

GUSTAVO BOITT

**MINERALOGIA E DISTRIBUIÇÃO DAS FORMAS DE
FÓSFORO EM LATOSOLOS COM DIFERENTES GRAUS DE
INTEMPERISMO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre no Curso de
Pós-graduação em Ciência do Solo da
Universidade do Estado de Santa Catarina -
UDESC.

Orientador: Dr. Luciano Colpo Gatiboni

Co-orientadores:

Dr. Paulo Roberto Ernani

Dr. Jaime Antonio Almeida

Dr. Gustavo Brunetto

**LAGES, SC
2014**

B685m Boitt, Gustavo
Mineralogia e distribuição das formas de
fósforo em
Latossolos com diferentes graus de intemperismo
/ Gustavo Boitt - Lages, 2014.
71 p. : il. ; 21 cm

Orientadora: Luciano Colpo Gatiboni
Coorientador: Paulo Roberto Ernani
Coorientador: Jaime Antonio Almeida
Coorientador: Gustavo Brunetto
Bibliografia: p. 58-65
Dissertação (mestrado) - Universidade do
Estado de
Santa Catarina, Centro de Ciências
Agroveteinárias, Programa de Pós-Graduação em
Manejo do Solo, Lages, 2013.

1. Fósforo. 2. Adsorção. 3. Fracionamento. 4.
Climosequência I. Boitt, Gustavo. II. Gatiboni,
Luciano Colpo. III. Universidade do Estado de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Manejo do Solo. IV. Título

CDD: 631.4 - 20.ed.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Setorial do
CAV/UDESC

GUSTAVO BOITT

**MINERALOGIA E DISTRIBUIÇÃO DAS FORMAS DE
FÓSFORO EM LATOSOLOS COM DIFERENTES GRAUS DE
INTEMPERISMO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

Banca Examinadora:

Orientador: _____
Professor Dr. Luciano Colpo Gatiboni
Universidade do Estado de Santa Catarina

Co- orientador: _____
Professor Dr. Paulo Roberto Ernani
Universidade do Estado de Santa Catarina

Co- orientador: _____
Professor Dr. Jaime Antônio Almeida
Universidade do Estado de Santa Catarina

Membro: _____
Professor Dr. Jucinei José Comin
Universidade Federal de Santa Catarina

Lages, SC, 10 de fevereiro de 2014

AGRADECIMENTOS

A Universidade do Estado de Santa Catarina, pela oportunidade e qualidade de ensino no curso.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pelos ensinamentos transmitidos e o aprendizado adquirido durante a realização do mestrado.

Ao professor orientador e grande amigo Luciano Colpo Gatiboni pelos quase sete anos de orientação acadêmica e amizade.

Aos amigos que sempre participaram dos bons e alguns não tão bons momentos.

A todos os meus familiares, em especial a minha mãe Sonia Munzlinger Wunsch.

Aos contribuintes pelos impostos que em parte são convertidos para a ciência.

A todos que de alguma forma participaram de mais esta conquista.

*"Leave this world a little better than you
found it."*

(Robert Baden-Powell)

RESUMO

Boitt, Gustavo. **Mineralogia e distribuição das formas de fósforo em Latossolos com diferentes graus de intemperismo.** 2014. 71p. Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Área: Fertilidade e Química do solo. Universidade do Estado de Santa Catarina – Centro de Ciências Agroveterinárias, Lages, 2014.

Em solos altamente intemperizados há a dominância de formas de fósforo (P) orgânicas e oclusas e alta capacidade de adsorção deste elemento. O objetivo deste trabalho foi quantificar as formas de P, mineralogia e capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) de uma climosequência de solos subtropicais até tropicais, formados sobre o mesmo material de origem, mas com diferentes graus de intemperismo. Foram coletadas amostras do horizonte superficial (0-20 cm) de seis Latossolos, sendo um Latossolo Bruno (LBdf) e cinco Latossolos Vermelhos (LV) formados sobre o derrame basáltico da formação Serra Geral, todos sob vegetação natural, não antropizados, sendo localizados nos estados do Rio Grande do Sul (1-LBdf), Santa Catarina (2-LVdf e 3-LVdf), Paraná (4-LVdf), São Paulo (5-LVdf), e Minas Gerais (6-LVaf). A caracterização mineralógica da fração argila dos solos foi obtida após a montagem de lâminas de argila orientada e análise por Difratometria de Raios X (DRX). As amostras foram submetidas a testes de adsorção de P através da construção de isotermas de adsorção e os dados ajustados ao modelo de Langmuir para estimativa da CMAP. O fracionamento químico das formas de P do solo foi realizado pelo procedimento de Hedley. A análise mineralógica demonstrou a presença principalmente de caulinita com proporção maior de minerais 2:1 esmectita com polímeros de hidróxi-Al nas entre camadas (2:1 EHE) nos solos de climas subtropicais e, praticamente inexistentes nos solos de climas tropicais. A proporção de gibbsita foi crescente nos solos de climas tropicais, confirmando o aumento do gradiente de intemperismo no sentido sul-norte da climosequência estudada. Todos os solos apresentaram alta CMAP, variando de 2007 a 2260 mg kg⁻¹ de solo, respectivamente para 4-LVdf e 6-Lvaf, porém não foram encontradas correlações significativas entre a CMAP e outros atributos dos solos. Os resultados do fracionamento de Hedley revelaram que entre 59% e 77% do P total dos solos encontram-se em formas oclusas muito pouco disponíveis às plantas. Entre 9,8 e

26,4% do P encontram-se em formas orgânicas (Po), sendo que Po lábeis e moderadamente lábeis diminuíram, enquanto formas mais estáveis de Po aumentaram com o avanço no intemperismo dos solos. A média das frações de P lábeis correspondeu a apenas 2,3% do P total no conjunto de solos. Os dados do fracionamento de P reforçam a ideia de que em solos altamente intemperizados aumenta a proporção de fósforo em formas inorgânicas e orgânicas indisponíveis às plantas.

Palavras-chaves: fósforo, adsorção, fracionamento, climosequência

ABSTRACT

Boitt, Gustavo. **Mineralogy and distribution of forms of phosphorus of Oxisols with different degrees of weathering.** 2014. 71p. Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Área: Fertilidade e Química do solo. Universidade do Estado de Santa Catarina – Centro de Ciências Agroveterinárias, Lages, 2014.

In highly weathered soils, there is dominance of organic forms of phosphorus (P), occluded forms and high adsorption capacity of this element. The aim of this study was to quantify the forms of P, mineralogy and maximum adsorption capacity of P (MACP) in a climosequence of soils from subtropical to tropical climates, formed on the same parent material, but with different degrees of weathering. The surface horizons (0-20 cm) were collected from six Oxisols, one Brown Oxisol (LB) and five Red Oxisols (LV) developed from the basaltic effusion of the Serra Geral formation, all under natural vegetation, not anthropogenic, located in the states of Rio Grande do Sul (1-LBdf), Santa Catarina (2-LVdf and 3-LVdf), Paraná (4-LVdf), São Paulo (5-LVdf) and (6-LVaf) Minas Gerais. The clay fraction mineralogy data were obtained after making layers of oriented clay and analysis by X-ray diffraction (XRD). The samples were subjected P adsorption tests by making adsorption isotherms and the data fitted by Langmuir's model to estimate the MACP. The chemical soil phosphorus fractionation was performed by Hedley procedure. The mineralogical analysis showed the presence mainly of kaolinite with higher proportion of 2:1 hydroxy-Al interlayer smectite minerals (2:1 HIS) in soils of subtropical climates and practically nonexistent in soils of tropical climates. The proportion of gibbsite increased in soils of tropical climates, confirming the increasing of degree of weathering in south-north direction of climosequence studied. All soils showed high MACP, ranging from 2007 to 2260 mg kg⁻¹, respectively for 4-LVdf and 6-Lvaf, but no significant correlations between MACP and other soil properties were found. The Hedley's fractionation results showed that between 59% and 77% of the total soil P is occluded poorly available forms for plants uptake. Between 9.8 and 26.4% of P is in organic forms (Po), where labile and moderately labile P decreased, while more stable forms of Po increased with the advancement in the soil weathering. The average of labile P fractions accounted only 2.3 % of total P in these soils. The P fractionation data enhance the idea that in highly

weathered soils increases the proportion of inorganic and organic forms of phosphorus unavailable for plants.

Keywords: phosphorus, adsorption, fractionation, climosequence

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Identificação, classificação e localização e classificação climática dos solos estudados.....	29
Tabela 2. Características físico-químicas de uma climosequência de solos subtropicais até tropicais do Centro-Sul do Brasil, com crescente grau de intemperismo (respectivamente 1-LBdf até 6-LVaf)	32
Tabela 3. Espaçamento interplanar (d) dos minerais identificados na fração argila.....	34
Tabela 4. Coeficientes de correlação simples entre CMAP e alguns atributos dos solos estudados. "K" Langmuir = energia de adsorção; Feo = Fe extraído com oxalato; Fedcb = Fe extraído com ditionito-citrato-bicarbonato; Fe ₂ O ₃ = Fe total; Prem = P remanescente. ^{n.s.} - não significativo ao nível de 5% de probabilidade.	37
Tabela 5. Identificação, classificação, características geográficas e climáticas dos ambientes de uma climosequência de solos subtropicais e tropicais no Centro-Sul do Brasil.	44
Tabela 6. Frações inorgânicas de P determinadas pelo fracionamento de Hedley em Latossolos de uma climosequência de solos subtropicais até tropicais do centro-sul do Brasil, com crescente grau de intemperismo (respectivamente 1-LBdf até 6-LVaf). Frações obtidas pela extração com resina trocadora de ânions (Pi _{AER}); NaHCO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ (Pi _{bic}); NaOH 0,1 mol L ⁻¹ (Pi _{OH-I}); HCl 1 mol L ⁻¹ (Pi _{HCl}); NaOH 0,5 mol L ⁻¹ (Pi _{OH-II}) e digestão com H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ (P _{res}). P _{geoquímico} obtido pelo somatório de Pi _{AER} + Pi _{bic} + Pi _{OH-I} + Pi _{HCl} + Pi _{OH-II} + P _{res}	50
Tabela 7. Frações orgânicas de P determinadas pelo fracionamento de Hedley em Latossolos de uma climosequência de solos subtropicais até tropicais do centro-sul do Brasil, com crescente grau de intemperismo (respectivamente 1-LBdf até 6-LVaf). Frações obtidas pela extração com NaHCO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ (Po _{bic}); NaOH 0,1 mol L ⁻¹ (Po _{OH-I}) e NaOH 0,5 mol L ⁻¹ (Po _{OH-II}). P _{biológico} obtido pelo somatório de Po _{bic} + Po _{OH-I} + Po _{OH-II}	50
Tabela 8. Recuperação de P pelo fracionamento de Hedley em relação ao P total e, somatório das frações orgânicas (Po) em relação fósforo	

orgânico total (PoT) de solos de uma climosequência de solos subtropicais até tropicais do centro-sul do Brasil, com crescente grau de intemperismo (respectivamente 1-LBdf até 6-LVaf)..... 55

