

FIXAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS QUE RECEBERAM  
QUANTIDADES VARIÁVEIS DAS ARGILAS  
VERMICULITA E CAULINITA.  
I - EFEITOS DA ARGILA VERMICULÍTICA \*

FRANCISCO AUGUSTO MORA SOLIS \*\*  
RONALDO IVAN SILVEIRA \*\*\*

*RESUMO*

Utilizando-se um minério vermiculítico, determinou-se a influência da argila vermiculita na capacidade de fixação de fósforo de um solo Podzólico e de um Latossol, ambos de textura arenosa, proveniente do Município de Piracicaba, S.P.

- 
- \* Entregue para publicação em 14/12/82.  
Parte da Dissertação apresentada pelo primeiro autor à E.S.A. "Luiz de Queiroz", USP.
- \*\* Faculdade de Ciências Naturais, Universidade do Paraná.
- \*\*\* Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes, E.S.A. "Luiz de Queiroz", USP.

Experiência foi conduzida em laboratório, amostras de terra coletadas no horizonte Ap dos solos misturadas com quantidades crescentes da argila, 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 do minério e dos solos, e das características químicas e granulométricas de todas as amostras.

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

As seguintes conclusões foram obtidas:

- a) o minério vermiculítico e o solo Podzólico apresentaram as maiores capacidades de fixação do fósforo;
- b) a porcentagem de fósforo fixada pelos solos aumentou com o acréscimo do percentual do minério vermiculítico, até adquirir valores próximos à porcentagem fixadas pelo minério puro. Atribui-se este aumento da fixação de fósforo à natureza da argila adicionada (vermiculita) e à alta concentração de magnésio numa faixa de pH favorável à precipitação de compostos fosfatados magnesianos;

- c) 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 em 10 dias da incubação, sendo que dentro de um mesmo tempo de incubação, a quantidade, em ppm, de fósforo, aumentou com a dose de fósforo aplicado, mas o percentual fixado diminuiu, indicando a saturação das amostras com o íon fosfato.

## INTRODUÇÃO

O fósforo é o elemento que mais frequentemente limita as produções agrícolas nas regiões de clima tropical e subtropical, sendo que seu conteúdo total no solo atinge em média 0,1% de fósforo. Tem-se verificado que a maioria dos solos tem dificuldade em transformar essa pequena quantidade em formas disponíveis para as plantas. Pesquisas conduzidas em solos do Brasil, especificamente, em solos sob vegetação de cerrado, têm comprovado sua extrema pobreza de nutrientes, dos quais considera-se o fósforo 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 de fósforo, modificando as suas condições físicas e químicas.

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

- O efeito na fixação de fósforo causado por doses crescentes de argila no solo.
- A influência do tempo de contato entre o íon fosfato e o solo no fenômeno da fixação.
- O efeito da dose de fosfato adicionada na quantidade e na porcentagem do fósforo fixado.

A fixação de fósforo pelos solos já era estudada desde o século passado, e igualmente remota é a preocupação sobre a forma e os compostos formados durante o processo. De uma maneira geral, apesar dos principais constituintes responsáveis pela retenção do 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 solução do solo.

Extensas revisões críticas foram apresentadas por WILD (1950), KURTZ (1953), OLSEN (1953), HENWALL (1957), LARSEN (1967), FASSBENDER (1969) e VALAYUTHAM (1980), estabelecendo os conceitos, importância e interpretação físico-química da fixação do íon fosfato pelos solos, sejam estes ácidos, neutros ou alcalinos, arenosos ou argilosos ou com óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. No Brasil, diversos pesquisadores tem-se preocupado com o problema, podendo mencionar entre outros: MALAVOLTA & PELEGRINO (1954), CATANI & GLORIA (1964), MELLO (1970) e BITTENCOURT & ZAMBELLO (1973).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Solos

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

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

Utilizou-se um minério contendo alto teor de argila de grade 2:1, com predominância de Vermiculita. O material foi finamente moído em um moinho de bola e passado através da peneira 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 moído, obtendo-se amostras homogeneizadas para cada dosagem de solo e minério. Os teores dos componentes das misturas são mostrados na Tabela 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.

### **Análise granulométrica**

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

### **Análise química de fertilidade das amostras**

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

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

| Nº da amostra | Localidade              | Série            | Comissão de Solos                         | Grande Grupo | Soil Survey Staff |
|---------------|-------------------------|------------------|---|--------------|-------------------|
| 01            | Bairro Paredão Vermelho | Paredão Vermelho | Latossol Vermelho Amarelo Fase arenosa    |              | Haplortox         |
| 10            | Bairro Tupi             | Quebra Dente     | Podzólico Vermelho Amarelo variação Laras |              | Typustalf         |

Tabela 2 - Quantidade de solo e minério vermiculítico 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            | 100% Quebra Dente                                   |
| 11            | 98,75% Quebra Dente + 1,25% Min. Vermiculítico      |
| 12            | 97,50% Quebra Dente + 2,50% Min. Vermiculítico      |
| 13            | 95,00% Quebra Dente + 5,00% Min. Vermiculítico      |
| 14            | 90,00% Quebra Dente + 10,00% Min. Vermiculítico     |
| 15            | 85,00% Quebra Dente + 15,00% Min. Vermiculítico     |
| 16            | 80,00% Quebra Dente + 20,00% Min. Vermiculítico     |
| 17            | 75,00% Quebra Dente + 25,00% Min. Vermiculítico     |

Tabela 3 - Análise granulométrica das amostras.

| Nº da amostra | Argila Calgon (%) | 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            | 7,3               | 73,0            | 0,0                    | 0,7              | 16,8            | 41,5           | 14,0                 | 19,7 |
| 11            | 7,8               | 71,9            | 0,0                    | 1,2              | 14,0            | 43,0           | 13,7                 | 20,3 |
| 12            | 8,3               | 71,7            | 0,0                    | 1,2              | 13,5            | 42,7           | 14,3                 | 20,0 |
| 13            | 8,1               | 68,8            | 0,1                    | 1,3              | 13,3            | 41,1           | 13,0                 | 23,1 |
| 14            | 9,1               | 66,1            | 0,0                    | 1,3              | 13,7            | 35,1           | 12,0                 | 24,8 |
| 15            | 10,4              | 64,6            | 0,0                    | 1,2              | 12,7            | 36,2           | 14,5                 | 25,0 |
| 16            | 10,7              | 58,9            | 0,0                    | 1,2              | 12,5            | 34,8           | 10,4                 | 30,4 |
| 17            | 12,2              | 52,6            | 0,1                    | 1,0              | 10,9            | 32,1           | 8,5                  | 35,2 |



