

DESSORÇÃO DO FOSFATO ADSORVIDO EM LATOSSOLOS SOB VEGETAÇÃO DE CERRADO. II. REVERSIBILIDADE DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE FOSFATO EM RELAÇÃO AO pH DA SOLUÇÃO EM EQUILÍBRIO¹

JAIR ROCHA LEAL² e ARY CARLOS X. VELLOSO³

SINOPSE.- Foi estudada a influência do pH na adsorção de fosfato em latossolos sob vegetação de cerrado, através do equilíbrio dos solos com soluções de KH_2PO_4 , de concentrações crescentes ($1 \times 10^{-4}\text{M}$ a $8 \times 10^{-4}\text{M}$), a 25°C , em pH 4 e pH 7, bem como avaliada a dessorção do fosfato adsorvido a pH 4 ao se reajustar o pH da solução de 4 para 7 e estabelecer novo equilíbrio.

O pH tem grande influência sobre a adsorção máxima de fosfato dos latossolos, diminuindo a adsorção com a elevação do pH. Ao se reajustar o pH da solução em equilíbrio de 4 para 7 foi obtida uma dessorção do fosfato anteriormente adsorvido, da ordem de 14 a 28%.

A menor dessorção mostrou tendências de estar relacionadas aos maiores teores de óxidos amorfos de alumínio presentes.

INTRODUÇÃO

É ponto de vista generalizado que a adsorção do fosfato varia com o pH. Estudos recentes de dessorção de fosfato em relação ao pH têm mostrado que parte do fosfato adsorvido reverte à solução ao se elevar o pH da solução em equilíbrio (Muljadi *et al.* 1966).

Em face de serem ácidos os latossolos sob vegetação de cerrado, com elevada capacidade de adsorção de fosfato, a calagem deverá ser prática indispensável nessas áreas. Com a consequente elevação do pH, parte do fosfato adsorvido poderá passar à solução e se tornar assim, disponível às plantas.

Como complementação ao estudo de adsorção realizado em trabalho anterior (Leal & Velloso 1973), resolvemos estudar a reversibilidade do fosfato adsorvido com relação ao pH em alguns daqueles solos.

Nossos objetivos foram: a) avaliar a extensão da reversibilidade do fosfato adsorvido ao se variar o pH da solução de 4 para 7; b) correlacionar a reversibilidade do fosfato em relação ao pH com os componentes da fração argila dos solos; c) comparar a reversibilidade do fosfato adsorvido nestes solos com os dados encontrados na literatura.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos

Os solos foram selecionados dentre aqueles utilizados em estudo anterior de adsorção (Leal & Velloso 1973),

¹ Aceito para publicação em 26 jan. 1972.

Parte da tese apresentada pelo primeiro autor para obtenção do grau de M.Sc. na Escola de Pós-Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ).

² Professor Assistente do Departamento de Solos da UFRRJ Km 47, Campo Grande, GB, ZC-26.

³ Professor Assistente do Departamento de Química da UFRRJ.

correspondendo a diversos níveis de capacidade de adsorção de fósforo. Estes solos foram os seguintes:

Solo 4: Latossolo Roxo, fase cerrado;

Solo 5: Latossolo Vermelho-Escuro, fase cerrado;

Solo 7: Latossolo Vermelho-Amarelo, distrófico, textura argilosa, fase cerrado;

Solo 9: Latossolo Vermelho-Amarelo, fase cerrado.

As características químicas, granulométricas e mineralógicas dos solos foram apresentadas em trabalho anterior (Leal & Velloso 1973).

Os solos foram saturados com potássio através de contacto por uma semana com solução de KCl 1M, após o que a solução foi removida, o solo lavado duas vezes, por sifonação, com água destilada, e secado ao ar.

Isoterma de dessorção

Procedimento

Diversas porções de 1 g de solo foram agitadas com 50 ml de solução de KH_2PO_4 , com concentração variando de $1 \times 10^{-4}\text{M}$ a $8 \times 10^{-4}\text{M}$. Todas as soluções eram 0,02M em KCl. Utilizou-se um agitador tipo Wagner. Cada solo teve o procedimento repetido em três condições diferentes:

1.ª) agitação por 48 horas, ajustando-se nas primeiras 24 horas o pH da solução para o valor 4;

2.ª) agitação por 48 horas, ajustando-se nas primeiras 24 horas o pH da solução para o valor 7;

3.ª) uma primeira agitação por 48 horas na qual o pH foi ajustado para o valor 4 (nas primeiras 24 horas); em seguida, um segundo período de agitação de 48 horas no qual o pH foi reajustado para 7 com solução de KOH 0,1N.