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Localização dos perfis de solos de uma climosequência de Latossolos subtropicais até tropicais no Centro-Sul do Brasil 29
- Figura 2. Difratogramas de raios-X da fração argila (Mg saturadas) de uma climosequência de solos subtropicais até tropicais do Centro-Sul do Brasil, com crescente grau de intemperismo (respectivamente 1-LBdf até 6-LVaf). 2:1 HIS, Esmectita com hidróxi-Al entre-camadas; K, Caulinita; Gb, Gibbsita; Gh, Goethita; Hm, Hematita. 35
- Figura 3. Isotermas de adsorção de P e ajuste pelo modelo de Langmuir para uma climosequência de solos subtropicais até tropicais do Centro-Sul do Brasil. $Psor = (K^*CMAP^*Psol) / (1+K^*Psol)$, onde Psor = P sorvido, K = constante relacionada à energia de ligação, CMAP = Capacidade Máxima de Adsorção de Fósforo e Psol = P na solução de equilíbrio. 36
- Figura 4. Localização dos perfis de solos de uma climosequência de Latossolos subtropicais até tropicais no Centro-Sul do Brasil 45
- Figura 5. Esquema de fracionamento sequencial do P do solo pelo método de Hedley et al. (1982) com modificações propostas por Condron & Goh (1989) e descrito por Gatiboni et al. (2013). 46
- Figura 6. Fracionamento da matéria orgânica de uma climosequência de solos subtropicais até tropicais do centro-sul do Brasil, com crescente grau de intemperismo (respectivamente 1-LBdf até 6-LVaf). FAF: fração ácidos fúlvicos; FAH: fração ácidos húmicos; FHU: fração huminas. 47
- Figura 7. Porção de P que pode ser facilmente mineralizadas, obtida pela relação $P_{Obic} / (P_{IAER} + P_{ibic} + P_{Obic})$. As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade. P_{Obic} = P org. extraído por $NaHCO_3$ 0,5 mol L⁻¹; P_{ibic} = P inorg. extraído por $NaHCO_3$ 0,5 mol L⁻¹; P_{IAER} = P inorg. extraído por resina trocadora de ânions 52

Figura 8. Distribuição das formas orgânicas de P obtidas pelo fracionamento de Hedley. Cada fração está representada como porcentagem em relação ao somatório das frações orgânicas de Hedley. P_{obic} = P org. extraído por NaHCO_3 0,5 mol L⁻¹; $P_{\text{OHH-I}}$ = P org. extraído por NaOH 0,1 mol L⁻¹; $P_{\text{OHH-II}}$ = P org. extraído por NaOH 0,5 mol L⁻¹. 53

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO GERAL.....	19
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.	HIPÓTESES	25
4.	OBJETIVOS.....	26
	4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
5.	CAPÍTULO I. MINERALOGIA E ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM LATOSOLOS DESENVOLVIDOS DE BASALTO EM UMA CLIMOSEQUÊNCIA NO CENTRO-SUL DO BRASIL	27
	RESUMO	27
	5.1 OBJETIVO.....	28
	5.2 MATERIAIS E MÉTODOS	28
	5.2.1 Descrição e caracterização das amostras de solo	28
	5.2.2 Caracterização mineralógica da fração argila dos solos	30
	5.2.3 Caracterização da adsorção de P dos solos	30
	5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
	5.3.1 Caracterização físico-química dos solos	31
	5.3.2 Caracterização mineralógica da fração argila dos solos	33
	5.3.3 Caracterização da adsorção de P dos solos	36
	5.4 CONCLUSÕES.....	39
6.	CAPÍTULO II. FORMAS DE FÓSFORO EM SOLOS COM DIFERENTES GRAUS DE INTEMPERISMO EM UMA CLIMOSEQUÊNCIA DE SOLOS SUBTROPICAIS ATÉ TROPICAIS NO CENTRO-SUL DO BRASIL.....	40
	RESUMO	40
	6.1 INTRODUÇÃO	41
	6.2 MATERIAIS E MÉTODOS	43
	6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
	6.3.1 Fracionamento químico da matéria orgânica do solo.....	47

6.3.2 Formas de fósforo	48
6.4 CONCLUSÕES	56
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
8. APÊNDICES	66

1. INTRODUÇÃO GERAL

Os Latossolos, que ocupam grandes áreas em ambientes tropicais, principalmente no Brasil, são solos com elevado grau de intemperismo, apresentando geralmente baixa disponibilidade de fósforo, sendo que a maior parte do fósforo (P) está em formas inorgânicas com alta energia de ligação, principalmente ligado à óxidos de ferro e alumínio (Almeida et al., 2003).

O conhecimento da distribuição do fósforo nas diferentes formas no solo é importante para inferir sobre sua disponibilidade para as plantas em curto e longo prazos, e pode ser estimada por métodos como o fracionamento químico de P, que é baseado na utilização de extratores com diferentes poderes de extração, acessando o P de formas desde as mais lábeis até P com maior energia de ligação. Estudos utilizando a técnica do fracionamento de P de Hedley, que quantifica formas inorgânicas e orgânicas de P, tem sido utilizada para avaliar as formas de acumulação em solos com a adição de fertilizantes fosfatados em diferentes sistemas de manejo do solo; avaliar as formas de P consumidas com o cultivo de plantas; avaliar a participação de formas menos lábeis de P na manutenção da vegetação em ecossistemas naturais e ainda, para observar as modificações nas formas de P em solos com diferentes origens e graus de intemperismo (Gatiboni et al., 2013).

Sobre os Latossolos brasileiros, embora se saiba que são geralmente ácidos, pobres em P e com alta capacidade de adsorção, não se tem conhecimento de trabalhos que abordem as diferenças no grau de intemperismo de solos dessa classe e as formas inorgânicas e orgânicas de P existentes. Assim, o estudo de solos formados sob um mesmo material de origem, em uma climosequência, pode ser interessante no provimento de informações relativas à influência do fator clima nos processos pedogenéticos nos ambientes e suas relações com a distribuição das formas de P do solo.

O objetivo deste trabalho foi determinar a capacidade máxima de adsorção e a distribuição das formas de P através do fracionamento de Hedley em uma climosequência de solos de ambientes subtropicais até tropicais do centro sul do Brasil, formados sob o mesmo material de origem, mas com diferentes graus de intemperismo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Cinco são os fatores básicos responsáveis pela formação de um solo: o material de origem, o clima, os organismos vivos, o relevo e o tempo (Soil Survey Staff, 1951). Considerando os fatores de formação variáveis, têm-se específicos processos de formação dos solos ocorrentes em cada local, dependentes da intensidade de influência de cada um dos fatores acima. Didaticamente, por exemplo, considerando-se um mesmo material de origem e locais distintos geograficamente, tem-se também processos de formação dos solos diferentes devido aos demais fatores que são dependentes e relacionados à localização regional.

Para exemplificar o efeito das variações do clima na formação do solo e sua influência sobre a mineralogia do solo, pode-se citar o trabalho de Kampf & Schwertmann (1983) onde as proporções dos óxidos de ferro hematita e goethita foram estudadas em uma climosequência ao longo de 600 km em um transecto leste-oeste no sul do Brasil. Estes autores verificaram que os óxidos de ferro variaram sistematicamente com o clima e fatores do solo, concluindo que altas temperaturas favorecem a formação da hematita enquanto que a goethita é favorecida pelo excesso de umidade (precipitação menos evapotranspiração), maiores teores de carbono orgânico e diminuição do pH do solo.

No caso dos Latossolos, o principal processo responsável pela formação de solos é a Ferralitização ou Latolização, conceituado como um processo de intemperização acentuada do material de origem do solo, envolvendo perda intensa de sílica (dessilicificação) e de bases (Ca, Mg, K, Na) do perfil, com acumulação residual de óxidos de ferro e, ou de alumínio (Embrapa, 2013). A intensidade destes processos é função dos fatores de formação e responsável pela formação de solos com diferentes composições mineralógicas. Caulinita, gibbsita, goethita e hematita, em diferentes proporções, são os principais minerais da fração argila dos Latossolos brasileiros (Ker, 1995).

O modelo de disponibilização de nutrientes para as plantas considera dois compartimentos interligados, a solução do solo, que constitui o fator intensidade (I), e a fase sólida (teor e qualidade dos constituintes minerais, principalmente da fração argila), que armazena os nutrientes que abastecem a solução, por isso denominado fator quantidade (Q). A cinética de como o primeiro compartimento é abastecido pelo segundo, chamado fator capacidade (C), representa o poder tampão, ou a

taxa de recomposição do I pelo Q, a qual é controlada pela energia de ligação do nutriente em Q e pela difusividade para I (Novais & Smyth, 1999). No caso do fosfato, quanto maior o valor de Q, menor será a energia de ligação desse nutriente com os colóides, uma vez que os sítios de maior avidez já estão saturados (Novais & Smyth, 1999). Em solos muito intemperizados os teores totais de P variam de 100 a 1.000 mg kg⁻¹ (Brady & Weil, 1996) ou entre, 200 a 3.000 mg kg⁻¹ (Novais & Smyth, 1999), porém menos de 0,1% desse total está presente na solução do solo, tornando seu suprimento natural insatisfatório na maioria dos solos.

O caráter sortivo do solo com relação ao fósforo ocorre nos grupamentos silanol, aluminol e sítios ácidos de Lewis onde os grupos OH e OH²⁺ ligados ao metal (Fe ou Al) são trocados pelo fosfato, principalmente pelo alto desbalanço de cargas nos oxihidróxidos de Fe e Al. Este fenômeno é caracterizado como troca de ligantes (Barrow, 1983). Adicionalmente, com o “envelhecimento” do fósforo a estabilidade das reações que ocorrem aumenta e a possibilidade de dessorção do fosfato é menor (Novais & Smyth, 1999).

Desta forma, o solo pode assumir o papel de fonte ou de dreno de P, como conceituado por Novais & Smyth (1999), ou seja, apresentar reservas favoráveis à planta ou competir com a planta, fixando parte do P adicionado como fertilizante. O aumento do intemperismo do solo torna-o menos eletronegativo e com maior capacidade de adsorver ânions, como fosfato. Os principais atributos que influenciam a adsorção de P ao solo são: o tipo e teor de argila, de colóides amorfos e de matéria orgânica (Novais & Smyth, 1999). Neste contexto, destacam-se os Latossolos que, via de regra, apresentam-se geralmente argilosos e com a fração argila com acumulação de óxidos e, portanto, muito pobres em P disponível.

A sorção de P, que inclui tanto adsorção na superfície de minerais quanto sua precipitação como fosfatos de baixa solubilidade, é comum em solos ácidos, relativamente ricos em óxidos de Fe (hematita e goethita) e de Al (gibbsita), como é o caso geral dos Latossolos (Motta et al. 2002). Segundo Schaefer et al. (2003), esta capacidade de adsorção é fortemente correlacionada com o conteúdo de Al₂O₃ e formas de Al nos microagregados do solo, com menor contribuição dos percentuais de Fe₂O₃. Almeida et al. (2003), constataram em Latossolos do extremo-sul do Brasil altos teores de fósforo total, com predomínio das formas associadas aos óxidos de ferro, ligado a compostos orgânicos, adsorvido à superfície de óxidos e associado a compostos de ferro de baixa cristalinidade.

Tem sido constatado na literatura que a goethita, pela sua área superficial específica mais elevada, assume papel preponderante nas reações de superfície desse mineral com adsorção do P (Parfitt, 1989; Barrow, 1990; Torrent et al., 1992). Bigham et al. (1978) apontaram que os solos tropicais e subtropicais, com altos conteúdos de goethita podem fixar mais fósforo do que naqueles altos em teores de hematita. McLaughlin et al. (1981) destacam a participação importante da gibbsita na adsorção de P, mesmo que de forma menos efetiva que a goethita. Em Latossolos gibbsíticos sua contribuição na adsorção total, devido aos altos teores presentes nestes solos, onde segundo alguns autores (Curi et al., 1988; Mesquita Filho & Torrent, 1993) pode até ultrapassar a dos óxidos de ferro.

Segundo Rolim Neto et al. (2004) em um conjunto de Latossolos de Minas Gerais, com textura e filiação geológica variáveis, a percentagem e a área superficial dos óxidos de Fe e Al, respectivamente, goethita e gibbsita, têm participação no aumento da adsorção de fosfato. Segundo estes mesmos autores os teores e superfície específica da caulinita e da hematita não apresentaram correlação significativa na adsorção de P, evidenciando a sua menor participação neste processo. Constatação semelhante foi obtida por Ker (1995) que observou a redução na adsorção de P com o aumento do caráter caulinítico em diversos Latossolos do Brasil.