Tabela 4 - Características químicas das amostras de solos.

| Nº da<br>Amostra | pH                        |              | Solúvel        |  | Teor trocável em miliequivalentes/100g de solo |                  |                  |                  |                |       |                     |       |              |   | % |  |  |
|------------------|---------------------------|--------------|----------------|--|--|------------------|------------------|------------------|----------------|-------|---------------------|-------|--------------|---|---|--|--|
|                  | H <sub>2</sub> O<br>1:2,5 | KCl<br>1:2,5 | K <sup>+</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup><br>me/100g | Na <sup>+</sup>                                | Ca <sup>++</sup> | Mg <sup>++</sup> | Al <sup>+3</sup> | H <sup>+</sup> | CTC   | Soma<br>de<br>bases | V     | Carbo-<br>no | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>livre |   |  |  |
| 01               | 5,4                       | 4,4          | 0,09           | 0,02                                     | 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          | 0,09           | 0,10                                     | 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          | 0,09           | 0,18                                     | 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          | 0,10           | 0,19                                     | 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          | 0,12           | 0,29                                     | 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          | 0,11           | 0,45                                     | 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          | 0,11           | 0,58                                     | 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          | 0,11           | 0,69                                     | 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          | 0,10           | 0,05                                     | 0,09   | 1,01             | 59,20            | 0,06             | 0,00           | 60,46 | 60,40               | 99,95 | 0,18         | 7,36                                    |   |  |  |
| 10               | 4,9                       | 4,1          | 0,09           | 0,01                                     | 0,01   | 2,05             | 0,51             | 0,29             | 2,56           | 5,22  | 2,63                | 50,38 | 0,81         | 1,92                                    |   |  |  |
| 11               | 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                                    |   |  |  |
| 12               | 5,5                       | 4,4          | 0,09           | 0,13                                     | 0,01   | 1,90             | 1,82             | 0,24             | 2,46           | 6,28  | 3,82                | 60,83 | 0,66         | 2,15                                    |   |  |  |
| 13               | 5,6                       | 4,7          | 0,09           | 0,16                                     | 0,02   | 2,05             | 3,39             | 0,11             | 2,16           | 7,71  | 5,55                | 71,98 | 0,75         | 2,79                                    |   |  |  |
| 14               | 5,9                       | 5,0          | 0,09           | 0,36                                     | 0,03   | 1,98             | 6,40             | 0,06             | 1,84           | 10,34 | 8,50                | 82,21 | 0,69         | 2,79                                    |   |  |  |
| 15               | 6,2                       | 5,5          | 0,10           | 0,43                                     | 0,05   | 1,92             | 9,41             | 0,06             | 1,62           | 13,10 | 11,48               | 87,63 | 0,66         | 3,70                                    |   |  |  |
| 16               | 6,5                       | 5,7          | 0,09           | 0,59                                     | 0,04   | 1,87             | 12,10            | 0,06             | 1,54           | 15,64 | 14,10               | 90,15 | 0,69         | 4,53                                    |   |  |  |
| 17               | 6,7                       | 5,9          | 0,10           | 0,59                                     | 0,05   | 1,84             | 15,01            | 0,06             | 1,14           | 18,14 | 17,00               | 93,71 | 0,63         | 5,10                                    |   |  |  |

### Análise mineralógica da fração argila

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

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

Os resultados obtidos na mineralogia da fração argila das amostras, baseados na identificação dos respectivos difratogramas são dados na Tabela 5.

Tabela 5. Análise mineralógica da fração argila das amostras

| Nº de amostra | Amostra               | Minerais de arg. contidos-x |           |       |
|---------------|-----------------------|-----------------------------|-----------|-------|
|               |                       | Caulinita                   | Vermicul. | Ilita |
| 01            | Solo Paredão vermelho | x                           |           |       |
| 09            | Min. Vermiculítico    | x                           | x         | x     |
| 17            | Min. Caulinítico      | x                           |           |       |
| 18            | Solo Quebra Dente     | x                           | x         | x     |

