24,60	49,20	34,73	34,73	25,73	51,47	36,37	36,37
17	23,06	46,13	25,13	25,13	25,16	50,33	28,76	28,76

D.M.S. Tukey (para a % de P fixado a

Tratamentos	dentro do tempo e da dose de P	=	1,1295	5 %	1,3279	1 %
Tempo	dentro do tratamento e da dose de P	=	0,7035		0,8665	
Dose de P	dentro do tratamento e do tempo	=	0,7035		0,8665	

C.V = 0,9196

Tabela 13 - Análise de variância para a porcentagem de P fixado pelas amostras com doses crescentes de minério caulinítico.

Causas de Variação	G.L.	Paredão Vermelho		Quebra Dente	
		Q.M.	F	Q.M.	F.
Tempo (T)	1	244,20	1421,17**	87,66	470,61**
Dose de P (P)	1	8398,76	48877,80**	4682,07	25135,14**
Dose de argi- la (A)	8	66,31	385,92**	230,65	1238,24**
T x P	1	12,95	75,37**	0,98	5,26**
T x A	8	1,75	10,19**	2,14	11,50**
P x A	8	11,40	66,38**	31,44	168,77**
T x P x A	8	3,05	17,74**	0,51	2,72**
Resíduo	72	0,1718		0,1862	
Total	107				

\* - significativo a 5 %

\*\* - significativo a 1 %.

Confrontando os teores de fósforo fixados pelos solos com os fixados pelo minério puro, verifica-se que o solo Quebra Dente apresenta maior poder de fixação e que o solo Paredão Vermelho possui uma menor capacidade. No entanto, as amostras que receberam as maiores doses de caulinita apresentado

ram valores próximos ao do minério puro, mesmo produzindo a adição da argila efeitos inversos nos dois solos.

As ilustrações gráficas dos tratamentos com os solos Paredão Vermelho e Quebra Dente são mostradas pelas Figuras 7 e 8, onde as porcentagens de fósforo fixado em função do teor de minério caulinitico aplicado estão representadas pelas curvas de maior significância, sendo as equações de regressão de terceiro grau com altos valores para  $R^2$ .

As curvas das Figuras 7 e 8, mostram um comportamento semelhante dentro do mesmo solo quando submetido aos diferentes tratamentos. Comparando-as entre os solos, revelam um efeito oposto, positivo para o Paredão Vermelho e negativas para o Quebra Dente.

#### 4.2.1. Influência das características edáficas das amostras

A influência da argila caulinita na fixação de fósforo tem sido estudada por vários pesquisadores. Midgley (1940), Raychaudhuri e Mukherjee (1941), citados por VELAYUTHAM (1980), consideram que a caulinita em condições naturais fixa pouco fosfato, mas quando a caulinita foi moída em moinhos de bola, STOUT (1939) e PERKINS (1948) encontraram alta fixação, Schuffelem e Schuylenborgh (1951), citados pelo mesmo autor ve