Em um conjunto de Latossolos da região sudeste do Brasil, a adsorção, o teor total de P e as formas de P ligadas mais fortemente a Al e Fe aumentaram com o caráter oxídico dos solos (Motta et al., 2002). Estes autores concordam com Parfitt (1979), o qual relata que os óxidos de Fe e de Al são tidos como os constituintes da fração argila mais efetivos na adsorção de P, sendo a goethita considerada o principal componente da fração argila responsável por este fenômeno em solos do Brasil Central (Bahia Filho et al., 1983).

Verifica-se ampla variação na adsorção de P, ou seja, valores de 495 até 3.400 mg kg⁻¹ de solo observado em materiais do horizonte Bw de Latossolos do Brasil Sudeste e Sul (Curi et al., 1988). Segundo Valladares et al. (2003) os solos de textura mais argilosa apresentaram maior capacidade de adsorção de fósforo, com destaque para os formados a partir de rochas básicas ou alcalinas. Tal fato reforça a importância do conteúdo de argila do solo na adsorção do P. Entretanto, nem sempre o solo com maior teor de argila possui o maior valor de capacidade máxima de adsorção, ressaltando a importância do conhecimento da natureza e da composição da fração argila e não somente seus teores nos processos de

sorção e dessorção do P. O conhecimento do grau de reversibilidade da adsorção de P pelos constituintes do solo é de grande significância agronômica, devido a que a dessorção é um passo limitante para a absorção de fosfato pelas plantas (Cabrera et al. 1981). Em ambientes de Latossolos, tal conhecimento é ainda mais importante devido aos valores extremamente baixos de P disponível e reposição lenta devido à alta estabilidade das ligações deste nutriente com o solo.

Sanyal & De Datta (1991) apontam a função matéria orgânica do solo como ambivalente, já que ela tanto pode adsorver indiretamente o P pela formação de pontes de cátions com o Al, Fe e Ca adsorvidos a ela (pois a matéria orgânica é um ligante e não adsorve o P diretamente), como bloquear os sítios de adsorção que ocorrem nas superfícies das argilas e dos óxidos de ferro e alumínio, podendo desse modo reduzir a fixação de P. Andrade et al. (2003) constataram diminuição na adsorção de fosfato pelo solo pela adição de ácidos orgânicos, devido a competição entre os ácidos adicionados e o fósforo pelos sítios de adsorção de P ou pelo prévio bloqueio dos mesmos. Hue (1991) aplicando ácidos orgânicos em solos do Havaí observaram que os ácidos foram marcadamente sorvidos pelos solos, semelhantemente com o que ocorre ao P. O autor inferiu que a competição dos ácidos orgânicos com o P pelos sítios de adsorção desempenhou um papel preponderante na liberação do P para a solução do solo. Em termos de manejo dos solos, pode-se enfatizar a importância da manutenção dos teores de matéria orgânica natural dos solos, bem como práticas que visem o aumento do seu conteúdo, como adoção do sistema de plantio direto e aplicação de adubos orgânicos com o objetivo, dentre outros, de aumentar o teor de P disponível para absorção pelas plantas.

Através de uma visão generalista, o fósforo no solo se encontra em formas orgânicas e inorgânicas. Estas formas podem ser caracterizadas por extrações químicas e sua relativa labilidade pode ser estimada quanto às espécies químicas extraídas. Tal divisão do fósforo em frações busca melhorar o entendimento da sua dinâmica, e os métodos mais acessíveis para isso são os fracionamentos químicos. Chang & Jackson (1957) introduziram extractores sequenciais para separar as frações por eles identificadas como Pi-Al, Pi-Fe, Pi-Ca e Pi-Fe redutor. Mais recentemente, Hedley et al. (1982) propuseram uma técnica capaz de dimensionar as diferentes frações orgânicas (Po) e inorgânicas (Pi) do solo de acordo com sua biodisponibilidade.

O fracionamento de P de Hedley é baseado na premissa de que extractores de crescente acidez e alcalinidade removem sequencialmente

formas de P de decrescente labilidade ou biodisponibilidade (Hedley et al., 1982). No entanto, as formas de P quantificadas não são entidades distintas, visto que transformações e inter-relações dinâmicas entre as formas ocorrem continuamente para manter as condições de equilíbrio. Isso é decorrente da distribuição do P com uma ampla faixa de forças de retenção, em diferentes grupos funcionais, resultantes do grau de intemperismo a que foi submetido o material que deu origem ao solo. O fracionamento de Hedley (Hedley et al., 1982), com as modificações propostas por Condron & Goh (1989), utiliza sequencialmente os seguintes extractores para quantificação das formas de P com decrescente labilidade no solo: resina trocadora de ânions – RTA (P_{iAER}), NaHCO_3 0,5 mol L⁻¹ a pH 8,5 (P_{ibic} e P_{obic}); NaOH 0,1 mol L⁻¹ (P_{iOH-I} e P_{oOH-I}); HCl 1,0 mol L⁻¹ (P_{iHCl}), NaOH 0,5 mol L⁻¹ (P_{iOH-II} e P_{oOH-II}); e digestão com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (P_{res}).

As frações determinadas por este método podem ser agrupadas em fósforo geoquímico e biológico, conforme proposto por Cross & Schlesinger (1995). O primeiro grupo pode ser obtido pela soma das frações inorgânicas e fósforo residual ($P_{iAER} + P_{ibic} + P_{iOH-I} + P_{iOH-II} + P_{iHCl} + P_{res}$) e o segundo pela soma das formas orgânicas ($P_{obic} + P_{oOH-I} + P_{oOH-II}$).

Segundo Gatiboni et al. (2007), o fósforo extraído pelos extractores RTA e NaHCO_3 0,5mol L⁻¹ (P_i e P_o) pertence a frações lábeis, que contribuem prontamente para o fornecimento do P às plantas ou para sua transferência no ambiente pelas águas de escoamento superficial ou de percolação. Frações extraídas pelo NaOH representam, em geral, formas de fósforo orgânico e o inorgânico ligado aos óxidos e às argilas silicatadas, constituindo formas de labilidade intermediária (Cross & Schlesinger, 1995). Já o HCl extraí formas de fósforo inorgânico, contido em fosfatos de cálcio ou fortemente adsorvido aos colóides. O P_{res} caracteriza frações recalcitrantes de fósforo, que não contribuem para a nutrição das plantas a não ser em situações de extrema deficiência no solo (Gatiboni et al., 2005).

Vários autores concluíram em seus estudos que o P ligado aos colóides inorgânicos aumenta sua energia de ligação com o avanço do grau de intemperismo do solo. Tiessen et al. (1984) estudando a participação das frações inorgânicas e orgânicas de P na disponibilização às plantas, em solos com distintos graus de intemperismo, observaram que em solos mais jovens a maior contribuição para o P lábil foi proveniente das frações inorgânicas e, em solos mais intemperizados, de frações orgânicas. Estas conclusões reforçam a ideia de que em solos com

avançado grau de intemperismo o P inorgânico adquire estabilidade e o P orgânico assume destaque na disponibilidade às plantas em condições tropicais (Walker & Syers, 1976; Tiessen et al., 1984; Cross & Schlesinger, 1995). Estratégias de manejo que aumentam a atividade biológica, como por exemplo, o uso de plantas de cobertura, adição de adubos orgânicos e incremento da biomassa microbiana do solo, podem melhorar a disponibilidade de P às plantas, resultante dos processos de ciclagem biológica deste elemento em solos altamente intemperizados. Cross & Schlesinger (1995) demonstraram com os dados do fracionamento de Hedley de solos naturais de vários estudos no mundo que a proporção da fração P_{bic} em relação às formas lábeis totais de fósforo ($P_{AER} + P_{bic} + P_{Pb}$) representa uma porção de fósforo que pode ser facilmente mineralizada através de processos biológicos. Pela análise dos dados os autores verificaram que esta fração aumentou com o gradiente de intemperismo, indicando uma crescente importância do P orgânico, como fonte de P disponível para as plantas com o aumento do grau de intemperismo do solo. Formas de labilidade intermediária extraídas por NaOH também tendem a aumentar à medida que o P torna-se geoquimicamente fixado pelos óxidos de Fe e Al em solos mais intemperizados (Sharpley et al., 1987), o que também foi observado na compilação dos dados feita por Cross & Schlesinger (1995).

Desta forma, são necessários mais estudos sobre a dinâmica do P no solo através da caracterização e quantificação dos componentes que contribuem para a adsorção deste nutriente aos componentes minerais e estabilidade das reações em solos altamente intemperizados do Brasil. A avaliação das modificações nas formas de fósforo decorrentes de diferentes intensidades dos processos de intemperismo do solo também podem permitir o melhor entendimento sobre a dinâmica deste nutriente.

3. HIPÓTESES

A distribuição das formas de fósforo em solos intemperizados é dependente do teor e do tipo dos constituintes orgânicos e do tipo de minerais formados durante o processo de intemperismo, sendo mais fortemente retidas em formas de menor labilidade com o avanço do intemperismo.

Solos subtropicais têm menor capacidade de adsorção de fósforo em relação aos solos de climas tropicais em função de apresentarem menor grau de intemperismo.

4. OBJETIVOS

Quantificar as formas de fósforo e a capacidade de adsorção de fósforo e relacioná-las com a mineralogia de uma climosequência de solos subtropicais até tropicais, sobre o mesmo material de origem, mas com diferentes composições mineralógicas em função do grau de intemperismo.

4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar a capacidade de adsorção de fósforo de solos de uma climosequência da região centro-sul do Brasil relacionar a composição mineralógica de solos de uma climosequência com a capacidade de adsorção de fósforo do solo.
2. Caracterizar a distribuição das formas de fósforo de solos de uma climosequência e relacioná-las com características físico-químicas, e com o grau de intemperismo dos solos.

5. CAPÍTULO I. MINERALOGIA E ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM LATOSOLOS DESENVOLVIDOS DE BASALTO EM UMA CLIMOSEQUÊNCIA NO CENTRO-SUL DO BRASIL

RESUMO

O objetivo deste estudo foi relacionar alguns atributos físico-químicos e mineralógicos com a capacidade de adsorção de fósforo de seis Latossolos de uma climosequência no centro-sul do Brasil. A capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) foi determinada pela equação de Langmuir após construção de isotermas de adsorção de fósforo. Foram utilizadas amostras do horizonte superficial (0-20 cm) de seis Latossolos sob vegetação natural, sendo um Latossolo Bruno (Vacaria-RS) e cinco Latossolos Vermelhos (Campos Novos-SC, Pinhalzinho-SC, Londrina-PR, Ribeirão Preto-SP e Uberlândia-MG), todos desenvolvidos de basalto e com textura argilosa. A análise mineralógica demonstrou a presença principalmente de caulinita com proporção maior de minerais 2:1EHE (esmectita com polímeros de hidróxi-Al nas entre camadas) nos solos de climas subtropicais e, praticamente inexistentes nos solos de climas tropicais. A proporção de gibbsita foi crescente nos solos de climas tropicais, confirmando o aumento do gradiente de intemperismo no sentido sul-norte da climosequência estudada. As correlações foram realizadas entre os atributos CMAP, teor de argila, carbono orgânico, ferro extraído com oxalato de amônio (FeO) e ferro extraído com ditionito-citrato-bicarbonato (FeDCB). A CMAP do conjunto de solos estudados variou de 2007 a 2260 mg kg^{-1} de solo. Os coeficientes de correlação demonstram não haver associação significativa entre a CMAP e os atributos avaliados.

Palavras-chaves: mineralogia, adsorção, fósforo.

