



SOBRE A ADSORÇÃO DO FÓSFORO EM ANDOSSOLOS AVALIADA PELA EQUAÇÃO ISOTÉRMICA DE LANGMUIR

por
EUGÉNIO DE ARAÚJO FARIA
(Assistente da Universidade dos Açores)

1. — INTRODUÇÃO

Com o presente trabalho inicia-se um programa de estudos sobre o mecanismo de adsorção do fósforo no complexo coloidal de unidades de solos suficientemente caracterizados no arquipélago dos Açores, para uma melhor utilização dos fosfatos na alimentação das plantas.

Apesar de ainda não estar concluída a Cartografia dos Solos dos Açores, de características vulcânicas, supõe-se que os tipos de solos com maior representatividade são os Andossolos. Ricardo et al. (1977), estudando os Andossolos dos Açores — S. Miguel —, concluíram que o fósforo «assimilável» representa uma fracção muito reduzida do fósforo total, não excedendo os 5 %, os quais são caracterizados por um complexo adsorvente, dominado por material amorfo, sendo o quantitativo de alofanos na argila superior a 15 % com fracções correspondentes ao limo, às areias e aos elementos grosseiros

de menores dimensões (saibro, cascalho e pedra), constituídas por mais de 60 % de material piroclástico de natureza vitrosa.

A adsorção do fósforo em solos deste tipo tem-se verificado ser extremamente elevada, do que resulta uma baixa disponibilidade deste elemento nutritivo para as plantas. Admite-se, como provável, que a presença de materiais inorgânicos amorfos, como o ferro e o alumínio, sejam os principais que reagem com o fósforos, tornando-o inacessível às plantas (Kawai, 1980).

Este fenómeno de adsorção do fósforo é descrito como um processo no qual os iões fosfatos da solução do solo reagem com os óxidos e hidróxidos de alumínio e de ferro do complexo coloidal, sendo retido em maior quantidade pelo Al_2O_3 do que pelo Fe_2O_3 , em porções equivalentes destes compostos (Udo e Uzu, 1972). A intensidade com que ocorre a reacção afecta o fósforo «assimilável», assim como a eficácia dos adubos fosfatados. Esta reacção do processo de adsorção é rápida; porém, a reacção inversa é lenta, donde resulta que os iões ortofosfatos só se tornam gradualmente disponíveis na solução do solo durante vários meses (Munns e Fox, 1976); a sua concentração influencia a difusão daqueles iões para as raízes das plantas.

Estas reacções entre os iões ortofosfatos e as partículas coloidais do solo têm sido objecto de considerável estudo e controvérsia. Contudo, os investigadores estão de acordo em que as reacções são complexas, predominando geralmente as de adsorção e precipitação, cujos mecanismos não estão ainda devidamente esclarecidos. Não obstante o realce da importância, extensão e descrição da adsorção do fósforo pelos solos, relativamente poucos estudos foram feitos quanto ao balanço entre as características de adsorção e a sua capacidade de tornar o fósforo disponível para as plantas.

Vários métodos têm sido propostos para determinar a capacidade de adsorção do fósforo em solos ácidos e alcalinos; os que mais têm sido utilizados para um melhor conhecimento das disponibilidades do fósforo «assimilável» são as equações de Langmuir e de Freundlich aplicadas por Olsen e Watanabe

(1957) e Barrow (1978) para estas formas de adsorção, permitindo, através da relação matemática das suas fórmulas, descrever os aspectos quantitativos da retenção do fósforo nos solos.

A utilização da equação isotérmica de Langmuir neste trabalho e nos subsequentes tem a vantagem, sobre a de Freudlich, de permitir calcular os parâmetros que indicam a ligação energética entre o fósforo e as partículas do solo e a capacidade destes para o adsorver, se as condições experimentais descritas por Langmuir (1918) forem realizadas.

2. — MATERIAIS E MÉTODOS

Os solos estudados foram colhidos a uma profundidade aproximada de 20 cm de Andossolos saturados normais, de materiais piroclásticos de composição traquitica (Malfurada/SM. e Terra-Chã/Ter.) e de Andossolos insaturados normais, de materiais piroclásticos de natureza mista (Espigões/SM.).