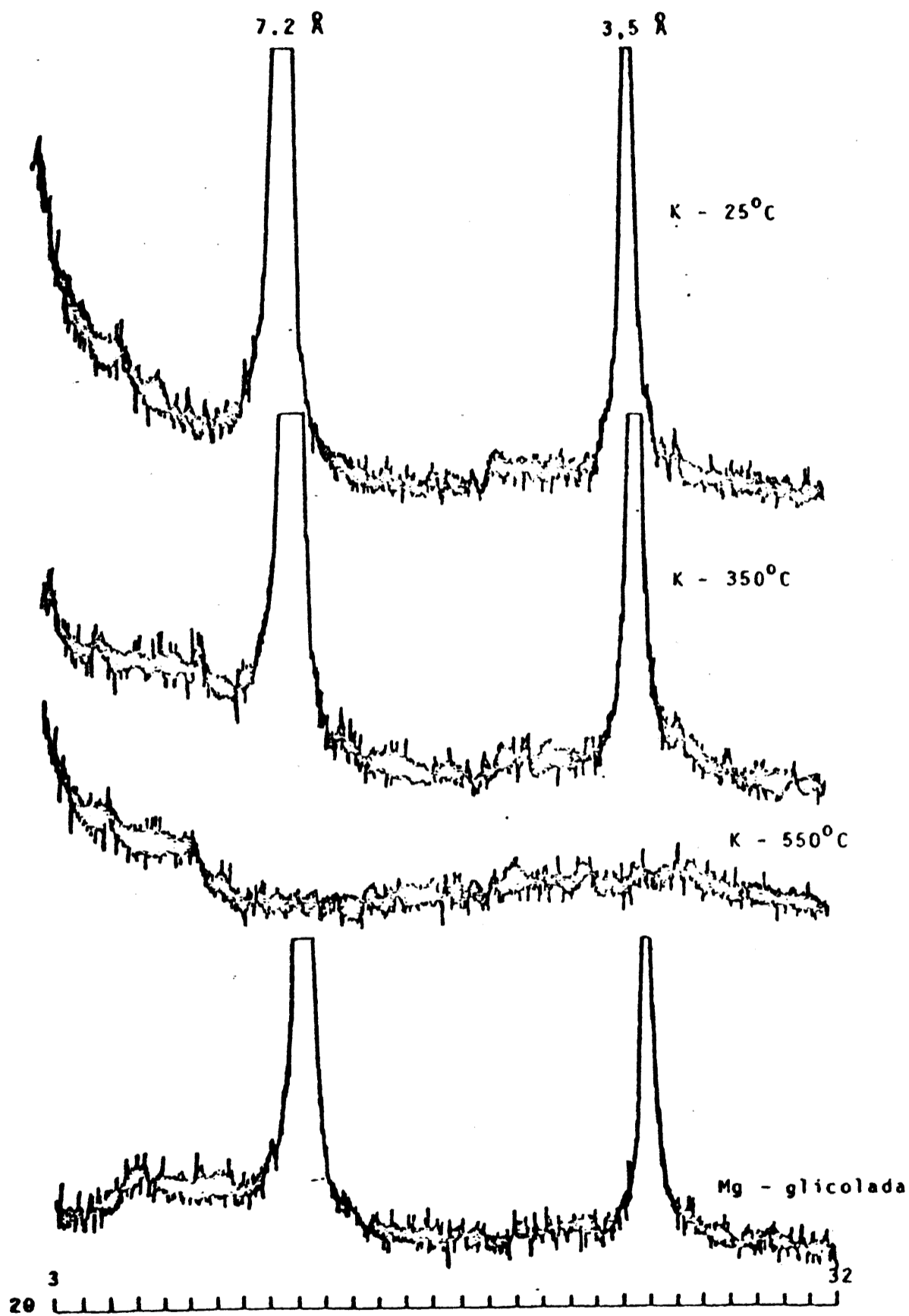


Figura 1. Difractogramas de raio-X da fração argila da amostra 01 (horizonte Ap do solo Paredão Vermelho).

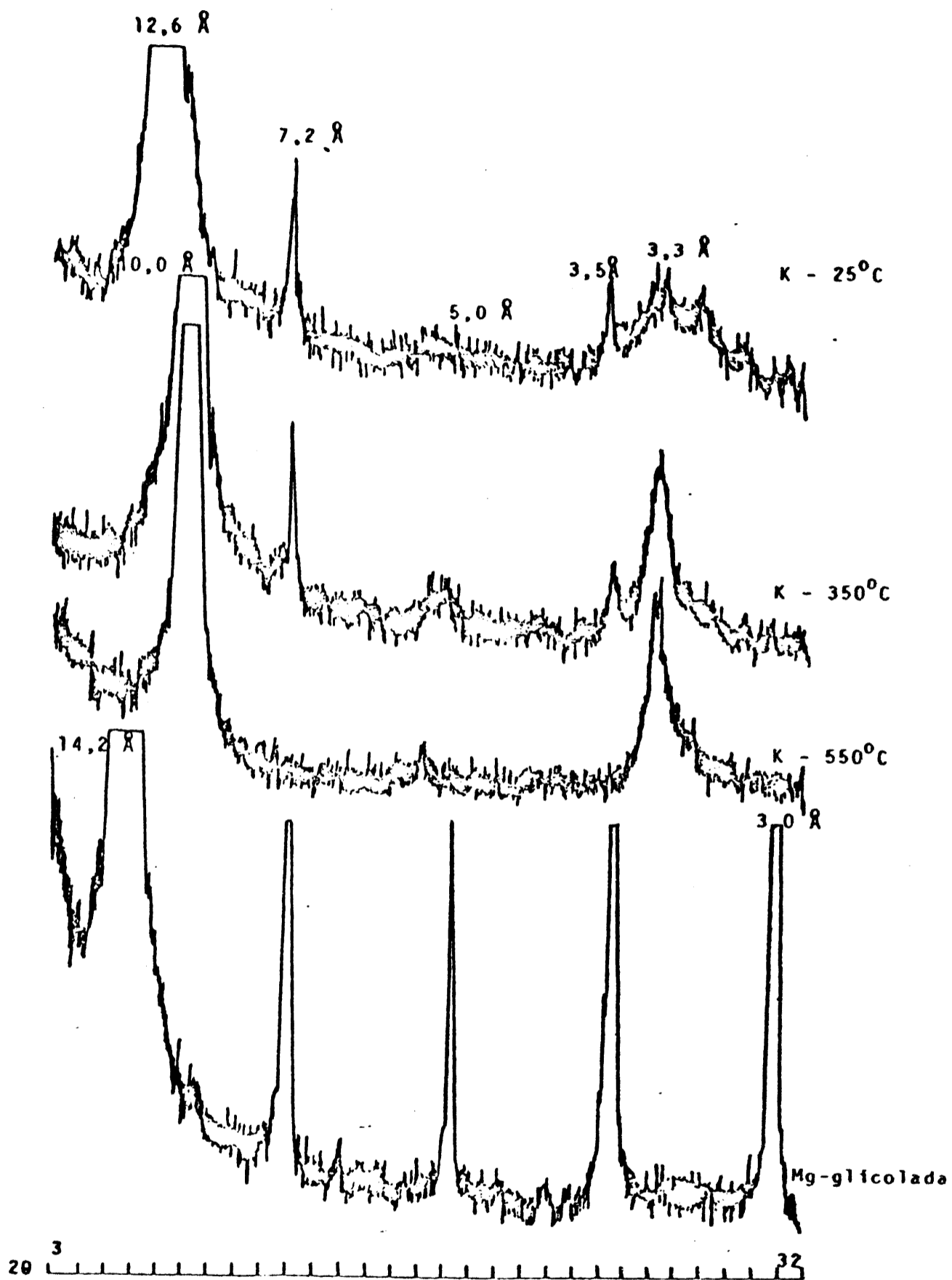


Figura 2. Difratoigramas de raio-X da fração argila da amostra 09 (minério vermiculítico).