5.1 OBJETIVO

O objetivo deste estudo foi relacionar alguns atributos físico-químicos e mineralógicos com a capacidade de adsorção de fósforo de seis Latossolos com diferentes graus de intemperismo em ambientes tropicais e subtropicais em uma climosequência no centro-sul do Brasil.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Descrição e caracterização das amostras de solo

Foram coletadas amostras da camada arável (0-20 cm) de seis Latossolos (Tabela 1) sob vegetação natural, não antropizados, localizados nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, e Minas Gerais (Figura 1). Cada perfil foi representado por uma amostra de solo homogênea, sendo que todas as análises foram realizadas com repetições de laboratório. Todos os solos são formados a partir do intemperismo de rochas basálticas da formação geológica Serra Geral.

As amostras de solo foram secas em estufa a 65°C com circulação forçada de ar, moídas, tamisadas em peneira de 2 mm de abertura. O carbono orgânico total (COT) foi determinado, pela média de quatro repetições, segundo método de Walkley – Black, modificado por Rheinheimer (2008). Teores totais de Fe, Al e Si foram obtidos pelo ataque sulfúrico (H_2SO_4 1:1), segundo Embrapa (1997), realizado em triplicata, e determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA). Também foram determinados os teores de óxidos de ferro menos cristalinos do solo extraídos com oxalato de amônio à pH 3,0 (Feo) (Schwertmann, 1964), e os óxidos de Fe cristalinos com Ditionito-Citrato-Bicarbonato (FeDCB) (Mehra & Jackson, 1960), ambos analisados em triplicata.

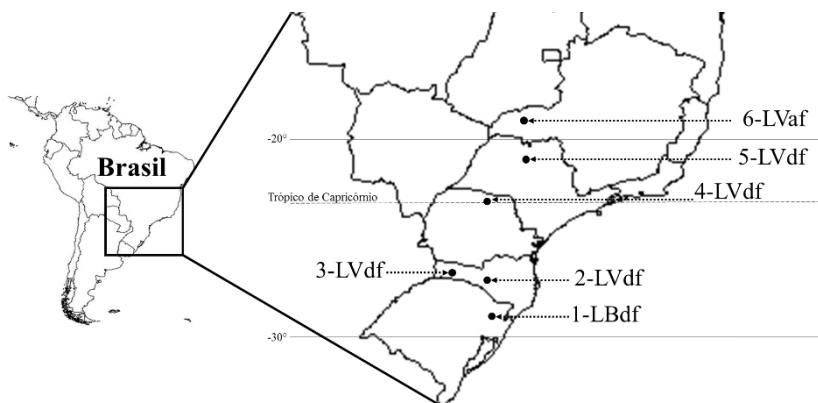
Tabela 1. Identificação, classificação e localização e classificação climática dos solos estudados.

Ident. ⁽¹⁾	Classificação dos solos ⁽²⁾	Localização do solo	Coord. Geográf.	Altitude ⁽³⁾	Temp. mín., máx. e média, °C	Clima ⁽⁴⁾
1-LBdf	Latossolo Bruno	Vacaria – RS	28°31'26,61"S 50°53'15,82"W	1000	7 – 24 (15,5)	Cfb
	Distroférrico típico	Campos Novos – SC	27°22'34,93"S 51°05'26,92"W		8,6 – 27,3 (18)	
2-LVdf	Latossolo Vermelho	Pinhalzinho – SC	26°53'08,41"S 52°56'12,37"W	948 535	9,2 – 32,1 (20,6)	Cfb
	Distroférrico típico	Londrina – PR	23°21'13,58"S 51°09'55,43"W		16 – 27,3 (21,1)	
3-LVdf	Latossolo Vermelho	Ribeirão Preto – SP	21°13'13,80"S 47°50'51,86"W	546	16,9 – 29,1 (23)	Cfa
	Distroférrico típico	Uberlândia – MG	18°53'02,75"S 48°06'37,43"W		19,3 – 28,8 (24)	
4-LVdf	Latossolo Vermelho	–				Aw
5-LVdf	Latossolo Vermelho					Aw
6-LVaf	Latossolo Vermelho					Aw
	Acríferico típico					

Fonte: produção do próprio autor

⁽¹⁾ Identificação dos solos; ⁽²⁾ Embrapa, 2013; ⁽⁴⁾ Altitude em metros acima do nível do mar (m a.n.m.); ⁽⁴⁾ Classificação climática segundo Köppen-Geiger: Cfa = clima temperado húmido com verão quente; Cfb = clima temperado húmido com verão temperado; Aw = clima tropical com estação seca de inverno.

Figura 1. Localização dos perfis de solos de uma climosequência de Latossolos subtropicais até tropicais no Centro-Sul do Brasil.



Fonte: Produção do próprio autor

As análises básicas de caracterização foram realizadas segundo Tedesco et al. (1995) e Embrapa (1997), todas realizadas em quadruplicata, exceto a caracterização granulométrica que foi realizada em duplicata. O pH em H₂O foi determinado na relação 1:1 e o pH_{SMP} determinado pelo pH de equilíbrio após adição da solução SMP (CQFS-RS/SC, 2004). Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ trocáveis foram extraídos com solução de KCl 1 mol L⁻¹. K⁺ trocável e P disponível foram extraídos com solução de Mehlich 1. A caracterização granulométrica dos solos foi realizada pelo método da pipeta segundo Day (1965) e Gee & Bauder (1986), obtendo-se os teores de argila, silte e areia. O índice de intemperismo Ki e Kr foram obtidos pelas relações: Ki = % de SiO₂ x 1,70 / % de Al₂O₃; Kr = (% de SiO₂/ 0,60) / (% de Al₂O₃ / 1,02) + (% de Fe₂O₃ / 1,60). O P total do solo foi determinado após digestão com H₂SO₄+H₂O₂, com 5 repetições, conforme método modificado de Olsen & Sommers (1982).

5.2.2 Caracterização mineralógica da fração argila dos solos

Para as análises mineralógicas, a fração argila dos solos foi separada com base na lei de Stokes. Após saturação da argila com magnésio (Mg) e potássio (K), foram montadas lâminas de argila orientada (LAO). As amostras foram analisadas por difratometria de raios-X (DRX). As amostras saturadas com K foram analisadas à temperatura ambiente e também após aquecimento paulatino a 100, 350 e 550°C. As saturadas com Mg foram também solvatadas com vapor de etileno-glicol (EG). As LAOs foram analisadas num difratômetro de raios-X Philips, modelo PW 3710, dotado de tubo de cobalto, ângulo de compensação $\theta/2\theta$ e monocromador de grafite, com variação angular de 4 a 40°2θ. A velocidade angular foi de 0,02° 2θ/s, em modo por passos (step), com tempo de 1 segundo de leitura por passo.

Os critérios para a interpretação dos difratogramas e identificação dos minerais constituintes da fração argila foram baseados no espaçamento interplanar (d) e no comportamento dos reflexos de difração conforme apresentados por Jackson (1965), Brown & Brindley (1980), Whittig & Allardice (1986).

5.2.3 Caracterização da adsorção de P dos solos

As amostras de solo foram submetidas aos testes de adsorção para posterior ajuste dos parâmetros da isoterma de adsorção de P pelo

modelo de Langmuir da seguinte forma: 0,5 g de solo seco foi adicionado em tubos falcon de 15 ml, onde foram adicionados 10 mL (relação solo:solução 1:20) de soluções de fósforo nas concentrações 0, 6, 10, 18, 26, 50, 100, 150, 200 mg L⁻¹ de P, que corresponderam às doses de 0, 120, 200, 360, 520, 1000, 2000, 3000, 4000 mg kg⁻¹ de P. As análises foram feitas com seis repetições nos solos 1-LBdf e 2-LVdf e cinco repetições nos demais solos. Utilizou-se como fonte de P soluções construídas a partir de KH₂PO₄ P.A. em matriz de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. As amostras foram agitadas durante 16h em agitador tipo Wagner, a 33 rotações por minuto (rpm) em ambiente com temperatura controlada a 25±1°C. Após a agitação, procedeu-se a separação do solo da solução, através da centrifugação a 5.000 rpm, por 15 minutos (~3600g). O teor de P na solução foi determinado pelo método de Murphy & Rilley (1962).

Para cada solo procedeu-se o ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais conforme descrito por Barrow (1983): Psor = (K*CMAP*Psol) / (1+K*Psol), onde Psor = P sorvido, K = constante relacionada à energia de ligação, CMAP = capacidade máxima de adsorção de fósforo e Psol = P na solução de equilíbrio.

O P remanescente (P_{rem}) foi determinado na solução de equilíbrio, após adição de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, contendo 60 mg L⁻¹ de P (Alvarez et al., 2000). O tempo de agitação foi de 1 h e a relação solo:solução foi de 1:10.

Análises de correlação simples de Pearson foram realizadas entre a CMAP e os atributos do solo estudados.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Caracterização físico-química dos solos

A caracterização físico-químicas das amostras de solo encontram-se na tabela 2.

Tabela 2. Características físico-químicas de uma climosequência de solos subtropicais até tropicais do Centro-Sul do Brasil, com crescente grau de intemperismo (respectivamente 1-LBdf até 6-LVaf)

	1-LBdf	2-LVdf	3-LVdf	4-LVdf	5-LVdf	6-LVaf
pH _{H2O}	4,8	4,9	5,0	4,6	4,8	4,9
pH _{SMP}	5,0	5,2	5,3	5,7	5,7	6,0
Ca ²⁺	3,7	4,7	3,6	2,0	0,9	0,6
Mg ²⁺	3,1	2,7	1,2	0,7	1,1	0,0
K ⁺	0,3	0,4	0,5	0,3	0,3	0,2
V	34,3	41,3	34,7	33,2	27,7	16,2
m	19,4	17,0	20,2	27,5	26,6	40,8
Al ³⁺	1,7	1,6	1,3	1,2	0,8	0,6
CTC _{ef}	8,8	9,4	6,2	4,2	3,1	1,4
CTC _{7,0}	20,7	18,9	15,2	9,3	8,3	5,0
C _{org}	32,6	32,2	27,2	10,8	19,4	20,0
Pdisp.	1,4	3,0	4,2	1,3	2,3	2,0
P _{rem}	7,1	8,4	6,7	5,0	12,6	3,7
Fe ₂ O ₃	22	23	24	29	30	30
Al ₂ O ₃	18	21	22	24	25	29
SiO ₂	21	20	20	23	9	7
Argila	657	645	598	783	616	617
Ki	1,97	1,64	1,53	1,62	0,64	0,39
Kr	1,11	0,97	0,89	0,91	0,36	0,23
P total	820	927	1502	714	1052	1432

Fonte: produção do próprio autor

V: saturação da CTC_{pH7,0} por bases; m: saturação da CTC_{efetiva} por Al³⁺; Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Al³⁺: cátions trocáveis (cmol_c kg⁻¹); CTC_{7,0}: capacidade de troca de cátions em pH 7,0 (cmol_c kg⁻¹); CTC_{ef}: capacidade de troca de cátions efetiva (cmol_c kg⁻¹); C_{org}: carbono orgânico (g kg⁻¹); Pdisp: P disponível extraído por Mehlich 1 (mg kg⁻¹); Prem: P remanescente (mg kg⁻¹); Fe₂O₃: Fe total (%); Al₂O₃: Al total (%); SiO₂: Si total (%); Argila: g kg⁻¹; Si/Al: SiO₂/Al₂O₃; Ki = % de SiO₂ x 1,70 / % de Al₂O₃; Kr = (% de SiO₂ / 0,60) / (% de Al₂O₃ / 1,02) + (% de Fe₂O₃ / 1,60). P total: obtido após digestão com H₂SO₄+H₂O₂ (mg kg⁻¹)

Os menores valores de Ki demonstram o avançado estádio de intemperismo desses solos. Assim, de maneira geral, a diminuição da latitude dos solos acarretou em aumento do grau de intemperismo dos solos estudados. Esse forte intemperismo é resultado dos intensos processos de monossialitização (formação de minerais do tipo 1:1,

caulinita) ou caulinização e alitização (acumulação residual de Al na forma de óxido cristalino gibbsita). Estes processos de intemperismo são característicos nestes ambientes de forte lixiviação de bases e são verificados pela acumulação residual de Fe e Al, principalmente nos solos mais intemperizados 5-LVdf e 6-LVaf, onde este último apresenta caráter ácrico, ou seja, soma de bases menor que $1,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (Embrapa, 2013). De acordo com o limite proposto pela Embrapa (2013), de maneira geral, os solos 1-Lbdf, 2-LVdf, 3-LVdf e 4-LVdf, localizados respectivamente em Vacaria, Campos Novos, Pinhalzinho e Londrina podem ser classificados como cauliníticos (K_i e $K_r > 0,75$) e os solos 5 e 6, localizados em Ribeirão Preto e Uberlândia como oxídico/gibbsíticos (K_i e $K_r < 0,75$). Este avanço no intemperismo é confirmado pelas análises mineralógicas por DRX que serão abordadas adiante.