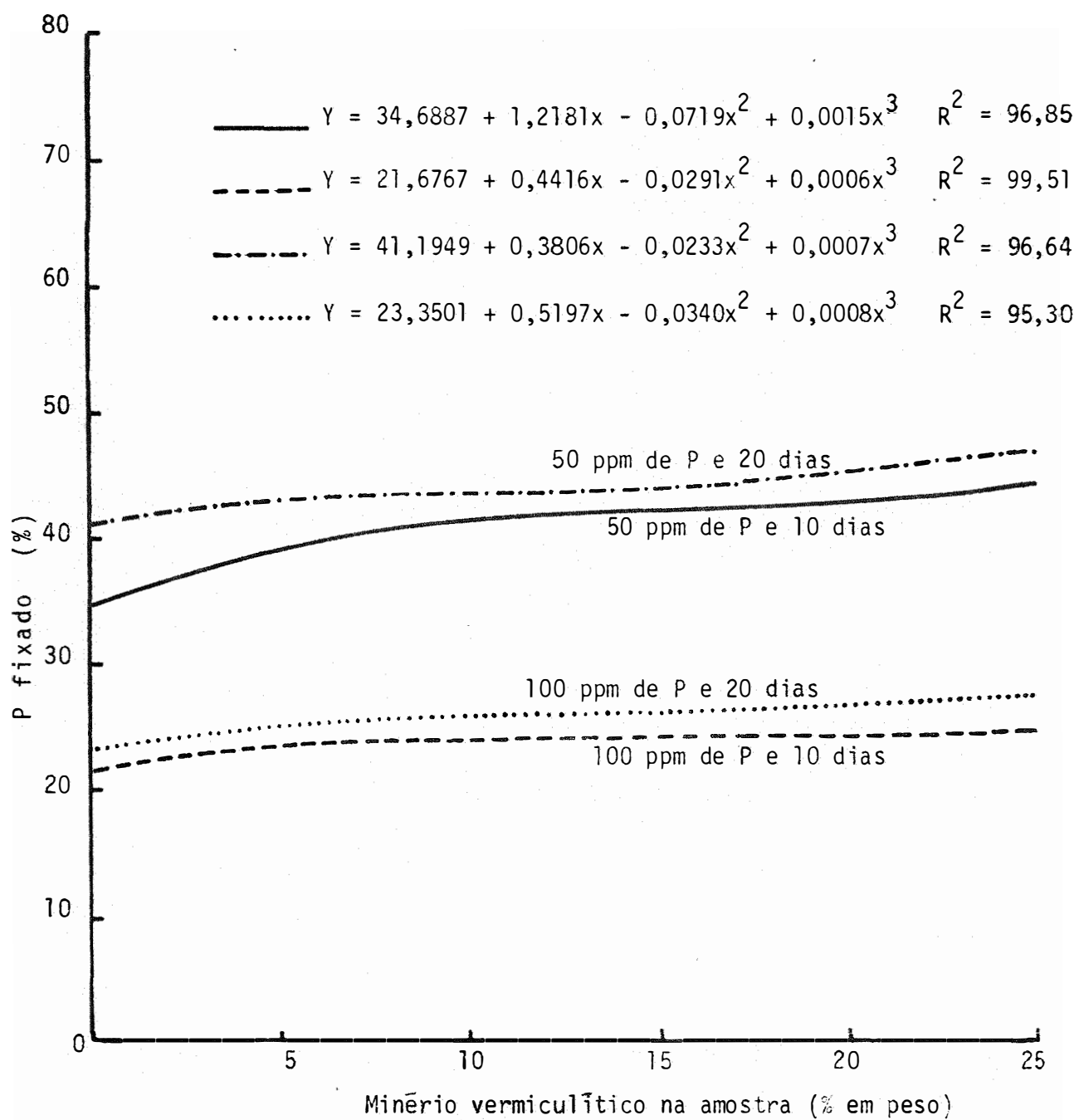


Figura 7 - Curvas de fixação de P para o solo Paredão Vermelho com doses variáveis de minério caulínico.