As amostras dos solos em estudo foram crivadas através duma malha de 1 mm e secas ao ar. Durante 30 minutos agitaram-se 3 g de solo em matrizes de 100 ml., contendo 30 ml de uma solução de KH_2PO_4 , variando a concentração entre 10^{-3} a 10^{-2} M de P em 0,01 M de CaCl_2 . Adicionaram-se 2 gotas de tolueno (C_7H_8) visando restringir a actividade microbiana do solo. Após a agitação manteve-se em equilíbrio durante 24 horas à temperatura de $25^\circ \pm 1^\circ \text{C}$. O conteúdo sobrenadante foi filtrado para tubos de ensaio e centrifugado durante 15 minutos à 3.000 r.p.m.

Determinaram-se o pH em H_2O e em KCl, numa diluição solo/solução de 1:2,5; os catiões (Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ e Na^+) e capacidade de troca catiónica (análises efectuadas no Laboratório de Pedologia do I.S.A., Lisboa); o fósforo da solução sobrenadante, por colorimetria, pelo método de Mehlick (1953), «Double Acid», utilizando-se o azul molibdato para o desen-

volvimento da cor; e a textura dos solos, pelo método do densímetro do tipo Boyoucos.

A determinação dos valores de adsorção foi efectuada com a aplicação da equação de Langmuir (1918) baseada na teoria cinética dos gases, sendo ainda discutível a sua aplicação na adsorção de íões por sólidos. Tem, porém, a vantagem de ser, entre outras, a equação que nos permite calcular a adsorção máxima, cuja utilidade é a de ser aplicável somente quando as forças de interferência devido a interacção iónica forem insignificantes ou constantes (Hsu e Rennie, 1962); e, também, de ter sido estabelecida como válida para todos os valores diferentes de zero da actividade iónica e parâmetros de afinidade para troca iónica (Sposito, 1979).

De acordo com o que foi descrito por Olsen e Watanabe (1957), a equação de Langmuir apresenta a seguinte forma:

$$x/m = Kbc/1 + Kc, \quad (1)$$

em que x/m é o P adsorvido em mg. por 100 g de solo; o c é a concentração do P em equilíbrio na solução em moles/litro; o K é a constante de energia de adsorção; o b é a adsorção máxima do P em mg por 100 g de solo.

A adsorção máxima e a constante de energia de adsorção podem ser obtidas desde que a equação de Langmuir tome a forma linear.

3. — RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito do tempo de reacção na adsorção máxima estabelecerá muito lentamente o equilíbrio ideal entre o fósforo adsorvido e o que permanece na solução, pelo que o mais consentâneo foi atingido entre as 24 e 72 horas, a temperatura constante. Os resultados apresentados (Quadro I) mostram-nos que a adsorção máxima aumenta lentamente com o

SOBRE A ADSORÇÃO DO FÓSFORO EM ANDOSSOLOS

tempo de reacção. Este aumento progressivo parece-nos ainda devido à interferência da actividade microbiana do solo, não obstante a presença do tolueno na solução.

Estudos já efectuados (Munns e Fox, 1976) demonstraram que até às 10 horas a reacção é contínua, tornando-se muito lenta até às 24 horas, e que acima daquele tempo se verifica o início da desorção.