O aumento do grau de intemperismo diminuiu os valores de CTC_{ef} do solo de aproximadamente $9 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ nos solos menos intemperizados, para valores em torno de $1,4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. A $\text{CTC}_{7,0}$ diminuiu de valores em torno de 20 para $5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ no solo menos para o mais intemperizado respectivamente.

5.3.2 Caracterização mineralógica da fração argila dos solos

De maneira geral, os solos 1-LBdf, 2-LVdf, 3-LVdf e 4-LVdf, têm predominantemente caulinita (Figura 2), identificada pelo pico em $0,72 \text{ nm}$ e destruição da estrutura cristalina após tratamento térmico à 550°C (Tabela 3), sendo também identificada na mesma ordem citada (1-LBdf a 4-LVdf), a presença decrescente de minerais 2:1 do tipo esmectita com polímeros de hidróxi-Al nas entre-camadas (pico em $1,4 \text{ nm}$ e contração para $1,1\text{-}1,2 \text{ nm}$ após tratamento térmico à 550°C) com o avanço do intemperismo. Nos solos 5-LVdf e 6-LVaf foram identificados predominantemente caulinita e gibbsita, demonstrando o avançado estágio de intemperismo destes solos (Figura 2).

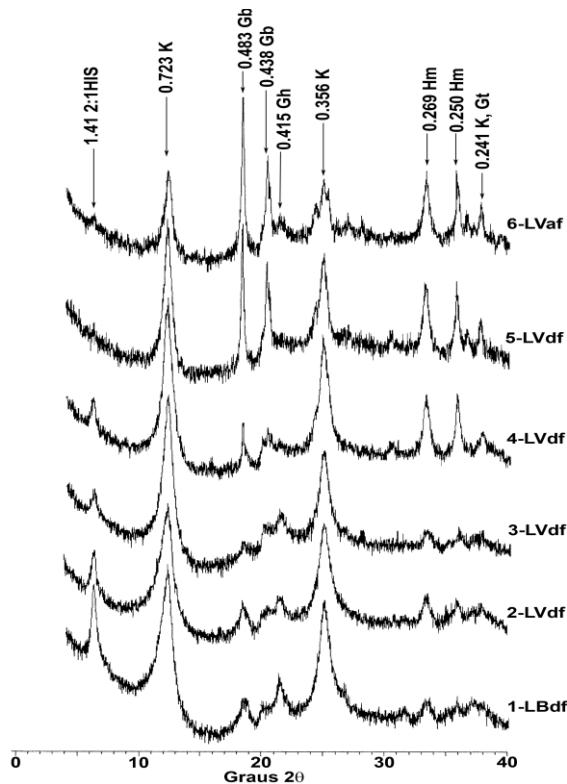
Tabela 3. Espaçamento interplanar (d) dos minerais identificados na fração argila

Mineral	Tratamentos*					
	Mg	Mg+EG	K25	K100	K350	K550
	d (nm)**					
2:1 EHE	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,1-1,2
Caulinita	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	-
Goethita	0,41	0,41	0,41	0,41	-	-
Hematita+Goeth.	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Gibbsita	0,48	0,48	0,48	0,48	-	-

Fonte: produção do próprio autor

*Mg: saturação com magnésio; EG: solvatação com etileno-glicol; K: saturação com potássio e análise à diferentes temperaturas. K25; K100, K350, K550: saturação com potássio e análise à temperatura ambiente e aquecido à 100, 350 e 550°C respectivamente. **Espaçamento interplanar dos picos principais (d) em nanômetros.

Figura 2. Difratogramas de raios-X da fração argila (Mg saturadas) de uma climosequência de solos subtropicais até tropicais do Centro-Sul do Brasil, com crescente grau de intemperismo (respectivamente 1-LBdf até 6-LVaf). 2:1 HIS, Esmectita com hidróxi-Al entre-camadas; K, Caulinita; Gb, Gibbsita; Gh, Goethita; Hm, Hematita.



Fonte: Produção do próprio autor

Observou-se também a intensificação dos picos em 0,269 e 0,250 nm nos tratamentos com K aquecidos à 350 e 550°C, referentes à transformação da goethita (picos 0,415 e 0,240) em hematita (Apêndices A à F).

Os difratogramas completos (tratamentos Mg saturadas, Mg + solvatação com Etilenoglicol, K saturadas com tratamentos térmicos à 25,

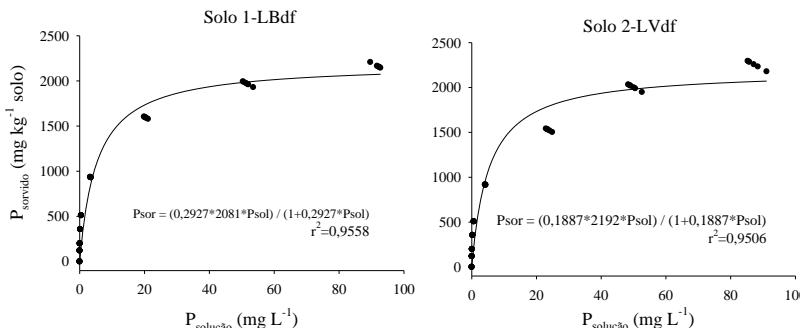
100, 350 e 550°C) dos solos em estudo encontram-se nos apêndices A à F.

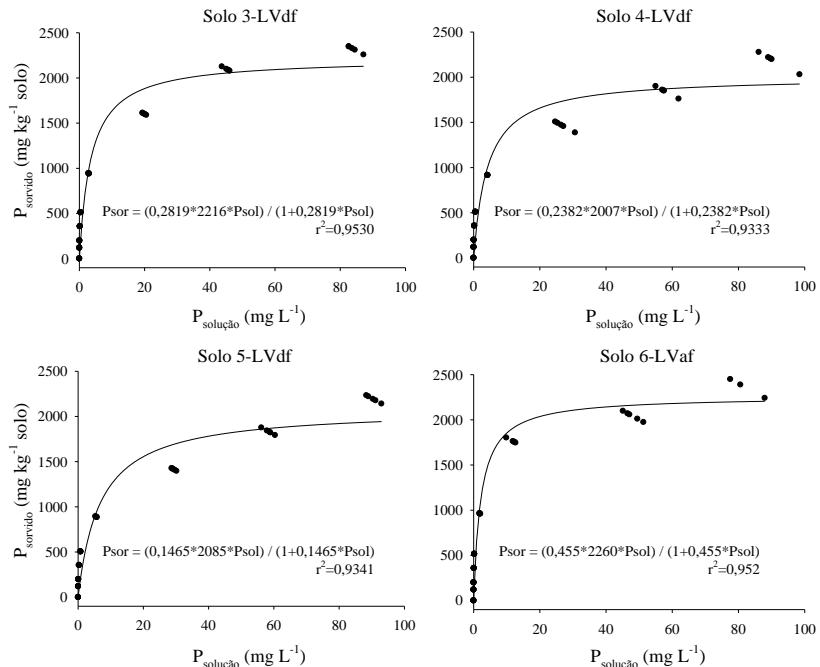
5.3.3 Caracterização da adsorção de P dos solos

Na figura 3 encontram-se os gráficos de dispersão e as equações ajustadas aos dados pelo modelo de Langmuir, obtidos após a construção das isotermas de adsorção de P. Observa-se que a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) do conjunto de Latossolos variou de 2007 a 2260 mg kg⁻¹ de solo. Através de uma visão agronômica, pode-se concluir com estes valores que seriam necessários mais de 9000 kg ha⁻¹ de P₂O₅ para a saturação dos sítios de adsorção de P em uma camada de 0-20cm. Tais valores demonstram a alta capacidade de sorção de P nestes solos.

Pela análise dos coeficientes de correlação apresentados na tabela 4 pode-se observar que não houve interação significativa entre nenhum dos atributos avaliados e a CMAP. Esta ausência de correlação entre a CMAP pode ser decorrente do fato dos solos estudados serem semelhantes com relação ao teor de argila (todos são altamente argilosos), porém com características químicas e mineralógicas variáveis, o que pode mascarar o efeito do avanço do gradiente de intemperismo quando relacionado à capacidade máxima de adsorção de P.

Figura 3. Isotermas de adsorção de P e ajuste pelo modelo de Langmuir para uma climosequência de solos subtropicais até tropicais do Centro-Sul do Brasil. Psor = (K*CMAP*Psol) / (1+K*Psol), onde Psor = P sorvido, K = constante relacionada à energia de ligação, CMAP = Capacidade Máxima de Adsorção de Fósforo e Psol = P na solução de equilíbrio.





Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 4. Coeficientes de correlação simples entre CMAP e alguns atributos dos solos estudados. "K" Langmuir = energia de adsorção; Feo = Fe extraído com oxalato; Fe_{DCB} = Fe extraído com ditionito-citrato-bicarbonato; Fe₂O₃ = Fe total; Prem = P remanescente. n.s. - não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Variável	Coeficiente de correlação
"K" Langmuir	0,36 n.s.
Carbono orgânico	0,42 n.s.
Argila	-0,67 n.s.
Feo	0,19 n.s.
Fe _{DCB}	-0,51 n.s.
Fe ₂ O ₃	-0,27 n.s.
Prem	-0,18 n.s.

Fonte: produção do próprio autor

Motta et al. (2002) concluíram em um conjunto de Latossolos da região sudeste do Brasil, que a adsorção, o teor total e as formas de P ligadas mais fortemente a Al e Fe aumentaram com o caráter oxídico dos solos. Estes autores concordam com Parfitt (1979), o qual relata que os óxidos de Fe e de Al são tidos como os constituintes da fração argila mais efetivos na adsorção de P. A goethita é considerada o principal componente da fração argila responsável por este fenômeno em solos do Brasil Central (Bahia Filho et al., 1983).

Os solos estudados apresentaram CMAP de 2081; 2192; 2216; 2007; 2085; 2260 mg kg⁻¹, respectivamente para os solos 1-LBdf à 6-LVaf. Curi et al. (1988), estudando a sorção de fósforo em materiais do horizonte Bw de Latossolos do Sudeste e Sul do Brasil, verificaram ampla variação na adsorção de P, ou seja, valores de 495 até 3.400 mg kg⁻¹ de solo.

Nos solos estudados por Valladares et al. (2003), os de textura mais argilosa apresentaram maior capacidade de adsorção de fósforo, com destaque para os formados a partir de rochas básicas ou alcalinas. Isto reforça a importância do conteúdo de argila do solo na adsorção do P. Entretanto, nem sempre o solo com maior teor de argila possui o maior valor de capacidade máxima de adsorção, ressaltando a importância do conhecimento da natureza e da composição da fração argila e não somente seus teores nos processos de sorção e dessorção do P. A ausência de correlação entre a CMAP e o teor de argila das amostras estudadas pode ser explicada pela pouca variação entre os solos, os quais estão todos na classe muito argilosa (entre 60 e 78% de argila) e ainda, com composições mineralógicas variáveis. Solos com presença de goethita, como é o caso do solo 1-LBdf por exemplo, seriam esperados que adsorvessem mais P, porém este efeito é reduzido pelo maior teor de matéria orgânica nestes ambientes mais ao sul da climosequência e em maiores altitudes. Da mesma forma, solos com presença de gibbsita e menores teores de matéria orgânica seriam esperados que adsorvessem mais P, porém o efeito menor da adsorção por hematita pode ter se sobreposto ao efeito da gibbsita. O estudo relacionando CMAP e atributos dos solos pode ser mais interessante em um amplo conjunto de solos e com características físico-químicas distintas.