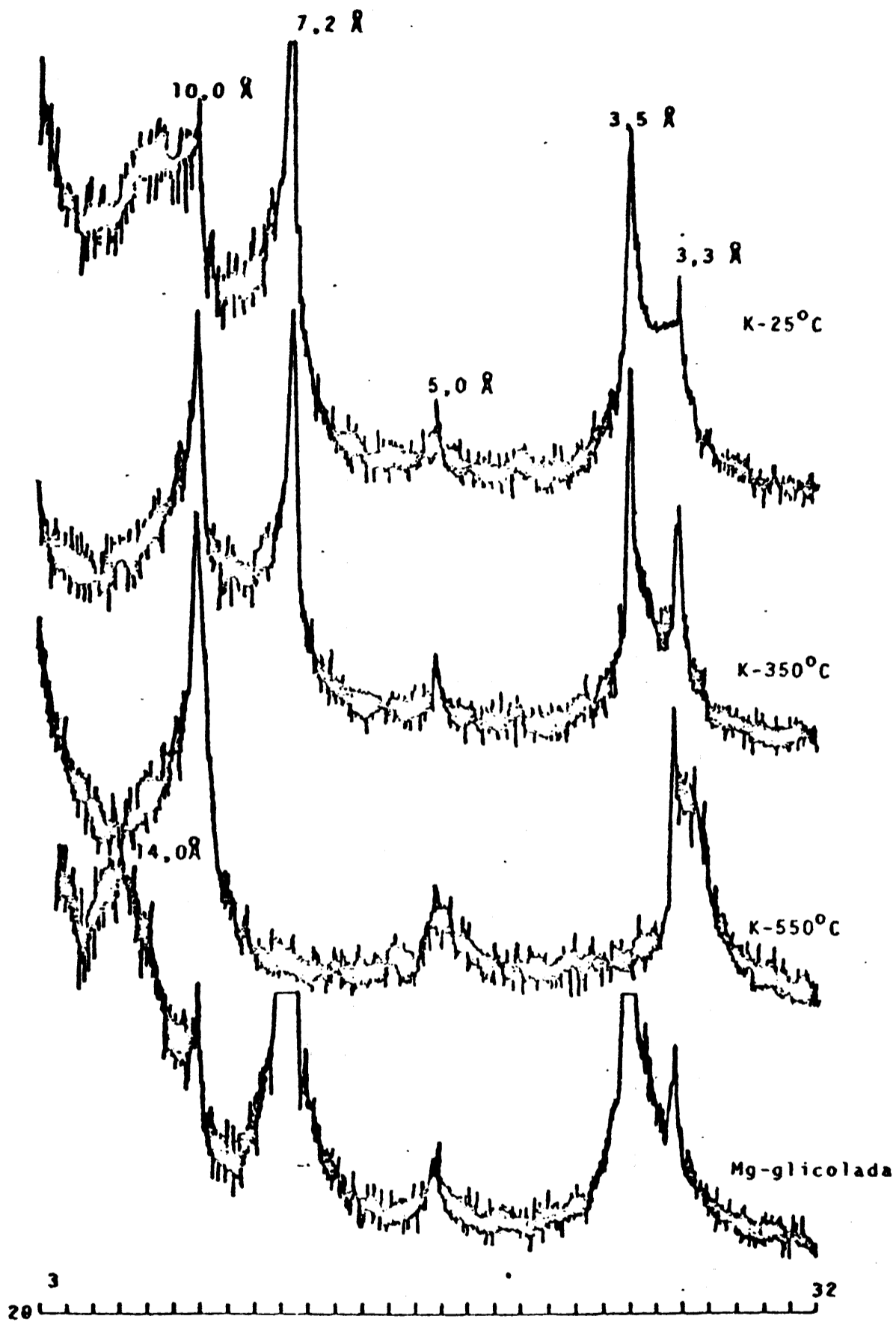


Figura 3. Difrato gramas de raio-X da fração argila da amostra 18 (horizonte Ap do solo Quebrada Dentada).

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

| Minerais       | Espaçamentos basais |                   |       |                                  |                                      |
|----------------|---------------------|-------------------|-------|----------------------------------|--------------------------------------|
|                | -----               |                   |       |                                  |                                      |
|                | Saturação com K     |                   |       |                                  |                                      |
|                | Natural<br>25°C     | Aquecido<br>350°C | 550°C | Saturação<br>com Mg<br>glicolada | Outros<br>espaçamentos<br>sat. com K |
| Caulinita      | 7,2 Å               | 7,2 Å             | -     | 7,2 Å                            | 3,5 Å                                |
| Illita         | 10 Å                | 10 Å              | 10 Å  | 10 Å                             | 5,0-3,3 Å                            |
| Montmorilonita | 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 submetido aos diversos tratamentos e irradiações com raio-X.

### **Determinação da capacidade de fixação de fósforo pelas plantas**

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 presta da atenção especial à distribuição homogênea das soluções às terras, procurando umedecê-las por igual. O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado com 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 de 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 & 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:

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

sendo:

A = fósforo em ppm obtido após incubação

B = fósforo em ppm originário do solo

C = fósforo em ppm adicionado ao solo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### **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 7 e 8.

Os resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8 mostram um acréscimo da capacidade de fixação de fósforo pelas amostras dos dois solos quando o teor de minério aumentou. Observa-se que a quantidade de fósforo fixada cresceu em valores absolutos (ppm de P) e em valores relativos (% de P fixado).

A análise de variância dos tratamentos, apresentada na Tabela 9, 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.