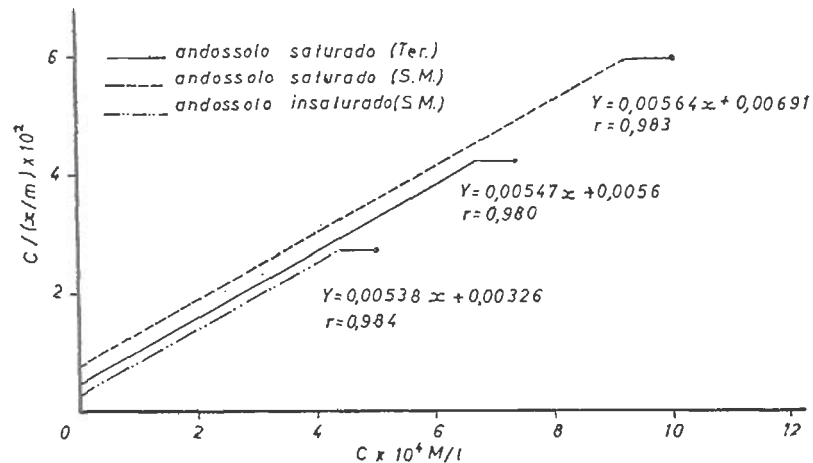
QUADRO I

EFEITO DO TEMPO DE REACÇÃO NA ADSORÇÃO MÁXIMA DO FÓSFORO

Tipo de solo	Local	Adsorção máxima mg/100 g de solo		
		tempo de reacção-horas		
		24	48	72
andossolo insaturado	Espigões/SM	185.9	191.6	203.4
andossolo saturado	Malfurada/SM	177.1	185.9	187.0
andossolo saturado	Terra Chã/Terc.	182.7	193.9	198.8

O tempo de reacção seleccionado foi de 24 horas; deve ser tomado como ponto de partida para subseqüentes estudos com base naqueles resultados, que são equivalentes aos publicados por Olsen e Watanabe (1957).

Analisando a linearidade dos resultados obtidos, relativos aos três solos testados, verificamos que estão de acordo com a forma linear da equação de Langmuir (Fig. 1), cujos coeficientes de correlação variam entre 0,980 e 0,984, muito embora se observe um desvio da relação linear quando a concentração inicial de fósforo excede $6,5 \times 10^{-3}$ M.



A capacidade de adsorção dos solos varia sensivelmente nos diferentes solos estudados, ainda que em limites estreitos. Comparada com a adsorção do mais alto nível de fósforo adicionado (2.000 mg/g de solo) para cada solo em ordem decrescente, ela foi de 92 % para o andossolo insaturado normal (Espigões/SM.), 89 % para o andossolo saturado normal (Terra Chã/Ter.) e 85 % para o andossolo saturado normal (Malfurada/SM.), o que corresponde à adsorção máxima calculada pela equação (1), na mesma ordem de grandeza.

Comparando os valores da adsorção máxima para o tempo de reacção de 24 horas (Quadro I), com algumas características do solo que se indicam no Quadro II, verifica-se que a adsorção máxima se eleva paralelamente à percentagem de argila, alumínio de troca e capacidade de troca catiónica (T) e diminui com o aumento do grau de saturação de bases (V) e com a elevação do pH. Pressupõe-se, assim, que os componentes do solo influenciam a adsorção do fósforo e que eles próprios se interrelacionam (Syers et al., 1971), sendo difícil determinar quais os componentes que mais contribuem para a adsorção do fósforo pelo solo.

QUADRO II
 ALGUMAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS SOLOS

Tipo de solo	pH		Análise granulométrica			Cátions de troca (me/100 g)					Valores de :		
	H ₂ O	KCl	areia %	limo %	argila %	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ⁺⁺⁺	(me/100 g)		%
											S	T	
andossolo insaturado (SM)	5.0	4.4	43.9	33.0	23.1	3.75	1.05	0.12	0.68	32.9	5.6	38.5	14.5
andossolo saturado (SM)	6.2	5.6	56.8	28.4	14.8	7.45	1.90	0.65	0.40	11.3	10.4	21.8	47.8
andossolo saturado (Ter)	6.5	5.3	50.0	31.2	18.8	8.55	1.46	0.14	0.94	8.5	11.1	24.3	45.6

Entretanto, vários investigadores tentaram separar os efeitos do ferro e do alumínio na adsorção do fosfato (Smith, 1965). Os resultados com sistemas-modelo sugeriram que quando pares de grupos coordenados de FeOH ou locais activos de Al (OH)H₂O estão presentes (isto é, óxidos de ferro, gibbsite e caulinite), o fosfato é adsorvido fortemente a baixas concentrações em solução; assim, é difícil distinguir entre os dois tipos de locais activos. De facto, na presença natural da geothite, alguns iões de alumínio podem substituir os iões férricos na estrutura e é provável que ambos os iões adsorvam fosfato (Norrish e Taylor, 1961).