Os valores de “K” Langmuir, que é o parâmetro do modelo relacionado à energia de ligação, não se correlacionaram com nenhum dos outros atributos, indicando que esta constante pode não ser um bom fator para interpretação. Entretanto, é notável o fato do solo 6-LVaf ter apresentado o maior valor de “K” ($K=0,455$), enquanto os demais solos

apresentaram valores entre 32 a 64% em relação a este valor. A avidez do solos por P é tão importante quanto a CMAP, ou seja, o parâmetro K de Langmuir pode ser um importante indicativo da energia de ligação do P quando aplicado ao solo por exemplo.

5.4 CONCLUSÕES

Identificou-se a presença de caulinita e minerais 2:1 EHE nos solos menos intemperizados deste conjunto de Latossolos, com participação decrescente destes últimos ao longo do gradiente de intemperismo. Por outro lado identificou-se caulinita e presença crescente de gibbsita com o avanço do grau de intemperismo.

A capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) foi semelhante em todos os solos e não apresentou relação consistente com o grau de intemperismo e os atributos avaliados.

6. CAPÍTULO II. FORMAS DE FÓSFORO EM SOLOS COM DIFERENTES GRAUS DE INTEMPERISMO EM UMA CLIMOSEQUÊNCIA DE SOLOS SUBTROPICAIS ATÉ TROPICAIS NO CENTRO-SUL DO BRASIL

RESUMO

Além de determinarem a gênese dos solos, os fatores e processos de formação interferem no conteúdo e formas de armazenamento dos nutrientes. O objetivo deste trabalho foi quantificar as formas de fósforo (P) de uma climosequência de Latossolos, desde subtropicais até tropicais, sob o mesmo material de origem mas com diferentes graus de intemperismo. Foram coletadas amostras do horizonte superficial (0-20 cm) de seis Latossolos formados sobre o derrame basáltico, todos sob vegetação natural. As amostras foram submetidas à análise do fracionamento químico do fósforo do solo pelo procedimento de Hedley. Os resultados revelaram que entre 59% e 77% do P total dos solos encontra-se em formas de baixa disponibilidade para as plantas, enquanto as formas prontamente disponíveis corresponderam a apenas 2% do P total nesses solos. Entre 10 e 26% do P encontra-se em formas orgânicas e a proporção de fósforo orgânico não lábil em relação às lábeis aumentou com o avanço no intemperismo dos solos. Os dados obtidos reforçam a ideia de que em solos altamente intemperizados os teores lábeis de fósforo inorgânico são baixos e que, devido à maior recalcitrância da matéria orgânica, os solos tropicais também tem menor quantidade de fósforo orgânico lábil em relação aos solos subtropicais.

Palavras-chave: frações de fósforo; fracionamento; intemperismo

6.1 INTRODUÇÃO

Os Latossolos, que ocupam grandes áreas em ambientes tropicais, são solos com elevado grau de intemperismo, apresentando geralmente baixa disponibilidade de fósforo, sendo que a maior parte do fósforo (P) está em formas com alta energia de ligação, principalmente ligadas à óxidos de ferro e alumínio (Almeida et al., 2003). O modelo conceitual de transformação do P no solo no decorrer do processo de intemperismo proposto por Walker & Syers (1976) pressupõe que formas de P ligadas aos minerais primários, principalmente formas ligadas ao cálcio (P-Ca) são predominantes em solos jovens; com o avanço do intemperismo há o declínio de formas de P-Ca e concomitante incremento de formas de P ligadas aos minerais secundários (Pi) e à matéria orgânica (P orgânico, ou Po). Por fim, em solos altamente intemperizados há a dominância de formas de P orgânicas e inorgânicas de alta recalcitrância. O modelo de Walker & Syers tem sido amplamente verificado em trabalhos subsequentes (Tiessen et al., 1984; Cross & Schlesinger, 1995; Crews et al., 1995; Yang & Post, 2011), sendo um dos poucos modelos teóricos que relacionam os ciclos biogeoquímicos com a ecologia de comunidades biológicas como consequência das mudanças na disponibilidade de nutrientes durante o desenvolvimento do ecossistema (Turner & Condron, 2013).

Assim, em solos jovens, há uma maior contribuição de formas lábeis de P proveniente principalmente das frações inorgânicas (Pi), que podem abastecer a solução do solo e contribuir significativamente com a absorção pelas plantas (Tiessen et al., 1984). Já em solos altamente intemperizados as frações orgânicas contribuem significativamente com o P absorvido pelas plantas (Tiessen et al., 1984) devido principalmente ao P inorgânico estar menos disponível devido a sua maior parte estar em compostos de alta energia de ligação, principalmente os óxidos e oxídróxidos de ferro e de alumínio.

A distribuição do P nas suas diferentes formas no solo pode ser estimada por métodos como o fracionamento químico de P, que é baseado na utilização de extratores com diferente poder de extração, acessando o P de formas desde as mais lábeis até P com maior energia de ligação (Hedley et al., 1982). Também o fracionamento de Hedley oferece um índice útil de importância relativa da ciclagem de P por processos biológicos e geoquímicos em solos em diferentes estágios de desenvolvimento (Cross & Schlesinger, 1995). No entanto, as formas de

P não são entidades distintas, visto que transformações e interrelações dinâmicas entre as formas ocorrem continuamente para manter as condições de equilíbrio. O fracionamento de Hedley et al. (1982) com as modificações propostas por Condron & Goh (1989), utiliza sequencialmente os seguintes extractores para quantificação das formas de Pi ou Po com decrescente labilidade no solo: resina trocadora de ânions (Pi_{AER}), NaHCO_3 0,5 mol L⁻¹ à pH 8,5 (Pi e Po_{bic}); NaOH 0,1 mol L⁻¹ ($\text{Pi}_{\text{OH-I}}$ e $\text{Po}_{\text{OH-I}}$); HCl 1,0 mol L⁻¹ (Pi_{HCl}), NaOH 0,5 mol L⁻¹ ($\text{Pi}_{\text{OH-II}}$ e $\text{Po}_{\text{OH-II}}$); e digestão com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (P_{res}).

Segundo Cross & Schlesinger (1995) e Gatiboni et al. (2013) as formas de fósforo extraídas pelo fracionamento de Hedley de solos naturais seriam as seguintes: a RTA extrai formas lábeis de Pi e o NaHCO_3 extrai formas lábeis de Pi e Po. A primeira extração com NaOH na concentração 0,1 mol L⁻¹ representa, em geral, formas de Pi e Po ($\text{Pi}_{\text{OH-I}}$ e $\text{Po}_{\text{OH-I}}$) ligadas aos óxidos de ferro e alumínio e às argilas silicatadas, constituindo formas de labilidade intermediária. O HCl, por sua vez, extrai formas de P ligadas ao cálcio e fortemente adsorvidas. A segunda extração com NaOH na concentração 0,5 mol L⁻¹ extrai o Pi e Po protegidos química e fisicamente no interior dos microagregados. Esta última extração, entretanto, foi introduzida por Condron & Goh (1989) após a extração do HCl 1 mol L⁻¹ em substituição à extração com NaOH 0,1 mol L⁻¹ com ultrasonificação, como proposto originalmente por Hedley. Finalmente, a digestão com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ extrai formas de Pi e Po protegidos fisicamente na estrutura de minerais silicatados e também na matéria orgânica, ambas altamente estabilizadas (Smeck, 1985), constituindo frações de liberação extremamente lenta, insuficientes para a adequada absorção pelas plantas (Blake et al., 2003; Gatiboni et al., 2007; Guo & Yost, 1998). Porém, em solos pouco intemperizados, esta fração foi efetiva no tamponamento de frações de P prontamente disponíveis (Guo & Yost, 1998).

Estudos utilizando a técnica do fracionamento de P de Hedley têm principalmente os objetivos de avaliar as formas de acumulação de P em solos com a adição de fertilizantes fosfatados em diferentes sistemas de manejo do solo; avaliar a participação de formas menos lábeis de P na manutenção da vegetação em ecossistemas naturais e ainda, têm sido utilizados para observar as modificações nas formas de P em solos com diferentes origens e graus de intemperismo (Gatiboni et al., 2013).

Análises de fracionamento químico de P em solos nativos permitem a visualização e comparação dos efeitos dos fatores de formação do solo na distribuição das formas de P do solo. O estudo de

solos formados sob um mesmo material de origem, em uma climosequência, pode ser interessante no provimento de informações relativas à influência do fator clima nos processos pedogenéticos nos ambientes e suas relações com a distribuição das formas de P do solo. Tate & Newman (1982), analisando uma climosequência de solos da Nova Zelândia encontraram compostos orgânicos de P identificados por ^{31}P -RNM de alta labilidade em solos com maiores acúmulos de matéria orgânica e de ocorrência em climas mais frios. Os autores também identificaram compostos estáveis ligados à superfície mineral e com maiores tempos de residência em solos mais intemperizados.

O objetivo deste trabalho foi determinar a distribuição das formas de P através do fracionamento de Hedley em uma climosequência de solos de ambientes subtropicais até tropicais do centro sul do Brasil, formados sob o mesmo material de origem, mas com diferentes graus de intemperismo.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foram coletadas amostras da camada arável (0-20 cm) de seis Latossolos (Tabela 5), sob vegetação natural, não antropizados localizados nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, e Minas Gerais (Figura 4).

As amostras de solo foram secas em estufa a 65°C com circulação forçada de ar, moídos e tamisados em peneira de 2 mm de abertura.

O carbono orgânico total (COT) foi determinado segundo método de Walkley – Black modificado por Rheinheimer (2008). Teores totais de Fe, Al e Si foram obtidos pelo ataque sulfúrico (H_2SO_4 1:1), segundo Embrapa (1997) e determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

A matéria orgânica do solo foi caracterizada pelo fracionamento químico das substâncias húmicas segundo Swift (1996) com adaptações. As substâncias húmicas foram divididas em fração ácidos fúlvicos (FAF) solúveis em meio ácido e em meio básico; fração ácidos húmicos FAH solúveis em meio básico e Huminas (FHU), insolúveis em meio básico.

Tabela 5. Identificação, classificação, características geográficas e climáticas dos ambientes de uma climosequência de solos subtropicais e tropicais no Centro-Sul do Brasil.