O fosfato adsorvido nas três condições foi calculado pela diferença entre as concentrações inicial e final das soluções.

Dosagem do fósforo

Adotou-se o método colorimétrico de molibdato de amônio reduzido pelo cloreto estânico em meio sulfúrico (Jackson 1958).

Adsorção máxima

Para a obtenção de parâmetros que pudessem dar uma idéia quantitativa da dessorção obtida com o reajustamento do pH da solução em equilíbrio, aplicou-se aos dados de adsorção, nas três condições, a isoterma de Langmuir, através da qual foram calculados os valores de adsorção máxima. Estes valores usados para comparar a adsorção nas diversas condições serviram também para avaliar a dessorção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Fig. 1 a 4 apresentam as isotermas de adsorção de fosfato pelos solos a pH 4, a pH 7 e a pH 4 reajustado para pH 7. O exame destas isotermas revela, de início, que o pH influencia a adsorção de fosfatos, principalmente nas regiões I e II da isoterma, aumentando a adsorção com o decréscimo do pH.

Muljadi *et al.* (1966) mostraram igual comportamento para a caulinita, gibsitita e pseudoboehmita. Estes autores derivaram uma expressão, que mostra a influência de acidez, baseada na 1.^a etapa do mecanismo de adsorção proposto para as regiões I e II da isoterma, ou seja, a etapa correspondente à hidrólise superficial do grupamento OH⁻. Demonstraram que, quando a concentração do fosfato em solução é adequada para preencher os pontos de adsorção nas regiões I e II, a quantidade de fosfato adsorvido (V) em uma destas regiões poderia ser determinado pela expressão

$$\frac{1}{V_I} = \frac{1}{K_I^I V_I^M} + \frac{1}{[H^+]} + \frac{1}{V_I^M}$$

onde V_I = quantidade de fosfato adsorvido na região I (V_{II} para a região II), K_I^I = constante de equilíbrio para a hidrólise do primeiro OH⁻ (K_I^{II} para a hidrólise do 2.^o grupamento OH⁻), e V_I^M = número máximo de pontos de adsorção na região I (V_{II}^M para a região II).

A equação acima indica que $[H^+]$ determina o número de pontos de adsorção. Aqueles autores verificaram ainda, pelos dados obtidos, que o pH pouco alterava a proporção dos pontos de adsorção nas regiões I e II, sendo seu grande efeito sobre o número de pontos de adsorção nas mesmas. Hingston *et al.* (1967, 1968) mostraram também para a goetita que a adsorção de fosfato cai com a elevação do pH.

As isotermas de adsorção apresentadas permitem ainda a constatação de que o fosfato adsorvido foi em parte reversível em relação ao pH, quando variado de 4 para 7, nas três regiões de adsorção. Reversibilidade semelhante foi observada para a caulinita, ao se variar o pH de 5 para 9 (Muljadi *et al.* 1966). Não encontramos na literatura dados referentes à reversibilidade com o pH para o fosfato adsorvido a óxidos de alumínio, componentes presentes, em teores elevados, em nossos solos. Entretanto, as isotermas distintas encontradas por Muljadi *et al.* (1966) em diversos valores de pH, para a gibsitita e pseudoboehmita, à semelhança da caulinita, permite prever certa reversibilidade.