Dos dados das Tabelas 7 e 8, 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 porcenta-



Tabela 7 - 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.

| Amostra<br>nº<br>(Tratamento) | Tempo de incubação = 10 dias |               |                  |               | Tempo de incubação = 20 dias |               |                  |               |
|-------------------------------|------------------------------|---------------|------------------|---------------|------------------------------|---------------|------------------|---------------|
|                               | P adic. = 50ppm              |               | P adic. = 100ppm |               | P adic. = 50ppm              |               | P adic. = 100ppm |               |
|                               | ppm P<br>fixado              | % P<br>fixado | ppm P<br>fixado  | % P<br>fixado | ppm P<br>fixado              | % P<br>fixado | ppm P<br>fixado  | % P<br>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 | = | 5%     | 0,9808 | 1%     | 1,1531 |
| Tempo dentro do tratamento e da dose de P  | = | 0,6109 |        | 0,8108 |        |
| Dose de P dentro do tratamento e do tempo  | = | 0,6109 |        | 0,8108 |        |

C.V. = 1,7681

Tabela 8 - 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 n.º (tratamento) | Tempo de incubação = 10 dias |                  |                  | Tempo de incubação = 20 dias |                  |                  |
|--------------------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------------------|------------------|------------------|
|                          | P adic. = 50ppm              | P adic. = 100ppm | P adic. = 100ppm | P adic. = 50ppm              | P adic. = 100ppm | P adic. = 100ppm |
|                          | ppm P fixado                 | % P fixado       | ppm P fixado     | ppm P fixado                 | % P fixado       | % P fixado       |
| 10                       | 28,30                        | 56,60            | 44,50            | 29,00                        | 58,00            | 46,93            |
| 11                       | 28,81                        | 57,63            | 44,87            | 29,63                        | 59,27            | 50,23            |
| 12                       | 29,71                        | 59,43            | 46,10            | 30,66                        | 61,33            | 53,77            |
| 13                       | 31,20                        | 62,40            | 48,30            | 31,78                        | 63,57            | 55,40            |
| 14                       | 33,15                        | 66,30            | 51,93            | 33,28                        | 66,57            | 56,33            |
| 15                       | 35,23                        | 70,47            | 56,97            | 35,73                        | 71,47            | 60,13            |
| 16                       | 36,85                        | 73,70            | 59,13            | 37,35                        | 75,70            | 61,57            |
| 17                       | 37,95                        | 75,90            | 62,23            | 38,91                        | 77,83            | 63,90            |
| 09                       | 41,05                        | 82,10            | 68,97            | 42,26                        | 84,53            | 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

gens 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 mostrados pelas Figuras 4 e 5, 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 4 e 5) 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.

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 no teor e na natureza da argila adicionada, mas sempre ligando os fatores: pH, areia total, ferro livre, alumínio, cálcio, magnésio, capacidade de troca ca-

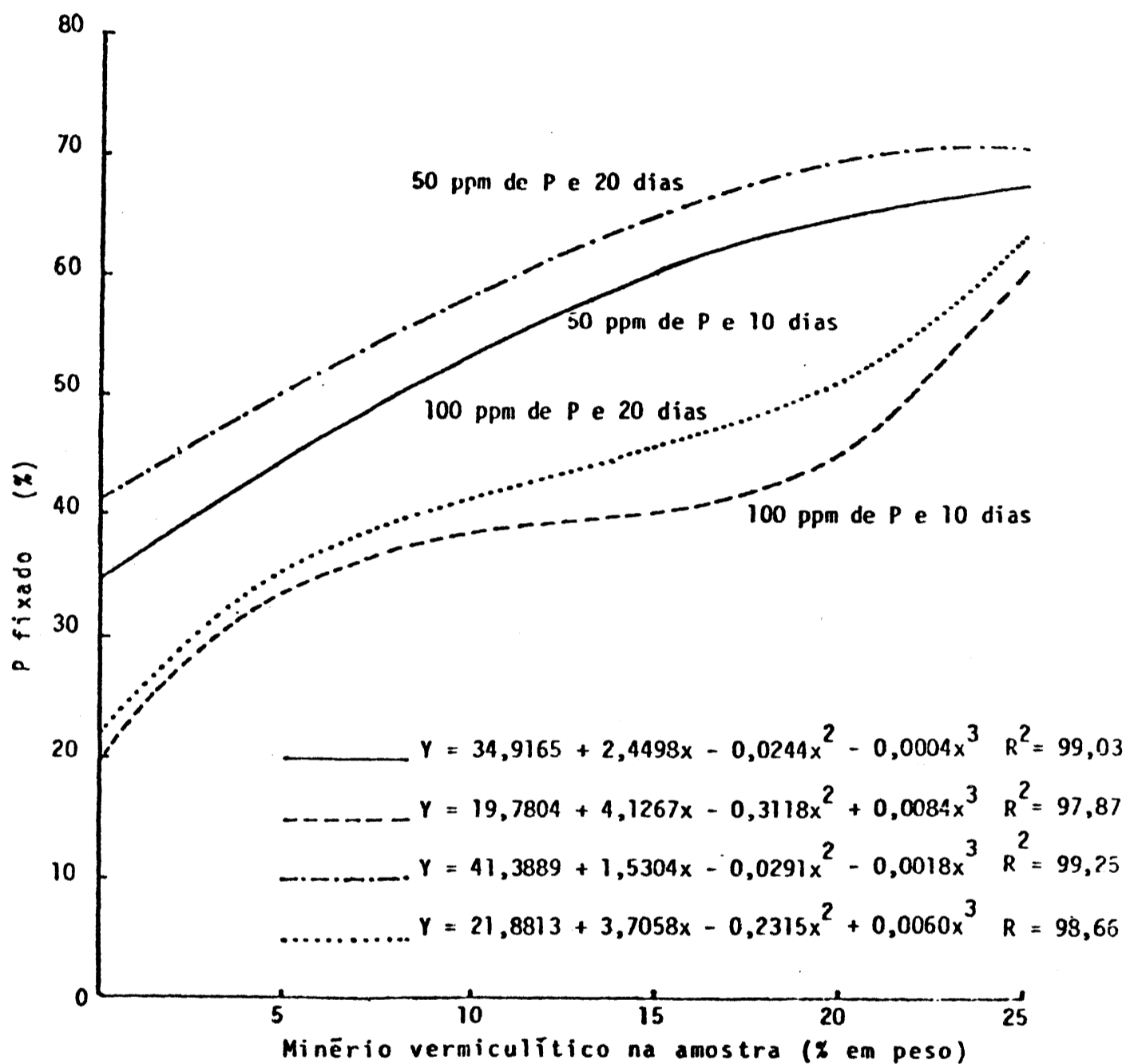


Figura 4 - Curvas de fixação de P para o solo Paredão Vermelho com doses variáveis de minério vermiculítico.