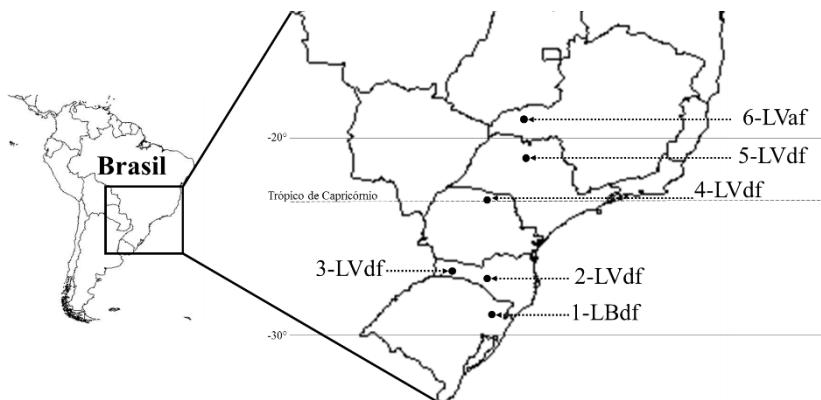
Ident. ⁽¹⁾	Classificação dos solos ⁽²⁾	Localização do solo	Coord. Geográf.	Altitude ⁽³⁾	Temp. ⁽⁴⁾	Clima ⁽⁵⁾
1-LBdf	Latossolo Bruno	Vacaria/RS	28°31'26,61"S 50°53'15,82"W	1000	7 – 24 (15,5)	Cfb
	Distroférrico típico					
2-LVdf	Latossolo Vermelho	Campos	27°22'34,93"S	948	8,6 – 27,3 (18,0)	Cfb
	Distroférrico típico	Novos/SC	51°05'26,92"W			
3-LVdf	Latossolo Vermelho	Pinhalzinho/SC	26°53'08,41"S 52°56'12,37"W	535	9,2 – 32,1 (20,6)	Cfa
	Distroférrico típico					
4-LVdf	Latossolo Vermelho	Londrina/PR	23°21'13,58"S	610	16 – 27,3 (21,1)	Cfa
	Distroférrico típico		51°09'55,43"W			
5-LVdf	Latossolo Vermelho	Ribeirão	21°13'13,80"S	546	16,9 – 29,1 (23,0)	Aw
	Distroférrico típico	Preto/SP	47°50'51,86"W			
6-LVaf	Latossolo Vermelho	Uberlândia/MG	18°53'02,75"S	768	19,3 – 28,8 (24,0)	Aw
	Acriférreico típico		48°06'37,43"W			

Fonte: produção do próprio autor

(¹) Identificação dos solos; (²) Embrapa, 2013; (³) Altitude em metros acima do nível do mar; (⁴) Temperatura mínima - máxima médias e, média anual de temperatura entre parênteses; (⁵) Classificação climática segundo Köppen-Geiger: Cfa = clima temperado húmido com verão quente; Cfb = clima temperado húmido com verão temperado; Aw = clima tropical com estação seca de inverno.

As formas de P do solo foram caracterizadas pelo método de fracionamento de Hedley et al. (1982) com as modificações propostas por Condron & Goh (1989) da seguinte forma: 0,5 g de solo foram submetidas à extração sequencial com resina trocadora de ânions (P_{iAER}); $NaHCO_3$ 0,5 mol L⁻¹ ($P_{ibic} + P_{obic}$); $NaOH$ 0,1 mol L⁻¹ ($P_{IOH-I} + P_{OOH-I}$); HCl 1 mol L⁻¹ (P_{iHCl}) e $NaOH$ 0,5 mol L⁻¹ ($P_{IOH-II} + P_{OOH-II}$). Após as extrações, o solo remanescente foi seco em estufa a 50 °C e submetido à digestão com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (P_{res}), conforme descrito por Gatiboni et al. (2013). As análises de fracionamento foram realizadas em quadruplicata. O esquema de fracionamento utilizado encontra-se sistematizado na figura 5.

Figura 4. Localização dos perfis de solos de uma climosequência de Latossolos subtropicais até tropicais no Centro-Sul do Brasil.

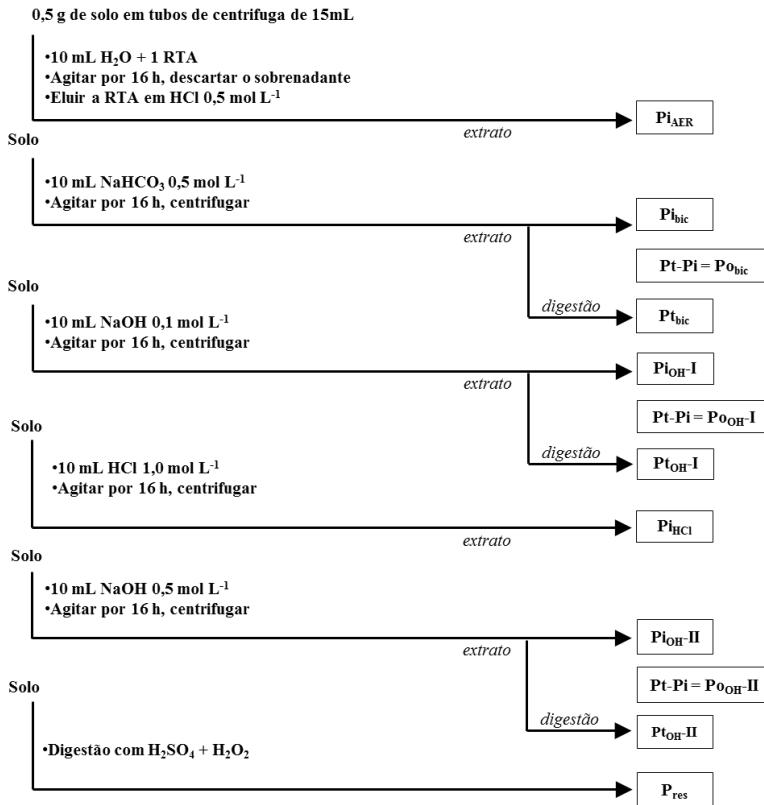


Fonte: produção do próprio autor

O tempo de extração de cada extrator foi de 16h em agitador tipo Wagner, a 33 rotações por minuto (rpm) em ambiente com temperatura controlada a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Após a agitação, procedeu-se a separação do solo da solução, através da centrifugação a 5.000 rpm ($\sim 3600\text{g}$) por 15 minutos.

O teor de P nos extratos ácidos foi determinado pelo método de Murphy & Rilley (1962). O teor de Pi nos extratos alcalinos foi determinado pelo método de Dick & Tabatabai (1977). O Po foi obtido por diferença entre o Pi e o P total determinado após digestão dos extratos alcalinos (NaHCO_3 e NaOH) com persulfato de amônio e H_2SO_4 em autoclave (USEPA, 1971). As formas de P do fracionamento de Hedley et al. (1982) foram agrupadas em P geoquímico e P biológico (Cross & Schlesinger, 1995). O P geoquímico foi obtido pela soma das frações inorgânicas mais o P residual ($\text{Pi}_{\text{AER}} + \text{Pi}_{\text{bic}} + \text{Pi}_{\text{OH-I}} + \text{Pi}_{\text{OH-II}} + \text{Pi}_{\text{HCl}} + \text{P}_{\text{res}}$) e o P biológico pela soma das frações orgânicas ($\text{Po}_{\text{bic}} + \text{Po}_{\text{OH-I}} + \text{Po}_{\text{OH-II}}$). O P total do solo foi determinado após digestão com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ conforme método modificado de Olsen & Sommers (1982).

Figura 5. Esquema de fracionamento sequencial do P do solo pelo método de Hedley et al. (1982) com modificações propostas por Condron & Goh (1989) e descrito por Gatiboni et al. (2013).



Fonte: Gatiboni et al. (2013)

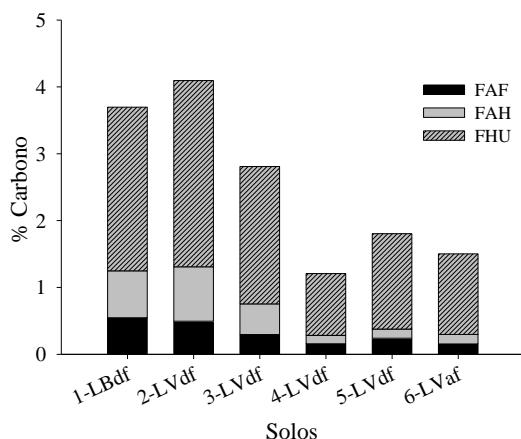
Os dados do fracionamento foram submetidos à análise de variância pelo teste F, usando-se os solos como tratamentos e, quando de efeitos significativos, os dados correspondentes aos teores médios de fósforo em cada fração foram comparados pelo teste de Scott-Knott com 5% de probabilidade de erro. Também foram realizadas análises de correlação simples de Pearson entre os teores de P em diferentes formas e alguns atributos dos solos.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Fracionamento químico da matéria orgânica do solo

Os resultados do fracionamento das substâncias húmicas da matéria orgânica dos solos avaliados encontram-se representados na figura 6. Para interpretações mais confiáveis das frações Po, Tiessen e Moir (1993) recomendam a suplementação do fracionamento de P com a caracterização da matéria orgânica do solo para que características sejam inferidas pela combinação de resultados de diferentes técnicas.

Figura 6. Fracionamento da matéria orgânica de uma climosequência de solos subtropicais até tropicais do centro-sul do Brasil, com crescente grau de intemperismo (respectivamente 1-LBdf até 6-LVaf). FAF: fração ácidos fúlvicos; FAH: fração ácidos húmicos; FHU: fração huminas.



Fonte: produção do próprio autor

Os solos 1-LBdf e 2-LVdf apresentaram os maiores teores de carbono orgânico nas frações húmicas avaliadas. Estes resultados são explicados pelo fato de que estes dois solos localizam-se em maiores altitudes (aprox. 1000 m acima do nível do mar) e clima mais frio em relação aos demais, favorecendo maior acúmulo de C_{org} (Tabela 5) devido às menores taxas de decomposição da MOS. No entanto, avaliando-se a

composição percentual das frações húmicas em cada solo observa-se que a FAF correspondeu à 12% em média, sendo que no solo 1-LBdf foi de 15% e no solo 6-LVaf de 10%. A FAH correspondeu à cerca de 20% nos solos menos intemperizados, com participação decrescente com o avanço do intemperismo dos solos, sendo de 8 a 9% nos solos mais intemperizados (5-LVdf e 6-LVaf). A FHU correspondeu a 66% da MOS no solo 1-LBdf e 80% no solo mais intemperizado (6-LVaf), ressaltando a acumulação desta fração com alta recalcitrância ligada à superfície mineral com o avanço no desenvolvimento do solo.

6.3.2 Formas de fósforo

Os resultados obtidos pelo fracionamento de Hedley para os solos estudados encontram-se nas tabelas 6 e 7. O $P_{\text{geoguímico}}$, definido pela soma das frações P_{AER} , P_{bic} , $P_{\text{OH-I}}$, P_{HCl} , $P_{\text{OH-II}}$ e P_{res} , correspondeu em média à 82,1% do P total determinado pelo fracionamento (Tabela 6). Entretanto, a fração P_{res} correspondeu, em média, à 67% do P total determinado pelo fracionamento, variando entre 59 e 77% (Tabela 6), indicando que grande parte do fósforo nesses solos está em formas de difícil acesso pelas plantas. As formas inorgânicas lábeis ($P_{\text{AER}}+P_{\text{bic}}$) corresponderam em média à 1,6% do P total, variando de 1,0 à 2,4%. Eses baixos valores de P lábil corroboram o grau de limitação deste compartimento no suprimento de P à solução do solo. As formas inorgânicas ligadas aos óxidos de Fe e Al e argilas silicatadas, extraídas por NaOH 0,1 mol L⁻¹ apresentaram maiores teores em relação ao Pi lábil, correspondendo de 5,6 a 15% do P total. Nestes solos oxídicos-cauliníticos esta fração, de intermediária labilidade pode, em um segundo momento, abastecer a solução do solo, porém com taxas de dessorção mais lentas que as observadas para a fração lábil, como observado por Gatiboni et al. (2007). Por outro lado, é possível que a partir destas formas também estejam ocorrendo reações tendendo à especificidade, aumentando a energia de ligação entre o P e os colóides e diminuindo sua labilidade, como alertado por Novais & Smyth (1999). O P_{HCl} , por sua vez, como extraí formas de P-Ca ou dissolve minerais apatíticos, teve uma participação pequena no montante extraído pelo fracionamento, o que era de se esperar devido ao avançado intemperismo dos solos, onde provavelmente as formas ligadas ao Ca já foram dissolvidas e redistribuídas em outros compartimentos (Walker & Syers, 1976; Cross & Schlesinger, 1995; Yang & Post, 2011). Frações de Pi mais estabilizadas

protegidas química e fisicamente ($\text{Pi}_{\text{OH-II}}$), também não tiveram uma participação expressiva, perfazendo em média 4%, não sendo superior à 5,4% do P total.