Sabemos que os vários componentes do solo já mencionados, em relação com adsorção do fósforo, interferem na avaliação do fósforo «assimilável». Embora devidamente calibrada e relacionando valores de testes com as quantidades de fosfato requerido, a metodologia utilizada torna-se difícil. Em solos bastante evoluídos o fósforo «assimilável» é habitualmente baixo, mas as quantidades de fosfato que os solos imobilizam são altas (Fox et al., 1962).

Vários factores determinam o fluxo de fósforo para as raízes das plantas. Williams (1967) discutiu este problema do ponto de vista da intensidade, quantidade, capacidade e factores de mobilidade. Na sua forma mais simples, o factor intensidade pode ser representado como a concentração do fósforo na solução do solo, variando consoante as exigências em fósforo pelas plantas. Para algumas plantas, 0,03 mg P/ml continuamente em equilíbrio, determinará o crescimento máximo (Asher e Loneragan, 1967). Para outras plantas são necessárias concentrações 25 vezes maiores. Tem sido usado nos solos, como valor padrão, o de 0,3 g P/ml, para estabelecer índices de fertilização no trigo (Ozanne e Shaw, 1968). Todavia, reconheceu-se que aqueles valores variam com a humidade do solo, pois que esta influencia a difusão do fosfato para as raízes (Olsen e Watanabe, 1963 e 1966).

Tem-se tornado cada vez mais claro que o fosfato se move por difusão para as raízes das plantas (Barber, 1962),

SOBRE A ADSORÇÃO DO FÓSFORO EM ANDOSSOLOS

(Lewis e Quirk, 1967) e (Olsen e Watanabe, 1963). Assim, a concentração de fosfato na solução do solo é vital, uma vez que nela deverá existir fósforo suficiente para promover o gradiente de concentração necessário ao fluxo do nutriente para as raízes.

Foi sugerido (Beckwith, 1964; Fox e Kamprath, 1970) que a concentração de fósforo calculada como valor padrão deve ser de mg P/ml para a maioria das plantas. Tal facto baseou-se na circunstância de que o crescimento ou a produção atinge o seu máximo quando a concentração daquele nutriente é aproximadamente igual àquele teor na solução do solo, embora se reconheça que a concentração crítica varia sensivelmente tanto para os solos como para diferentes culturas.