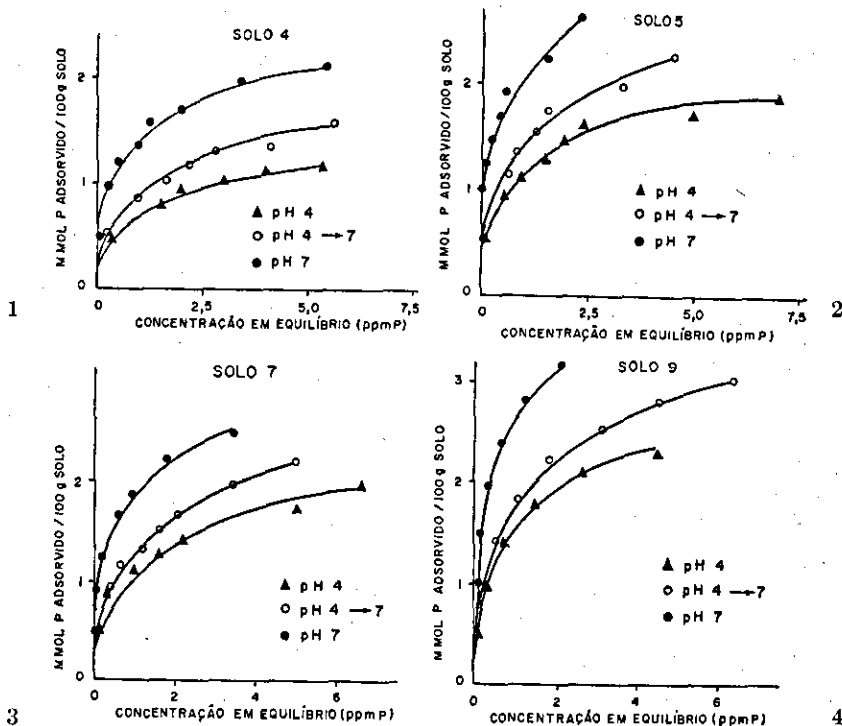


FIG. 1 a 4. Influência do pH na isoterma de adsorção de fosfato (25°C) nos solos 4, 5, 7 e 9.

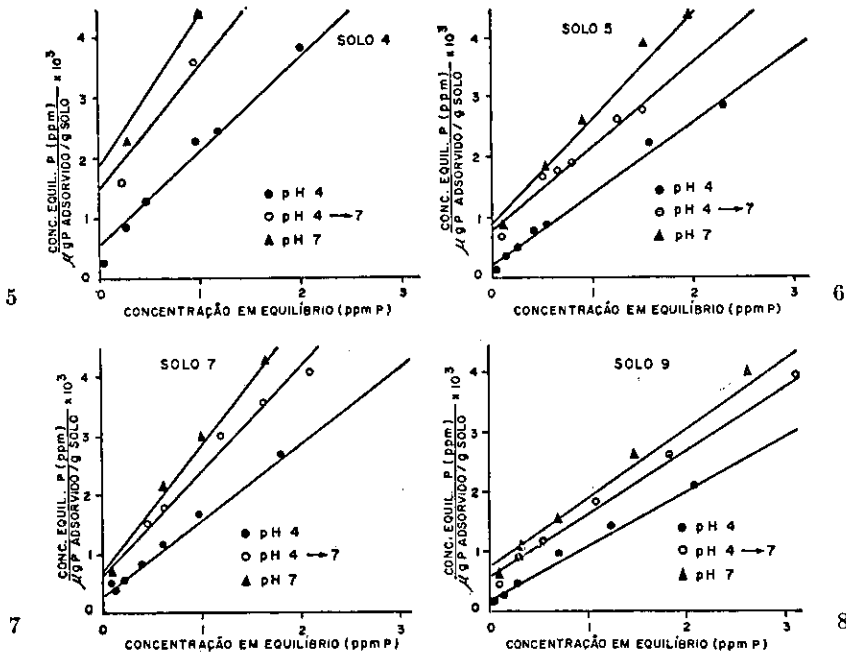


FIG. 5 a 8. Aplicação da equação de Langmuir às isotermas de adsorção de fosfato nos solos 4, 5, 7 e 9, obtidas para diversos valores de pH.

Com os dados das isotermas de adsorção foram “plotadas” isotermas de Langmuir, apresentadas nas Fig. 5 a 8. Pode-se observar a perfeita adequação dos dados a esta isoterma nas três condições estudadas: pH 4, pH 7 e pH 4 reajustado para pH 7. Evidencia-se uma vez mais a influência do pH na adsorção bem como a reversibilidade do fosfato adsorvido ao ser variado o pH da solução em equilíbrio de 4 para 7. Para se ter uma avaliação quantitativa da reversibilidade, foram determinados os valores de capacidade máxima de adsorção (b) para as três condições e calculadas as percentagens de desorção (Quadro 1). Estes dados permitem observar que os solos com os maiores teores de óxidos amorfos de alumínio, solos 9 e 5, apresentaram as menores percentagens de desorção com o pH.

Esta tendência de correlação negativa entre os teores de óxidos de alumínio e a desorção em relação ao pH havia sido observada com a desorção em relação à concentração. Este fato poderia ser explicado pela maior superfície específica dos óxidos de alumínio em relação, por exemplo, à caulinita (Muljadi *et al.* 1966).

A comparação dos resultados de desorção com respeito ao pH com os valores de K, mostra, à semelhança do que ocorreu com a desorção em relação à concentração, uma tendência de estar associada a maior desorção aos menores valores de K.