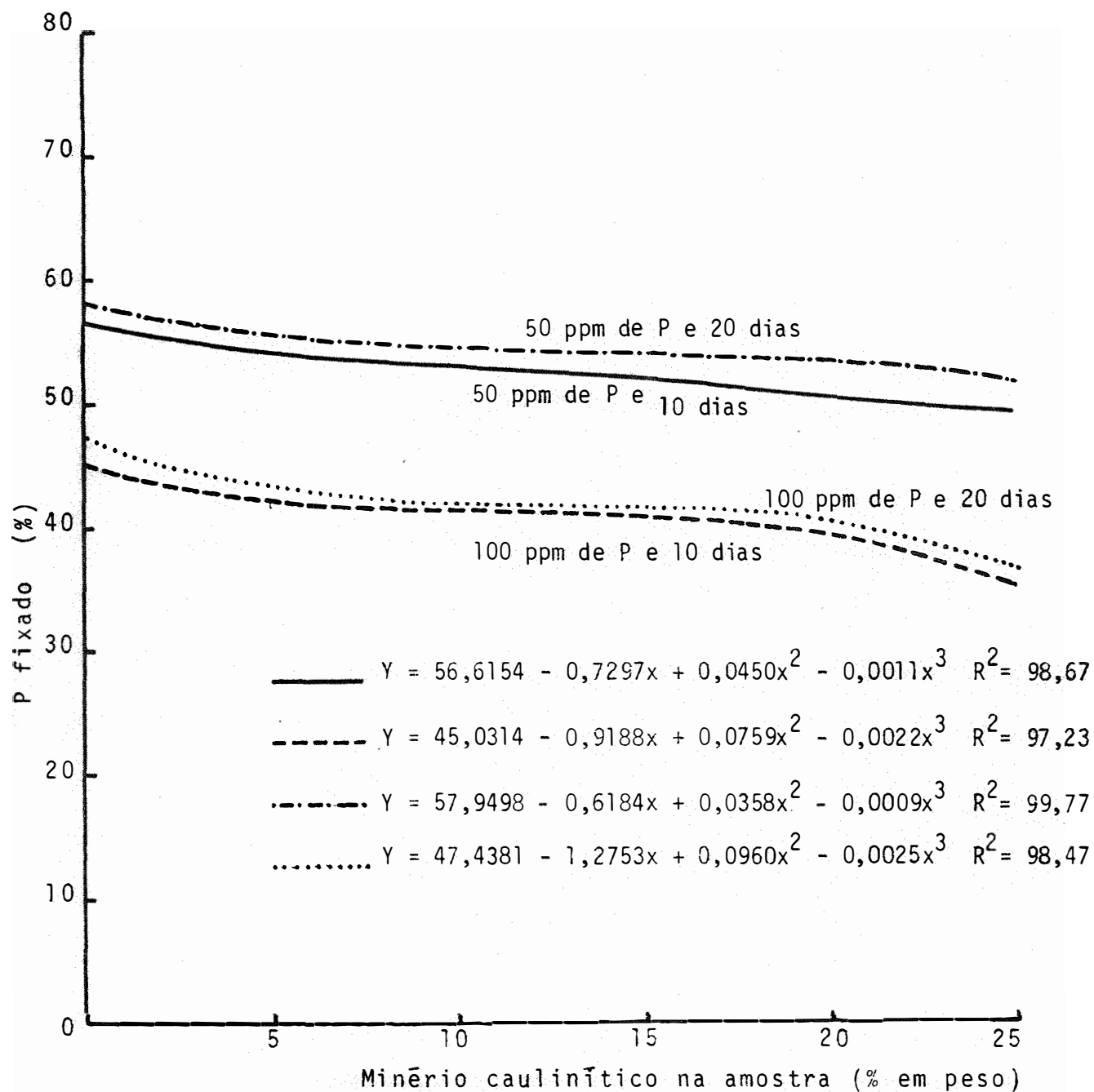


Figura 8 - Curvas de fixação de P para o solo Quebra Dente com doses variáveis de minério caulinitico.

rificaram que a moagem causou quebras dos cristais de caulinita, expondo as arestas quebradas de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  e  $H_2O$ .

MURPHY (1939), pesquisando sobre o papel da caulinita na fixação do fosfato concluiu que a caulinita quando finamente moída tem uma grande capacidade para fixar fosfatos e que a concentração do íon hidrogênio constitui um importante fator no processo de fixação. A fixação decresce quando a concentração do íon  $OH^-$  aumenta. Nos valores altos de pH o complexo caulinitico é incapaz de adsorver fosfatos o que é oposto à adsorção de cátions, a qual se incrementa com um aumento da concentração de íons  $OH^-$ .

Foram encontradas correlações positivas e altamente significativas, entre a porcentagem de fósforo fixado pelo solo Paredão Vermelho com doses crescentes de caulinita e o teor de argila, alumínio trocável e a CTC das amostras. Com respeito ao pH e a V % as correlações encontradas foram negativas, e para o Ca e o Mg trocável não houve correlação significativa. Estes resultados podem ser considerados concordantes com a conclusão apresentada por MURPHY (1939), previamente citada. Considera-se que houve mais caulinita carregada positivamente naquelas amostras com maior teor do minério e com pH mais baixo. Os menores valores do pH também favoreceram a fixação do fósforo pelo alumínio trocável e pelos óxidos de ferro livre, mas impedem a disponibilidade de cálcio e magnésio trocá-

vel, conforme as conclusões apontadas por Bradley (1935), citado por RODRIGUES (1980), mencionadas anteriormente.

Para o solo Quebra Dente, a diminuição de sua capacidade de fixação de fósforo com a adição do minério caulinitico, possivelmente possa ser explicado em termos da diluição dos constituintes do solo original. Como pode ser visto nas Tabelas 3 e 4, as características físicas e químicas dos tratamentos deste solo como as doses de caulinita são bastante semelhantes às do solo Paredão Vermelho, apesar disto, o efeito da argila é contrário nos dois solos. Conseqüentemente, as correlações obtidas entre a porcentagem de fósforo fixado pelo solo Quebra Dente com doses crescentes do minério e o teor de argila, alumínio trocável e CTC foram negativas, sendo que para pH e V % foram positivas.

A constituição mineralógica das argilas silicatas do solo Quebra Dente, apresentada na Tabela 7, mostra a presença nesse solo das argilas vermiculita e illita, com grade 2:1, e de caulinita com grade 1:1. A adição do minério caulinitico provocou uma diluição no teor da vermiculita e da illita nas amostras do solo, consideradas com grande poder de fixação do íon fosfato. A importância das argilas com grade 2:1 tem sido constatada por COLE e JACKSON (1960) que apontam que entre os argilo-minerais, os do grupo da vermiculita parecem

apresentar maior poder de fixação, e por SUBRAMANIAN (1965) , que pesquisando com argilas puras, determinou uma maior capacidade de fixação do fósforo pela illita que pela caulinita.

#### 4.3. Efeito do tempo de contato entre o íon fosfato e o solo na fixação de fósforo

Os dados apresentados nas Tabelas 8, 9, 10 e 11 mostram que a fixação de fósforo cresce com o aumento do tempo de contato entre as amostras de solo e do íon fosfato adicionado, tanto em valores absolutos (ppm de P fixado) quanto em valores relativos (% de P fixado).

A análise estatística revelou para todos os tratamentos um Teste F altamente significativo, indicando a influência positiva do período de reação solo x fósforo no processo de fixação.

Verifica-se, que se estabelecer um índice 100 para as quantidades de fósforo fixadas aos 20 dias de incubação , que aos 10 dias já tinha sido fixada, aproximadamente, mais de 90 % da quantidade final. Esses valores relativos para todos os tratamentos são apresentados na Tabela 14.



Tabela 14 - Porcentagens relativas da quantidade de P fixada pelos tratamentos aos 10 dias de incubação quando comparadas com os tratamentos correspondentes aos 20 dias de incubação, designados como Índice 100.