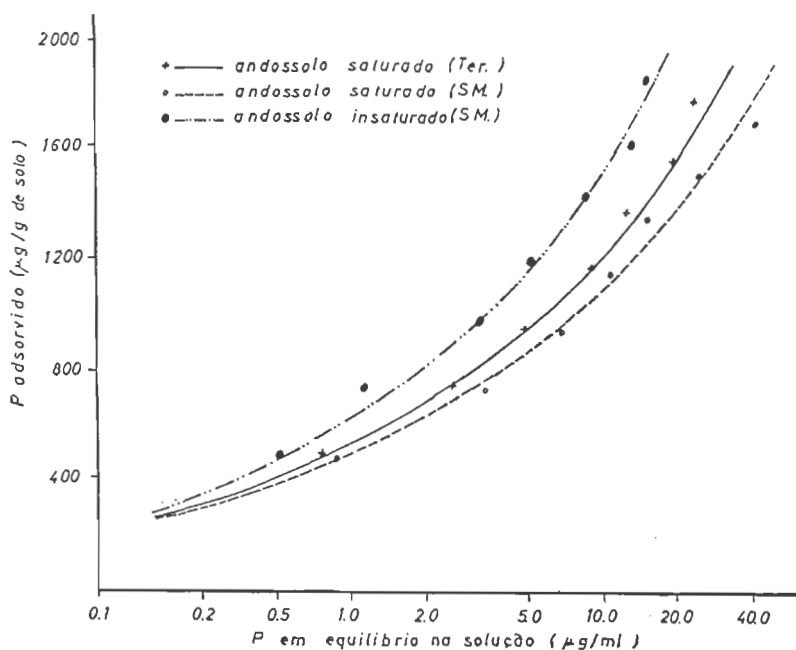


Fig.2- Adsorção isotérmica do Fósforo

Do que acabámos de referir, e pelo seu significado agronómico, verificamos que, pela representação dos resultados obtidos, segundo curvas isotérmicas sob a forma exponencial do gráfico semi-logarítimo (Fig. 2), o declive das curvas caracteriza-se por um índice que refere a relação dinâmica entre o fosfato lábil da fase sólida e o da fase da solução do solo. Assim, julgamos que o equilíbrio dinâmico entre aquelas fases, para satisfazer as necessidades nutritivas da maioria das plantas em fósforo, será aquele cuja concentração na solução é de 0,2 mg P/ml. Isto corresponde no referido gráfico, a 350 e 300 mg P adsorvido/g de solo, para os Andossolos insaturados normais e para os Andossolos saturados normais, respectivamente.

A actividade de equilíbrio do fosfato na solução em relação ao adsorvido pelo solo estabelece, durante um longo período, um efeito residual. A determinação quantitativa do efeito residual permite firmar um critério de frequência de aplicação de fosfato, em função do removido pelas plantas ou a outras perdas. Tendo em linha de conta que a relação de equilíbrio que se estabelece através de curvas isotérmicas não é um processo expedito, poder-se-ão determinar índices para vários solos, por períodos curtos de equilíbrio, relacionados com os verificados, respectivamente, no laboratório e em condições de campo.

AGRADECIMENTOS

Ao concluirmos o nosso trabalho não queremos deixar de expressar o nosso reconhecimento a todos aqueles que contribuíram para a sua realização :

Ao Professor Joaquim Quelhas dos Santos, pela maneira com que se prestou a orientar-nos e a delinear este estudo.

SOBRE A ADSORÇÃO DO FÓSFORO EM ANDOSSOLOS

Ao Professor Horácio Manuel da Graça, pela boa vontade que sempre manifestou pela revisão e leitura crítica do presente estudo.

As preparadoras D. Lourdes Matos e D. Fátima Pires, do Laboratório de Solos da Universidade dos Açores, pela execução de algumas análises químicas, bem como ao aluno Vieira de Brito, pela forma amável com que se prestou em colaborar na preparação dos desenhos.

Aos demais funcionários do Departamento de Ciências Agrárias da Universidade dos Açores que deram a sua colaboração à realização desta publicação.

RESUMO

A adsorção do fósforo por solos vulcânicos é consideravelmente elevada, devido às suas características físicas, químicas e mineralógicas. A adsorção máxima nos Andossolos estudados do Arquipélago dos Açores, pela equação isotérmica de Langmuir, foi relativamente alta. A interpretação das constantes calculadas da referida equação isotérmica permitiu analisar alguns dos problemas da retenção do fósforo no solo. O equilíbrio dinâmico atingido em 24 horas foi definido como tempo óptimo de reacção. A concentração do fósforo em equilíbrio na solução como óptimo para o crescimento vegetal (0,2 mg P/ml) corresponde à adsorção de 350 e 300 mg P/g de solo para os Andossolos insaturados normais e para os Andossolos saturados normais, respectivamente.

SUMMARY

*Phosphorus adsorption by Andosols evaluated
by Langmuir isotherm*

The phosphorus adsorption in Volcanic ash soils is considerable high on account of physical, chemical and mineralogical characteristics of the soils. The phosphorus adsorption maximum in Andosols from the islands of Azores, as calculated by the Langmuir isotherm, was somewhat high. The interpretation of constants based upon the equation for the Langmuir adsorption isotherm allowed to analyse some problems of the phosphate sorption in the soil. The dynamic equilibrium reached at 24 hours was established as an optimal time of reaction. The phosphate at standard concentration (0,2 mg P/ml) as an optimal for crops growth, corresponds to the soils capacity to adsorb of 350 and 300 mg /Pg respectively for unsaturated and saturated Andosols.