A desorção em relação ao pH poderia ser explicada em face da teoria moderna de adsorção de Hingston *et al.* (1967, 1968). Segundo esta teoria, para que haja desorção de ânion especificamente adsorvido é essencial tornar a carga da superfície do adsorvente mais negativa do que o valor em que ocorreu a adsorção daquele ânion. Ânions capazes de adsorção específica em maior quantidade do que o ânion adsorvido podem tornar a superfície mais negativa. O aumento da carga negativa produzida pela nova adsorção possibilita a desorção do ânion presente por hidrólise superficial. O mesmo efeito de aumento da carga negativa global (“net negative charge”) é causado pela elevação do pH, que aumenta assim a adsorção de íons hidroxílicos. Dessa forma, o fosfato adsorvido em um pH mais baixo poderia ser desorvido ao se elevar o pH.

Os resultados apresentados e a discussão decorrente evidenciam que os valores da capacidade máxima de adsorção a pH 7 encontrados nesse experimento de desorção não se coadunam com os valores encontrados a pH 5 no experimento de adsorção (Leal & Velloso 1973).

QUADRO 1. Adsorção máxima de fosfato pelos solos a pH 4, pH 7 e pH 4 reajustado para pH 7

Solos	pH	Adsorção máxima	Desorção com o pH (%)	K
4	4	64	25,0	0,31
	7	40		
	4-7	48		
5	4	84	14,3	0,56
	7	58		
	4-7	72		
7	4	79	27,8	0,42
	7	48		
	4-7	57		
9	4	100	13,8	0,46
	7	86		
	4-7	94		

De fato, com base naqueles dados, não seria de se esperar que a capacidade máxima de adsorção a pH 7 fosse equivalente ou superior àquela a pH 5, como foi encontrado para os solos 4, 5 e 9. Entretanto, os diferentes tratamentos a que foram submetidos os solos para o experimento da reversibilidade com o pH, tais como contato prolongado com solução IM de KCL, lavagens com água e secagem, poderiam de algum modo modificar as propriedades adsorventes dos solos.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- 1) o pH teve grande influência sobre a adsorção máxima de fosfato nos latossolos estudados, diminuindo a adsorção com a elevação do pH;
- 2) ao se elevar o pH da solução em equilíbrio de 4 para 7, foi obtida dessorção do fosfato adsorvido da ordem de 14 a 28%;
- 3) a neutralização da acidez dos latossolos estudados, através de calagem, poderá resultar não só na redução

da capacidade atual de adsorção de fosfato, como também implicará numa certa reversibilidade do fosfato adsorvido;

- 4) a reversibilidade do fosfato adsorvido em relação ao pH mostrou tendência de correlação negativa com os teores de óxidos amorfos de alumínio presentes no solo.

REFERÊNCIAS

- Hingston, F.J., Atkinson, R.J., Posner, A.M. & Quirk, J.P. 1967. Specific adsorption of anions. *Nature* 215:1459-1461.
- Hingston, F.J., Atkinson, R.J., Posner, A.M. & Quirk, J.P. 1968. Specific adsorption of cations on goethite. *Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci.* Vol. 1, p. 669-678.
- Jackson, M.L. 1958. *Soil chemical analysis*. Prentice-Hall, New Jersey. 498 p.
- Leal, J.R. & Velloso, A.C. 1973. Adsorção de fosfato em latossolos sob vegetação de cerrado. *Pesq. agropec. bras., Sér. Agron.*, 8:81-88.
- Muljadi, D., Posner, A.M. & Quirk, J.P. 1966. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudo-boehmite. Part I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. *J. Soil Sci.* 17:212-229.

ABSTRACT.- Leal, J.R.; Velloso, A.C.X. [*Desorption of phosphate in oxisols covered by humid brushland (savannah). II. The reversibility of the phosphate adsorption isotherm with respect to the pH of the equilibrium solution.*]. Dessorção do fosfato adsorvido em latossolos sob vegetação de cerrado. II. Reversibilidade da isoterma de adsorção de fosfato em relação ao pH da solução em equilíbrio. *Pesquisa Agropecuária Brasileira, Série Agronomia*. (1973) 8, 89-92 [Pt, en] Univ. Fed. Rural do Rio de Janeiro, Km 47, Rio de Janeiro, GB, ZC-26, Brazil.

Experiments were carried out in four oxisols under cerrado vegetation (savannah) to investigate the reversibility of the adsorption isotherm with respect to pH of the equilibrium solution. The adsorbed phosphate was apparently reversible with respect to pH value for the change from pH 4 to 7.

Soils containing phosphate previously adsorbed showed a desorption of the order 14% to 28%, for the change from pH 4 to 7.