Amostras (% de m <sub>i</sub> n <sub>ê</sub> rio adiciona do)	Minério vermiculítico				Minério caulinitico			
	Paredão		Quebra		Paredão		Quebra	
	Vermelho	P adicio nado 100 ppm	Vermelho	P adicio nado 50 ppm	Vermelho	P adicio nado 100 ppm	Vermelho	P adicio nado 50 ppm
0,00	83,2	92,0	97,6	94,8	83,2	92,0	97,6	94,8
1,25	87,5	93,4	97,2	89,3	86,9	93,5	98,0	95,5
2,50	89,8	92,8	96,9	86,1	90,5	91,6	96,6	96,5
5,00	89,8	96,0	98,2	87,2	91,4	90,6	97,1	98,2
10,00	92,3	91,0	99,6	92,2	94,6	91,9	96,9	98,1
15,00	93,3	89,7	98,6	94,7	95,4	91,5	96,5	97,9
20,00	93,4	87,0	97,4	96,0	95,4	90,2	96,6	97,9
25,00	95,8	95,5	97,5	97,1	94,4	89,0	95,6	95,5
100,00	97,1	98,3	93,1	98,2	91,7	87,3	91,7	87,3

As Figuras 5, 6, 7 e 8, representando as porcentagens de fósforo fixado pelos solos com teores variáveis de minérios, nas duas doses de fósforo e nos dois tempos de incubação, ilustram a proximidade das curvas dos tratamentos incubados em tempos diferentes com uma mesma dosagem de fósforo, indicando a pouca variação na porcentagem de fósforo fixado no período de 10 e 20 dias, mas sempre mostrando que a curva de maior fixação corresponde aos tratamentos com 20 dias de incubação.

Os resultados obtidos concordam com outros trabalhos que estudam os fatores que influenciam a fixação, onde se demonstra que a maior parte do fósforo adicionado foi fixado em poucas horas, podendo esta continuar por um ano ou mais.

Estudando a fixação do fósforo em quatro solos dos Estados Unidos a intervalos de 2, 10, 40 e 80 dias, Heck (1934), citado por GHANI e ISLAN (1946), encontrou que a maior intensidade de fixação aconteceu logo após o contato solo x fósforo. Entre o segundo e o décimo dia de reação, a fixação estabilizou, descrevendo virtualmente uma linha reta.

LOURENÇO (1973) concluiu que a adsorção do fósforo aumenta com o tempo de reação. Em tempos muito curtos (5 a 10 minutos), a adsorção foi surpreendentemente alta. O tem-

po de 24 horas parece ser suficiente para estudos de adsorção de "quase-equilíbrio". O autor observou, ainda, três regiões de velocidade de adsorção: uma que se completou até 2 horas, uma segunda de 2 a 24 horas e a terceira em tempos superiores a 24 horas. Admite, que as reações mais lentas envolvem a penetração do íon fosfato em regiões menos acessíveis da rede cristalina.

Para explicar a maior intensidade da fixação de fósforo nas primeiras horas e dias de contato do solo com o íon fosfato, tem sido oferecidas várias considerações.

Pesquisando a reação do íon fosfato com diferentes tipos de argila e hidróxidos de ferro e alumínio, HASEMAN et alii (1950), sugerem que o período de rápida fixação resulta da reação do íon fosfato com o alumínio e/ou o ferro prontamente disponíveis; uma fixação lenta é consequência da reação do íon fosfato com o alumínio e/ou o ferro liberados quando há decomposição de compostos do solo.

Quanto ao mecanismo de adsorção do fosfato pela caulinita, gibsitita e pseudobohemita, MULJADI et alii (1961), consideram que existem diferentes regiões responsáveis pela fixação do fósforo, que atuam em tempos diferentes: os átomos de alumínio localizados nas arestas dos cristais, e aque-

las onde ocorre a penetração do fosfato em alguma parte amorfa da superfície dos cristais, e que corresponde à parte linear da isoterma de adsorção.

#### 4.4. Efeito na fixação de fósforo causado pela quantidade de fosfato aplicado

Os resultados deste trabalho, contidos nas Tabelas 8, 9, 10 e 11, mostram que com o acréscimo das doses de fósforo adicionadas ao solo, a fixação aumenta em valores absolutos (ppm de P fixado) mas diminui em valores relativos (% de P fixado).

Ao se estudar o efeito das doses de fósforo aplicadas, a análise estatística revelou um efeito altamente significativo, indicando sua influência no fenômeno da fixação.

A observação das Figuras 5, 6, 7 e 8, referentes as porcentagens do fósforo fixado pelas amostras em função dos teores variáveis de minério, com as doses de 50 e 100 ppm de P, permite inferir dentro de um mesmo tempo de incubação, que as curvas que representam as doses menores apresentam sempre maiores porcentagens de fixação, o que indica uma tendência de saturação dos solos com a maior dose de fósforo (100 ppm).

Os resultados observados neste trabalho coincidem com aqueles obtidos por LARSEN (1967), ANASTÁCIO (1968), LOURENÇO (1973) e RESENDE (1974).