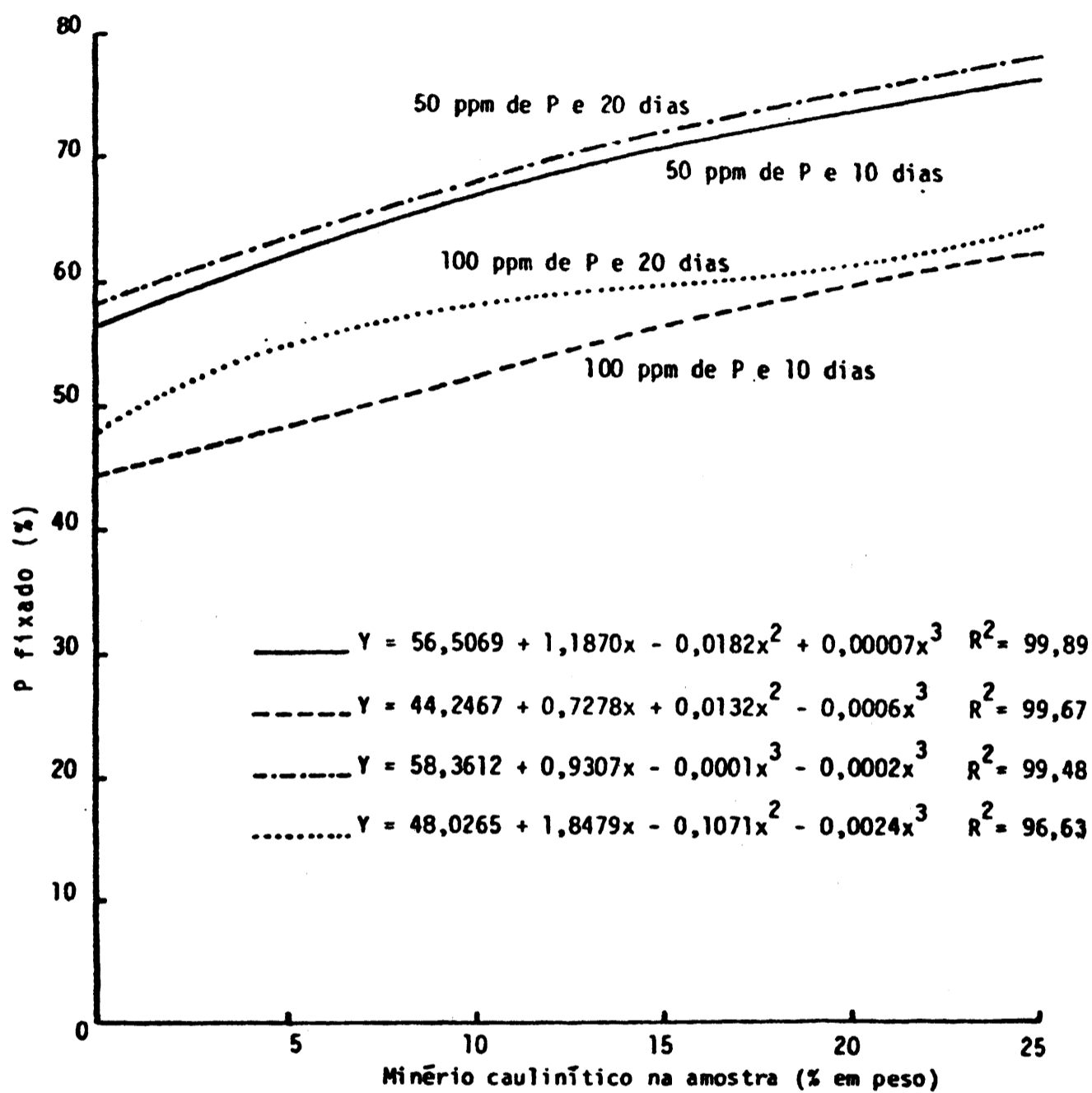


Figura 5 - Curvas de fixação de P para o solo Quebra Dente com doses variáveis de minério vermiculítico.

tiônica e percentagem 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.

### **Influência do teor de argila**

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

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.

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.

Na Tabela 4, observa-se que o pH dos tratamentos com doses variáveis de vermiculita não acusa valores me-

nores 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 fosfatados. O comportamento desses óxidos na fixação de fósforo, depende de sua mineralogia, a qual não foi determinada neste trabalho.

De acordo com CHANG & 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 do fósforo pelos compostos de cálcio.

LINDSAY *et alli* (1962) apontam que o fosfato aplicado em solos com alto teor de  $\text{Ca}^{++}$  e em solos alcalinos precipita-se usualmente como fosfato bicálcio 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 & SOPER (1967), o magnésio também reage com o fosfato adicionado aos solos, formando fosfato bimagnésico trihidratado ( $\text{Mg}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e/ou fosfato bimagnésico, que por dissolução forma o fosfato trimagnésico menos solúvel em água.

KUO & 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 de fixação.

O efeito da capacidade de troca de cátions (CTC) e de porcentagem de saturação de bases (V %) sobre a porcentagem do fósforo fixado pelos solos, revelando corre-

Tabela 9 - Análise de variância para a porcentagem de P fixado pelas amostras com doses crescentes de minério vermiculítico.

| Causas de<br>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%



lações 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.

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 teores 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* (1968) 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.

O teor de areia total influenciou significativamente a capacidade de fixação do fósforo pelas amostras, apresentando correlações negativas. Este resultado é consequência da adição de vermiculita, ao se diluir o eleva

do 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.

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

Os dados apresentados nas Tabelas 7 e 8 mostram que a fixação de fósforo cresce com o aumento do tempo de contato entre as amostras de solo e do íon fosfato adicionada, 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 nas Figuras 4 e 5, 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 & 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.

### **Efeito na fixação de fósforo causado pela quantidade de fosfato aplicado**

Os resultados deste trabalho, contidos nas Tabelas 7 e 8, 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 6 e 7, referentes as porcentagens do fósforo fixado pelas amostras em função dos teores variáveis de minério, com as doses de 50 e 100ppm 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).

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.