BIBLIOGRAFIA

- ASHER, C. J.; LONERAGAN, J. F. (1967). Response of plants to phosphate concentration in solution Culture I. Growth and phosphorus content. *Soil Sci.* 103 : 225-233.
- BARBER, S. A. (1962). A diffusion ad massa flow concept of Soil nutrient availability. *Soil Sci.* 93 : 39-49.
- BARROW, N. J. (1978). The description of phosphat adsorption curves. *J. Soil Sci.* 29 . 447-462.
- BECKWITH, R. S. (1964). Sorbed phosphate at standard supernatant concentration as an estimate of the phosphate need of Soils. *Aus. J. Exp. Agr. and An. Hus.* 5 : 52-58.
- FOX, R. L.; DEJATTA, S. K.; SHERMAN, G. D. (1962). Phosphorus solubility and availability to plants and the aluminum status of Hawaiian Soils as influenced by liming. *Int. Soc. Soil Sci., Trans. Comm. IV, V* (Palmerston N., New Zeal.) pp. 574-583.
- FOX, R. L.; KAMPRATH, E. J. (1970). Phosphate Sorption Isotherms for Evaluating the Phosphate requeriments of Soil. *Sci. Soc. Amer. Proc.* 34 : 902-907.
- HSU, P. H.; RENNIE, D. A. (1962). Reactions of phosphate in aluminum systems : 1. Adsorption of phosphate by X-Ray amorphous « aluminum hidroxide ». *Can. J. Soil Sci.* 42 : 197-209.
- KAWAI, K. (1980). The relationship of phosphorus adsorption to amorphous aluminum for characterizing Andosols. *Soil Sci.* 129 : 186-190.
- LANGMUIR, I. (1918). The adsorption of gases on plane surface of glass, mica, and platinum. *Jour. Amer. Chem. Soc.* 40 : 1361-1402.
- LEWIS, D. G.; QUIRK, J. P. (1967). Phosphate diffusion in Soil and uptake by plants. III and IV. *Plant and Soil.* 26 : 445-453, 454-468.
- MEHLICH, A. (1953). Determination of P, Ca, Mg, K, Na, and NH_4^+ . North Carolina Soil Test Division (Mimeo).

- MUNNS, D. N.; FOX, R. L. (1976). The solow reaction which continues after phosphate sorption : Kinetics and equilibrium in some tropical Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40 : 46-51.
- NORRISH, K.; TAYLON, R. M. (1961). The isomorphous replacement of iron by aluminum in Soil goethites. *J. Soil Sci.* 12 : 294-306.
- OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. (1957). A method to determine a phosphorus adsorption maximum of Soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 21 : 144-149.
- OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. (1963). Diffusion of phosphorus as related to soil texture and plant uptake. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 27 : 648-653.
- OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. (1966). Effective volume of Soil around plant roots determined from phosphorus diffusion. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 30 : 593-602.
- OZANNE, P. G.; SHAW, T. C. (1968). Advantages of the recently developed phosphate sorption test over the older extractant methods for soil phosphate. *Int. Cong. Soil Sci. trans. 9th (Adel. Aust.)* 2 : 273-280.
- RICARDO, R. PINTO; MADEIRA, M. A. V.; MEDINA, J. M.B.; MARQUES, M. M.; FURTADO, A. S. (1977). Esboço Pedológico da Ilha de S. Miguel (Açores). *Anais do Inst. Sup. Agr.* 37 : 275-385.
- SMITH, A. N. (1965). Aluminu mand iron phosphates in Soils. *J. Aust. Inst. Agric. Sci.* 31 : 110-126.
- SPOSITO, G. (1979). Derivation of the Langmuir equation for ion exchange reactions in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43 : 197-198.
- SYERS, J. K.; EVANS, T. D.; WILLIAMS, J. D. H.; MURDOCK (1971). Phosphate sorption parameters of representative soils from Rio Grande do Sul, Brazil. *Soil Sci.* 112 : 267-275.
- UDO, E. J.; UZU, F. O. (1972). Characteristics of phosphorus adsorption by some Nigerian Soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36 : 879-883.
- WILLIAMS, E. G. (1967). The intensity and quantity aspects of soil phosphate status and laboratory extraction values. *Anales de Edafologia y Agrobiologia*, 26 : 525-546.