Para explicar a influência da dosagem de fósforo no fenômeno de fixação, LARSEN (1967), tem sugerido que se existe pouco fósforo no solo, ele será fortemente adsorvido e a solução apresentará baixa concentração; ao se adicionar mais fósforo haverá uma elevação na concentração da solução até atingir um nível de equilíbrio correspondente ao produto de solubilidade de algum mineral fosfatado; com a adição de mais fósforo, a concentração aumentará acima do valor em equilíbrio, mas, com o tempo, esta concentração diminuirá até alcançar um novo equilíbrio.

ANASTÁCIO (1968), estudando a fixação de fósforo nos solos brasileiros, com doses de fósforo aplicadas entre 0 e 400 ppm, observou que todos os solos diminuíram a porcentagem do fósforo fixado quando se adicionava uma dose acima de 50 ppm, embora, houvesse um aumento dos ppm de fósforo retidos.

RESENDE (1974), conclui que para um mesmo período de 5 dias ao se aumentar a dosagem para 200 ppm de fósforo, a quantidade de ppm de P fixado por solos da Bahia e Sergipe aumenta, mas é observada uma diminuição da porcentagem fixada.

## 5. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos neste trabalho, foi possível concluir que:

1. O minério vermiculítico e o solo Quebra Dente, com argilas de grade cristalina 2:1, fixaram respectivamente, maior quantidade de fósforo do que o minério caulinitico e que o solo Paredão Vermelho com argila de grade 1:1.
2. O solo Paredão Vermelho (Latosol) e o Quebra Dente (Podzólico), quando receberam as maiores dosagens de minério vermiculítico (25 %), mostraram uma tendência de uniformização na fixação de fósforo, aproximando-se à quantidade fixada pelo minério puro.

3. O minério caulinitico quando adicionado às amostras dos solos, apresentou um comportamento diferente: aumentou a fixação de fósforo no solo Paredão Vermelho (Latosol) e a reduziu no solo Quebra Dente (Podzólico).
4. Mais de oitenta por cento do fósforo foi fixado nos 10 dias de incubação quando comparados com as porcentagens fixadas aos 20 dias, independentemente do teor de fósforo adicionado e da porcentagem de argila presente no solo.
5. Aumentando a dose de fósforo de 50 ppm para 100 ppm, para um mesmo tempo de incubação, cresceu a quantidade de fósforo fixado em valores absolutos (ppm), mas diminuiu em valores relativos (porcentagem).

## 6. LITERATURA CITADA

- ANASTÁCIO, M. de L.A., 1968. Fixação de fósforo nos solos brasileiros. Boletim Técnico da Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. Rio de Janeiro, nº 4, 14 p.
- BACHE, B.W., 1964. Aluminum and iron phosphates studies relating to soil. Journal of Soil Science. Oxford, 15 (1): 110-116.
- BITTENCOURT, V.C. e E. ZAMBELLO, 1973. Comportamento do fósforo em solos tropicais. I. Isotermas de Adsorção. Boletim BC-012. CENA. Piracicaba, 24 p.
- BLANCHET, R., 1959. A phosphate sorption for soils. Annales Agronomiques. Paris, 10 A: 121-154.



- BOHN, H.L. e M. PEECH, 1969. Phosphato iron (III) and phosphato aluminum complexes in dilute solutions. Proceedings of Soil Science Society of America, Madison, 33 (6): 837 - 876.
- BRADFIELD, R.; G. SCARSETH e J.G. STEELE, 1935. Factors affecting the retention of phosphate by clays. In: 39 International Congress of Soil Science. Oxford, v. 1. p. 74-75.
- BROMFIELD, S.M., 1964. Relative contribution of iron and aluminum in phosphate sorption by acid surface soils. Nature. London, 201: 321-322.
- CABALA, R.P. e H.W. FASSBENDER, 1971. Efecto del encalado en las formas y disponibilidad de fosfatos en suelos de la región cacaotera de Bahia, Brasil. Turrialba, 21: 38-46.
- CAVALCANTI, F.A., 1974. Alguns aspectos da fixação do fósforo por solos da Região de Piracicaba. Piracicaba, ESALQ/USP, 62 p. (Dissertação de Mestrado).
- CALVERT, D.V.; H.F. MASSEY e W.A. SEAY, 1960. The effect of exchangeable calcium on the retention of phosphorus by clay fractions of soils of the Memphis Catena. Proceedings of Soil Science of America. Madion, 24: 333-335.