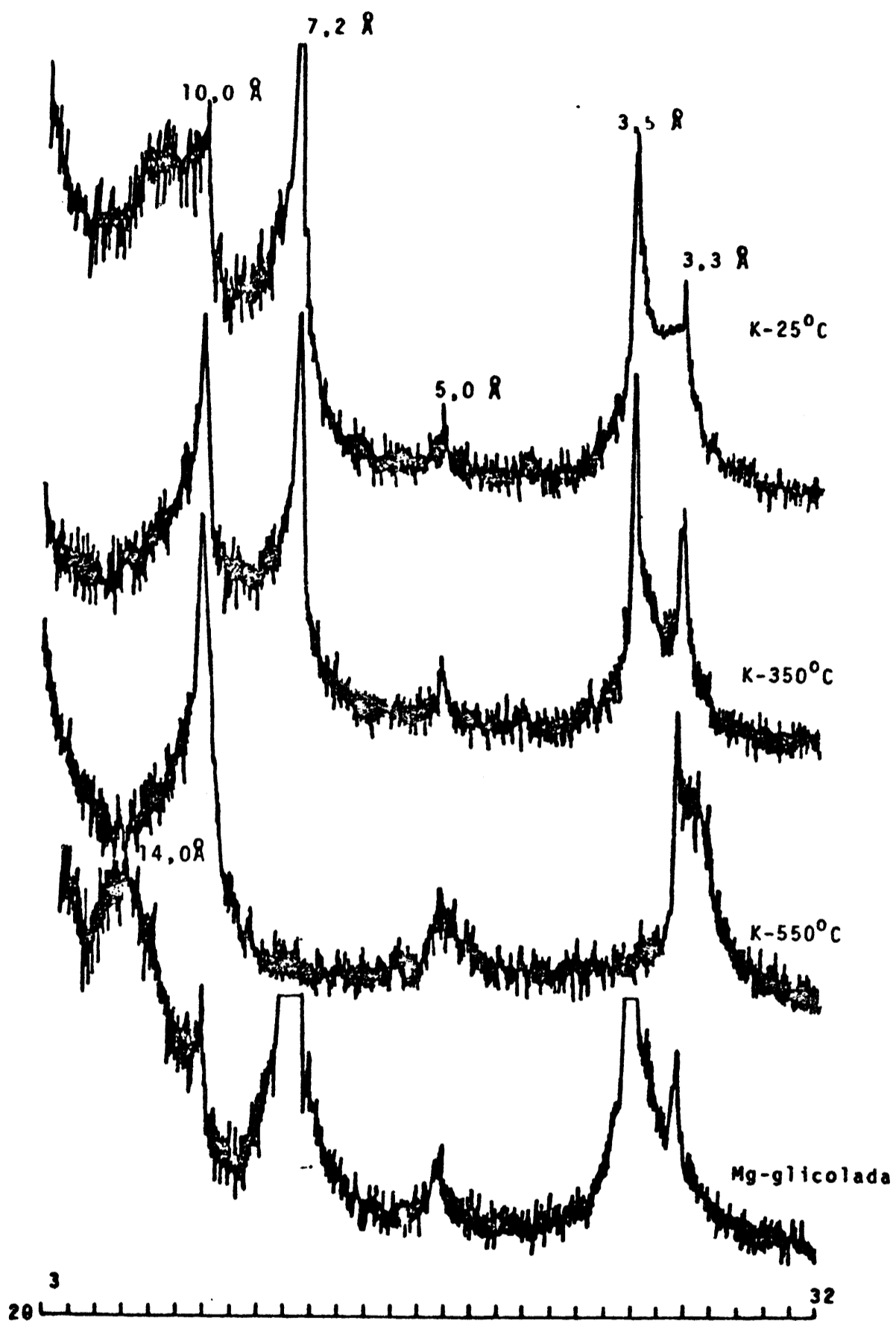


Figura 6 - Difratoogramas de raio-X da fração argila da amostra 18 (horizonte Ap do solo Quebra Den - te).