- CATANI, R.A., 1947. Contribuição ao estudo dos fosfatos, sua dosagem, extração e distribuição nos solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, ESALQ USP, 65 p. (Tese de Doutorado).
- CATANI, R.A. e A.O. JACINTHO, 1974. Aváliação da fertilidade do solo; Métodos de análise. Piracicaba, Livroceres 61 p.
- CATANI, R.A. e D. PELLEGRINO, 1957. A fixação de fósforo em alguns solos do Estado de São Paulo, estudada com o auxílio do fósforo radioativo  $^{32}\text{P}_{15}$ . Revista da Agricultura.. Piracicaba, 32 (4): 237-252.
- CATANI, R.A. e D. PELLEGRINO, 1960. Avaliação da capacidade de fixação de fósforo, pelo solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz". Piracicaba, 17 (271): 19-28.
- CATANI, R.A. e N.A. GLÓRIA, 1964. Evaluation of the capacity of phosphoro fixation by the soils through the isotopic exchange using  $^{32}\text{P}_{15}$ . Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz". Piracicaba, 21: 230-237.
- CHANG, S.C. e M.L. JACKSON, 1957. Solubility product of iron phosphate. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 21: 265-269.

- CHANG, S.C. e W.K. CHU, 1961. The fate of soluble phosphates applied to soils. Journal of Soil Science. Oxford, 12: 286-293.
- CLARK, J.S. e M. PEECH, 1960. Influence of neutral salts on the phosphate ion concentration in soil solution. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 24: 346-348.
- COLE, C.V. e M.L. JACKSON, 1950. Solubility equilibrium constant of dihydroxy-phosphate relating to a mechanism of phosphate fixation in soils. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 15: 84-88.
- COLLEMAN, R., 1944. The mechanism of phosphate fixation by montmorillonitic and kaolinitic clays. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 9: 72-78.
- DABIN, B., 1970. Méthode d'étude de la fixation du phosphore sur les sols tropicaux. Coton et fibres tropicales. Paris, 25 (3): 289-310.
- DAVIS, L.F., 1935. Sorption of phosphate by non calcareous Hawaiian soils. Soil Science. Baltimore, 40: 129-158.

- DEAN, L.A., 1949. Fixation of soil phosphorus. Advances in Agronomy. Palo Alto, 1: 391-411.
- DE DATTA, S.K., 1961. Adsorption of phosphate ion by hydrogen derivate of Indian montmorillonite (Kashmir bendolite). Soil Science. Baltimore, 92: 117-119.
- DE, S.K.; R.L. FOX e G.D. SHERMAN, 1963. Availability of fertilizer phosphorus in three latosols of Hawaii. Agronomy Journal. Madison, 55 (4): 311-313.
- DUNBAR, A.D. e D.E. BAKER, 1965. Use of isotopic dilution in a study of inorganic phosphorus fractions from different soils. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison 29: 259-262.
- ELLIS, R. e E. TRUOG, 1955. Phosphate fixation by montmorillonite. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 19 (4):451-454.
- FASSBENDER, H.W., 1966. La adsorción de fosfatos en suelos fuertemente ácidos y su evolución usando la isoterma de Langmuir. Fitotecnia Latinoamericana. San José, 3 (1/2): 203-216.

- FASSBENDER, H.W., 1969a. Retención y transformación de fosfatos en ocho latosolos de la Amazonia del Brasil. Fitotecnia Latinoamericana. San José, 6 (1): 115-126.
- FASSBENDER, H.W., 1969b. Estudio del fósforo en suelos de América Central. IV. Capacidad de fijación de fósforo y su relación con características edáficas. Turrialba, 19: 497-505.
- FRANKLIN, W.T. e H.M. RETSENAUER, 1960. Chemical characteristics of soil related to phosphorus fixation and availability. Soil Science. Baltimore, 90: 192-200.
- GHANI, M.O. e M.A. ISLAM, 1946. Phosphate fixation in acid soils and its mechanism. Soil Science. Baltimore, 62: 293-306.
- GUTNIK, V.; J. BALCAR; H. BEHRENS e E. ACEVEDO, 1967. Influencia del pH sobre la fijación del fósforo en suelos derivados de cenizas volcánicas. Agricultura Técnica. Santiago de Chile, 24 (4): 141-143.
- HALL, J.K. e D.E. BAKER, 1971. Phosphorus fixation by montmorillonitic and vermiculite clays as influenced by pH and soluble aluminum. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 35: 876-881.

- HASEMAN, J.F.; E.H. BROWN e C.D. WIITT, 1950. Some reactions of phosphate with clays and hidrous oxides of iron and aluminum. Soil Science. Baltimore, 70: 257-71.
- HEMWALL, J.B., 1957. The fixation of phosphorus by soils. Advances in Agronomy. Palo Alto, 9: 95-111.
- HIBBARD, P.L., 1935. Factors influencing phosphate fixations in soils. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 28: 337-358.
- HSU, P.H., 1964. Adsorption of phosphate by aluminum and iron in soils. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 28 (4): 474-478.
- HSU, P.H., 1965. Fixation of phosphate by aluminum and iron in acid soils. Soil Science. Baltimore, 99 (6): 398-402.
- HSU, P.H. e M.L. JACKSON, 1960. Inorganic phosphate transformations by chemical weathering in soils as influenced by pH. Soil Science, Baltimore, 90: 16-24.
- JACKSON, M.L., 1956. Soils chemical analysis: advanced course. Madison, Wis., Univ. of Wis., 991 p.

- KARDOS, L.T., 1969. Soil fixation of plant nutrients. In: BEAR, F.E. ed. Chemistry of the soil. 2. ed. New York, Van Nostrand, p. 369-394.
- KILMER, V.J. e L.T. ALEXANDER, 1949. Method of making mechanical analysis of soils. Soil Science. Baltimore, 68: 15-26.
- KITSON, R.E. e M.E. MELLONS, 1944. Colorimetric determination of phosphorus as molybdivanadophosphoric acids. Industrial and Engineering Chemistry. Washington, 16: 379.
- KITTRICK, J.A. e M.L. JACKSON, 1955. Electron microscope observations of the reactions of phosphate with minerals, leading to a unified theory of phosphate fixation in soils. Journal of Soil Science. Oxford, 7 (1): 81-90.
- KITTRICK, J.A. e M.L. JACKSON, 1955. Rate of phosphate reaction with soils minerals and electron microscope observations on the reaction mechanism. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 19: 292-295.
- KUO, S. e D.S. MIKKELSEN, 1979. Effect of magnesium on phosphate adsorption by calcium carbonate. Soil Science. Baltimore, 127 (2): 65-73.

- KUO, S. e E.G. LOTSE, 1972. Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-Kaolinite. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 36: 725-729.
- KURTZ, L.T., 1953. Inorganic phosphorus in acid and neutral soils. In: PIERRE, W.H. e A.G. NORMAN, ed. Soil and fertilizer phosphorus in crop nutrition. New York, Academic Press, p, 59-88.
- LARSEN, S., 1967. Soil phosphorus. Advances in Agronomy. Palo Alto, 19: 151-210.
- LARSEN, S.; D.J. PERTON e I. SVENSSON, 1963. Reaction between monocalcium phosphate and calcium carbonate. Nature. London, 197: 317-329.
- LEAL, J.R. e A.C. VELLOSO, 1973. Adsorção de fosfato em latosolos sob vegetação de cerrado. Pesquisa Agropecuária Brasileira. Rio de Janeiro, 8: 81-88.
- LEAL, J.R. e A.C. VELLOSO, 1973. Dessorção do fosfato adsorvido em latossolos sob vegetação de cerrado. II. Reversibilidade da isoterma de adsorção de fosfato em relação ao pH da solução de equilíbrio. Pesquisa Agropecuária Brasileira. Rio de Janeiro, 8: 89-92.



- LINDSAY, W.L.; A.W. FRAZIER e H.F. STEPHENSON, 1962. Identification of reaction from phosphate fertilizer in soil. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 26: 446-452.
- LINDSAY, W.L. e E.C. MORENO, 1960. Phosphate phase equilibria in soils. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 24 (5): 117-182.
- LOURENÇO, S., 1973. Adsorção e dessorção do fósforo em solos do Estado do Paraná. Piracicaba, ESALQ/USP, 69 p. (Tese de Doutorado).
- MALAVOLTA, E. e D. PELLEGRINO, 1954. Nota sobre algumas transformações de superfosfato radioativo em terra roxa. Revista de Agricultura. Piracicaba, 29: 317-23.
- MARSHALL, E.C., 1964. The physical chemistry and mineralogy of soils. New York, John Wiley and Sons, 388 p.
- MEHRA, O.P. e M.L. JACKSON, 1960. Iron oxide removal from soil and clay by dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: Nath conf. on clays and clays minerals New York, Pergamon Press, p. 317-327.

- MELLO, F.A.F., 1970. Um método para avaliar a capacidade de fixação de fosfato pelo solo, empregando o  $^{32}\text{P}_{15}$ . Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz". Piracicaba, 27: 347-352.
- MELLO, F.A.F.; M.O.C. BRASIL SOBRINHO; S. ARZOLLA; A. COBRA NETTO e R.I. SILVEIRA, 1972. Fertilidade do Solo. Piracicaba, ESALQ, Depto de Solos e Geologia, 197 p.
- MOURA FILHO, W., 1970. Studies of a latosol roxo (Extrustox) in Brasil: Clay mineralogy, micromorfology, effect of ion rebase, and phosphate reaction. Raleigh, North Caroline, North Caroline State University (Ph.D. Thesis).
- MULJADI, D.; A.M. POSNER e J.P. QUIRK, 1966. The mecanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudo bohemite. Journal of Soil Science. Oxford, 17 (2): 212-247.
- MURPHY, H.F., 1939. The role of kaolinite in phosphate fixation. Hilgardia. Berkeley, 12 (5): 342-382.
- NEVES, L.E., 1968. Estudo prático de argila por difratometria de raio-X. Boletim Técnico da Petrobrás. Rio de Janeiro, 11 (1): 123-135.