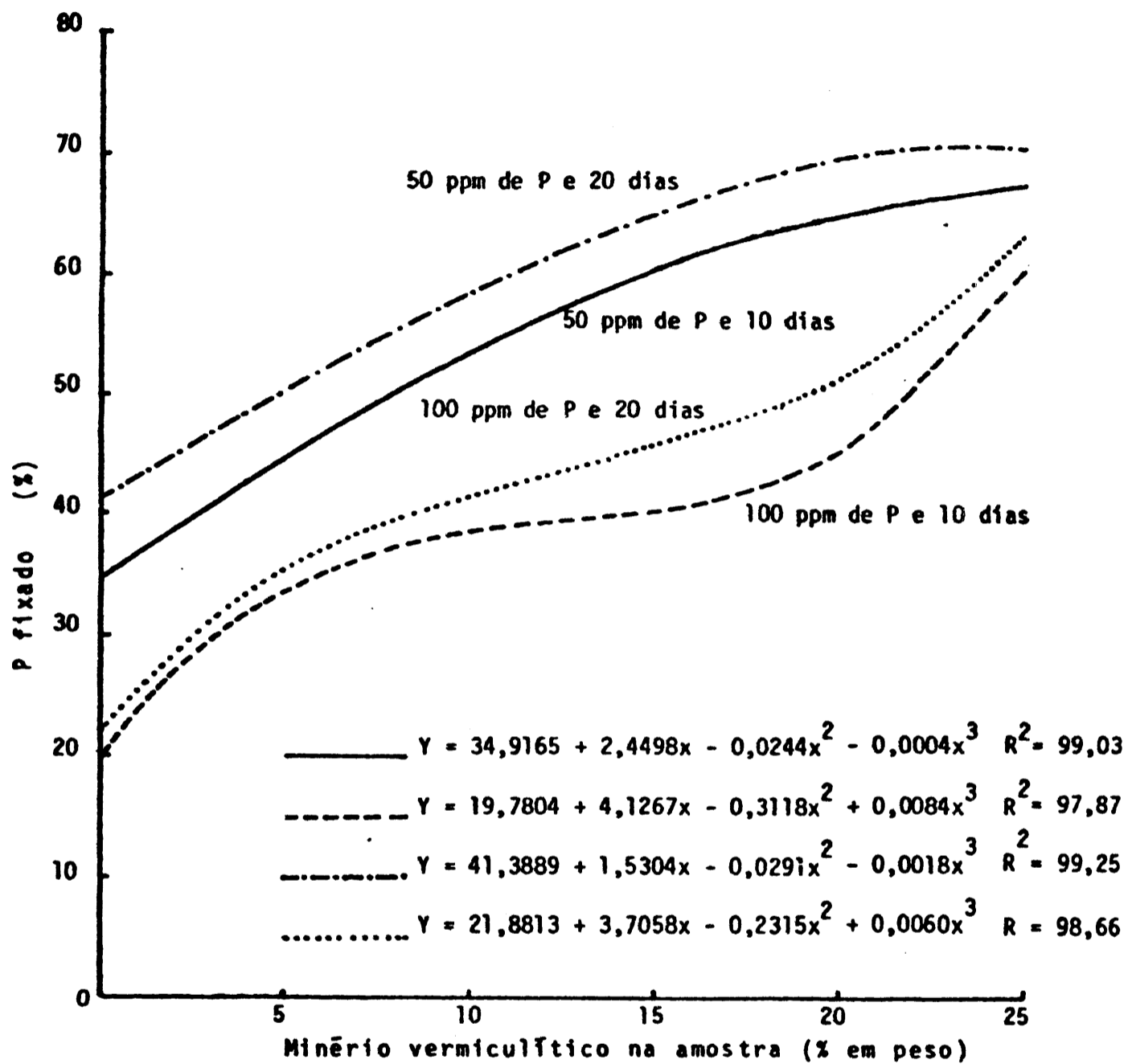


Figura 7 - Curvas de fixação de P para o solo Paredão Vermelho com doses variáveis de minério vermiculítico.

## CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos neste trabalho, foi possível concluir que:

- a) 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 caulínico e que o solo Paredão Vermelho com argila de grade 1:1;
- b) 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;
- c) 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;
- d) 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).

## SUMMARY

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

Vermiculitic and kaolinitic materials were used to determine the effects 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 clayed materials and soils were analysed as to their mineralogical characteristics. The chemical characteristics and particle size distribution of the samples were also determined.

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

1. The vermiculitic material and the Podzolic soil had a greater phosphorus fixing capacity than the kaolinitic 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. 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.
4. 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.

## LITERATURA CITADA

- BITTENCOURT, V.C.; ZAMBELLO E., 1973. Comportamento do fósforo em solos tropicais. I. Isotermas de Adsorção. Boletim BC-012, CENA-Piracicaba, 24 p.
- CATANI, R.A.; GLÓRIA N.A., 1964. Evaluation of the capacity of phosphoro fixation by the soils through the isotopic exchange using  $^{32}\text{P}$ . An. Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz", **21**: 230-237.
- CATANI, R.A.; JACINTHO A.O., 1974. **Avaliação da fertilidade do solo: métodos de análise**, Piracicaba, Livrões, 61 p.
- CHANG, S.C.; JACKSON, M.L., 1957. Solubility product of iron phosphate. Proc. Soil Sci. Soc. Am. **21**: 265 - 269.
- FASSBENDER, H.W., 1969. Retención y transformación de fosfatos en ocho latossolos de la Amazonia del Brasil. Fitotecnia Latinoamericana **6** (1): 115-126.
- GHANI, M.O.; ISLAM, M.A., 1946. Phosphate fixation in acid soils and its mechanism. Soil Science **62**: 293 - 306.
- HEMWALL, J.B., 1957. The fixation of phosphorus by soils. Advances in Agronomy **9**: 95-111.
- JACKSON, M.L., 1956. **Soils chemical analysis: advanced course**, Madison, Wis., Univ. of Wis., 991 p.
- KILMER, V.J.; ALEXANDER, L.T., 1949. Method of making mechanical analysis of soils. Soil Science **63**: 15 - 26.
- KUO, S.; MIKKELSEN, D.S., 1979. Effect of magnesium on phosphate adsorption by calcium carbonate. Soil Science, **127**(2): 65-73.



- KURTZ, L.T., 1953. Inorganic phosphorus in acid and neutral soils. In: PIERRE, W.H. e NORMAN, A.G., ed., **Soil and fertilizer phosphorus in crop nutrition**, New York, Academic Press, p. 59-88.
- LARSEN, S., 1967. Soils phosphorus. *Advances in Agronomy* **19**: 151-210.
- LINDSAY, W.L.; FRAZIER A.W.; STEPHENSON, H.J., 1962. Identification of reaction from phosphate fertilizer, in soil. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* **26**: 446-452.
- MALAVOLTA, E.; PELLEGRINO, D., 1954. Nota sobre algumas transformações de superfosfato radioativo em terra roxa. *Revista de Agricultura, Piracicaba*, **29**: 317-23.
- MELLO, F.A.F., 1970. Um método para avaliar a capacidade de fixação de fosfato pelo solo, empregando o  $P^{32}$ . *An. Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz"* **27**: 347-352.
- OLSEN, S.R., 1953. Phosphorus in alkaline and calcareous soils. Inorganic phosphorus in alkaline and calcareous soils. In: PIERRE, W.H.; NORMAN, A.G., ed., **Soil and fertilizer phosphorus in crop nutrition**, New York, Academic Press, p. 89-122.
- PISSARIDES, A.; STEWART, J.W.; RENNIE, D.A., 1968. Influence of cation saturation on phosphorus adsorption by selected clay minerals. *Can. Journ. Soil Sci.* **48**: 151-157.
- RACZ, G.J.; SOPER, R.J., 1967. Reaction products of orthophosphates in soils containing varying amounts of calcium and magnesium. *Can. Journ. Soil Sci.* **48**: 265-269.
- RANZANI, G.; FREIRE, O.; KINJO, T., 1966. **Carta de Solos do Município de Piracicaba**, Piracicaba, Centro de Estudos de Solos da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", USP, 85 p.

VELAYUTHAM, M., 1980. The problem of phosphate fixation by minerals and soil colloids. Phosphorus in agriculture, Paris, **77**: 1-8.

WILD, A., 1953. The effect of exchangeable cation on the retention of phosphate by clay. Jour. Soil Sci. **4**: 72-85.