- OLSEN, S.R., 1953. Phosphorus in alkaline and calcareous soils. Inorganic phosphorus in alkaline and calcareous soils. In: PIERRE, W.H. e A.G. NORMAN, ed. Soil fertilizer phosphorus in crop nutrition. New York, Academic Press, p. 89-122.
- OLSEN, S.R. e F.S.A. WATANABE, 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils measured by Langmuir isotherm. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 21 (2): 144-149.
- PERKINS, A.T., 1948. Phosphate fixation by soil minerals. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 13: 99-101.
- PISSARIDES, A.; J.W. STEWART e D.A. RENNIE, 1968. Influence of cation saturation on phosphorus adsorption by selected clay minerals. Canadian Journal of Soil Science. Ottawa, 48: 151-157.
- PRATT, P.F., 1966. Química do solo. Tradução. S.l., USAID/Brasil, 88 p.

- RACZ, G.J. e R.J. SOPER, 1967. Reaction products of orthophosphates in soils containing varying amounts of calcium and magnesium. Canadian Journal of Soil Science. Ottawa, 48: 265-269.
- RAJAN, S.S. e R.L. FOX, 1972. Phosphate adsorption by soils. Influence of time and ionic environment on phosphate adsorption. Communications in Soil Science and Plant Analysis. New York, 3 (6): 493-504.
- RALTJE, W., 1960. On the natural conversion of calcium-bound phosphoric acid and aluminum and ferric-ironbound phosphoric acid in soil. Plant and Soil. The Hague, 13: 159-165.
- RANZANI, G.; O. FREIRE e T. KINJO, 1966. Carta de Solos do Município de Piracicaba. Piracicaba, Centro de Estudos de Solos da E.S.A. "Luiz de Queiroz", USP, 85 p.
- RAVIKOVITCH, S., 1939. Influence of exchangeable cation on the availability of phosphate in soils. Soil Science. Baltimore, 47: 357-366.
- REZENDE, J.O., 1974. Capacidade de fixação de fósforo por solos dos Estados da Bahia e Sergipe. Influência do pH e tempo de reação. Piracicaba, ESALQ/USP, 81 p. (Dissertação de Mestrado).

- RODRIGUES, M.R., 1980. Fatores que afetam a fixação de fosfatos nos solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, E.S.A. "Luiz de Queiroz"/USP, 58 p. (Dissertação de Mestrado).
- SA JUNIOR, P.M.; F.I. GOMES e A.L. VASCONCELOS, 1968. Retenção de fósforo em solos da zona da Mata de Pernambuco. Pesquisa Agropecuária Brasileira. Rio de Janeiro, 3: 183-188.
- SAINI, G.R., 1965. Phosphorus retention capacities of some New Brunswick soils and their relationship with soil properties. Canadian Journal of Soil Science. Ottawa, 45: 15-18.
- SHERMAN, M.S., 1942. Colorimetric determination of phosphorus in soils. Industrial and Engineering Chemistry. Washington 14: 182.
- STOUT, P.R., 1939. Alterations in the crystal structures of clay minerals as a result of phosphate fixation. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 4: 177-182.
- STRONG, J. e G.J. RACZ, 1970. Reaction products of applied orthophosphate in some Manitoba soils as affected by soil calcium and magnesium content and time of incubation. Soil Science. Baltimore, 110: 258-262.

- SUBRAMANIAN, T.R., 1965. Studies on the exchangeable phosphorus in soils and clay minerals. Indian Journal of Agriculture Science. New Delhi, 35: 79-84.
- SYERS, J.K.; J.T. EVANS; J.D.H. WILLIAMS e J.T. MURDOCK, 1971. Phosphate sorption parameters of representative soils from Rio Grande do Sul, Brasil. Soil Science. Baltimore, 112 (4): 267-275.
- TEIXEIRA MENDES, A.C., 1972. Identificação das argilas do solo por difração do raio-X. Piracicaba, ESALQ/USP, 34 p.
- TISDALE, S.L. e W.L. NELSON, 1965. Soil Fertility and Fertilizers. New York, MacMillan, 430 p.
- UDO, E.J. e F.O. UZU, 1972. Characteristics of phosphorus adsorption by some Nigerian soils. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 36: 879-883.
- VASCONCELLOS, C.A., 1973. Contribuição para o estudo de fósforo em dois latossolos do Estado de Mato Grosso. Viçosa, UFV, 103 p. (Dissertação de Mestrado).
- VELAYUTHAM, M., 1980. The problem of phosphate fixation by minerals and soil colloids. Phosphorus in agriculture. Paris, 77: 1-8.

- VOLK, V.V. e E.O. McLEAN, 1963. The fate of applied phosphorus in four Ohio soils. Proceedings of Soil Science Society of America. Madison, 27: 53-58.
- WEISER, V.L. e M.C. FORD, 1933. Fixation and penetration of phosphates. Bulletin of Vermont Experimental Station, Burlington (356).
- WILD, A., 1950. The retention of phosphate by soil. A review Journal of Soil Science. Oxford, 1: 221-38.
- WILD, A., 1953. The effect of exchangeable cations on the retention of phosphate by clay. Journal of Soil Science. Oxford, 4: 72-85.
- WILLIAMS, E.G., 1960. Some aspects of phosphate retention and availability in soils. In: Transactions of the 7th. International Congress of Soil Science, Madison, v. 3, p.604-611.