Todos os solos avaliados são fortemente intemperizados e, como era de se esperar, as maiores proporções de P encontram-se em formas oclusas (P residual) ou como P orgânico. Juntas, estas frações corresponderam, respectivamente à 86; 87; 84; 90; 84; 79% do P total para os solos 1-LBdf a 6-LVaf (Tabelas 6 e 7). Em solos intemperizados, como é o caso dos solos deste estudo, a tendência é ocorrer mais acúmulo de P em formas oclusas de Pi do que em formas de Po. Isto ocorre pela maior proporção de óxidos de Fe e Al e decréscimo do pH do solo, onde o P eventualmente mineralizado da matéria orgânica é capturado pelo alto poder de sorção dos colóides inorgânicos (Walker & Syers, 1976; Yang & Post, 2011). Guo & Yost (1998) observaram através de dados de fracionamento de Hedley em cultivos sequenciais que a acumulação de formas residuais de P em solos altamente intemperizados, mesmo enquanto o P estava sendo removido do solo pelas plantas.

Tabela 6. Frações inorgânicas de P determinadas pelo fracionamento de Hedley em Latossolos de uma climossequência de solos subtropicais até tropicais do centro-sul do Brasil, com crescente grau de intemperismo (respectivamente 1-LBdf até 6-LVaf). Frações obtidas pela extração com resina trocadora de ânions (P_{IAER}); NaHCO_3 0,5 mol L⁻¹ (P_{Isoc}); NaOH 0,1 mol L⁻¹ ($P_{\text{OH-I}}$); HCl 1 mol L⁻¹ (P_{HCl}); NaOH 0,5 mol L⁻¹ ($P_{\text{OH-II}}$) e digestão com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (P_{res}). $P_{\text{geoquímico}}$ obtido pelo somatório de $P_{IAER} + P_{\text{HCl}} + P_{\text{OH-I}} + P_{\text{OH-II}} + P_{\text{res}}$.

Solo	P_{IAER}	P_{HCl}	$P_{\text{OH-I}}$	P_{HCl}	$P_{\text{OH-II}}$	P_{res}	$P_{\text{geoquímico}}$
mg kg^{-1}							
1-LBdf	7,4 e (1,1)	1,3 d (0,2)	48,0 d (7,2)	1,1 e (0,2)	35,6 c (5,4)	396 d (59,5)	490 e (73,6)
2-LVdf	10,3 d (1,3)	1,9 d (0,2)	55,6 d (7,1)	2,1 d (0,3)	32,8 c (4,2)	488 c (62,6)	591 d (75,7)
3-LVdf	12,0 c (1,0)	3,8 c (0,3)	126,6 b (10,3)	2,5 c (0,2)	52,8 a (4,3)	907 a (74,1)	1104 a (90,2)
4-LVdf	4,5 f (0,7)	1,6 d (0,3)	34,2 e (5,6)	3,5 b (0,6)	20,7 d (3,4)	475 c (77,0)	539 e (87,6)
5-LVdf	16,6 a (1,8)	5,5 b (0,6)	88,5 c (9,5)	9,3 a (1,0)	29,3 c (3,2)	637 b (68,7)	786 c (84,8)
6-LVaf	15,9 b (1,4)	7,8 a (0,7)	175,5 a (15,0)	9,6 a (0,8)	41,9 b (3,6)	690 b (59,3)	940 b (80,8)
CV (%)	3,4	14,4	9,1	6,1	16,0	6,3	5,7

Fonte: produção do próprio autor

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade. Números entre parênteses correspondem ao percentual de cada fração em relação ao somatório das frações de Hedley.

Tabela 7. Frações orgânicas de P determinadas pelo fracionamento de Hedley em Latossolos de uma climosequência de solos subtropicais até tropicais do centro-sul do Brasil, com crescente grau de intemperismo (respectivamente 1-LBdf até 6-LVaf). Frações obtidas pela extração com NaHCO_3 0,5 mol L⁻¹ (P_{bic}); NaOH 0,1 mol L⁻¹ ($P_{\text{OH-I}}$) e NaOH 0,5 mol L⁻¹ ($P_{\text{OH-II}}$). $P_{\text{biológico}}$ obtido pelo somatório de $P_{\text{bic}} + P_{\text{OH-I}} + P_{\text{OH-II}}$.

Solo	P_{bic}	$P_{\text{OH-I}}$	$P_{\text{OH-II}}$	$P_{\text{biológico}}$
	----- mg kg ⁻¹ -----			
1-LBdf	9,2 b (1,4)	123,0 a (18,5)	42,9 c (6,5)	175,1 b (26,4)
2-LVdf	11,5 a (1,5)	126,0 a (16,1)	52,0 c (6,7)	189,4 b (24,3)
3-LVdf	7,3 c (0,6)	69,2 b (5,7)	42,3 c (3,5)	118,8 d (9,8)
4-LVdf	1,8 e (0,3)	31,6 c (5,1)	43,4 c (7,0)	76,8 e (12,4)
5-LVdf	2,8 d (0,3)	49,6 c (5,3)	88,6 b (9,6)	140,9 c (15,2)
6-LVaf	3,5 d (0,3)	34,6 c (3,0)	184,4 a (15,9)	222,5 a (19,2)
CV (%)	13,9	16,0	16,3	7,7

Fonte: produção do próprio autor

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade. Números entre parênteses correspondem ao percentual de cada fração em relação ao somatório das frações de Hedley.

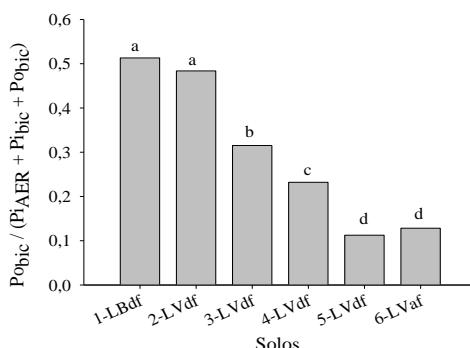
O $P_{\text{biológico}}$ (Tabela 7), foi obtido pela soma dos valores das frações orgânicas de P, embora, formas de Po possam ser mineralizadas em Pi e a fração P_{res} possa conter algum Po altamente estabilizado, sendo portanto uma abordagem conservadora das formas de Po (Cross & Schlesinger, 1995). Contudo, pode-se observar a importância das frações orgânicas nestes solos altamente intemperizados como comentado anteriormente.

Analizando-se individualmente as formas orgânicas de P do fracionamento de Hedley, pode-se observar que nos solos 1-LBdf e 2-LVdf, a fração orgânica lável P_{bic} foi maior que a fração inorgânica lável extraída com RTA (P_{IAER}). A acumulação desta fração orgânica lável de P deve-se principalmente ao maior acúmulo de matéria orgânica nestes solos onde a decomposição é menor devido às condições climáticas (Tate & Newman, 1982), conforme abordado na sessão de caracterização da MOS. O coeficiente de correlação simples entre o conteúdo de C_{org} e a fração P_{bic} foi de 0,925** evidenciando a importância da matéria

orgânica na manutenção desta forma lábil de P disponível para mineralização.

A relação entre a fração P_{bic} e as formas lábeis obtidas pelo fracionamento ($P_{\text{AER}} + P_{\text{bic}} + P_{\text{bic}}$) representa a porção de P que pode ser facilmente mineralizado através de processos biológicos (Cross & Schlesinger, 1995). Aplicando esse conceito aos solos deste estudo (Figura 7), observa-se que esta proporção decresce com o aumento do intemperismo, indicando que há menos Po lábil nos solos mais intemperizados. Tais resultados podem parecer divergentes às conclusões de Cross & Schlesinger (1995) e Yang & Post (2011) que inferiram quanto à importância da fração P_{bic} na fração P lábil, a qual aumenta com os processos de desenvolvimento do solo. Porém nestes trabalhos esta relação é comparada entre distintas classes de solos formados sob diferentes materiais de origem. É evidente que as transformações do P nos ecossistemas será função do material de origem, bem como, o estágio de intemperização destes materiais (Walker & Syers, 1976). Comparando-se solos de uma mesma classe e desenvolvidos sob o mesmo material de origem e com diferentes graus de intemperismo, como neste trabalho, pode-se refinar estas conclusões.

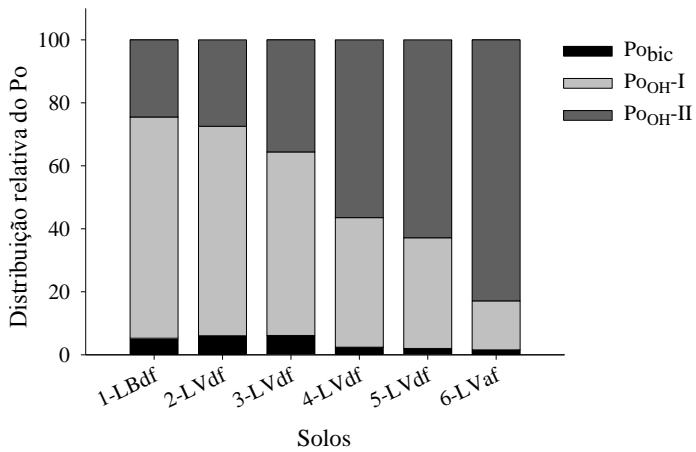
Figura 7. Porção de P que pode ser facilmente mineralizadas, obtida pela relação $P_{\text{bic}} / (P_{\text{AER}} + P_{\text{bic}} + P_{\text{bic}})$. As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade. P_{bic} = P org. extraído por NaHCO_3 0,5 mol L^{-1} ; P_{bic} = P inorg. extraído por NaHCO_3 0,5 mol L^{-1} ; P_{AER} = P inorg. extraído por resina trocadora de ânions



Fonte: produção do próprio autor

A distribuição das frações orgânicas de P dos solos ao longo do gradiente de intemperismo está representada na figura 8. Este gráfico demonstra o percentual que cada fração orgânica representa em relação ao somatório das frações orgânicas (P_{bic} , $P_{\text{OOh-I}}$, $P_{\text{OOh-II}}$).

Figura 8. Distribuição das formas orgânicas de P obtidas pelo fracionamento de Hedley. Cada fração está representada como porcentagem em relação ao somatório das frações orgânicas de Hedley. $P_{\text{bic}} = \text{P org. extraído por } \text{NaHCO}_3 \text{ 0,5 mol L}^{-1}$; $P_{\text{OOh-I}} = \text{P org. extraído por } \text{NaOH} \text{ 0,1 mol L}^{-1}$; $P_{\text{OOh-II}} = \text{P org. extraído por } \text{NaOH} \text{ 0,5 mol L}^{-1}$.



Fonte: produção do próprio autor

Os resultados da figura 8 fazem sentido em termos de avanço do grau de intemperismo dos solos, confirmando o modelo de Walker & Syers (1976). Formas de Po consideradas lábeis (P_{bic}), diminuíram gradativamente ao longo do gradiente de intemperismo. Frações orgânicas de labilidade intermediária ($P_{\text{OOh-I}}$) também diminuíram, ao passo que formas estáveis ($P_{\text{OOh-II}}$) aumentaram.

Assim, nos estágios mais avançados de intemperismo do solo a importância da reciclagem do Po pela mineralização via biomassa microbiana torna-se crescente na manutenção da disponibilidade de P para as plantas (Stewart & Tieszen, 1987), assim como o próprio P armazenado na biomassa microbiana, o qual não foi mensurado neste trabalho. Todas as formas de P são ativas no tamponamento de P, onde

formas orgânicas de P são as principais mantenedoras de P disponível às plantas em ecossistemas com baixos teores de Pi disponível (Hedley et al., 1982; Blake et al., 2003; Guo & Yost, 1998; Guggenberger et al., 1996; Gatiboni et al., 2005, 2007), porém as quantidades são insuficientes para o normal desenvolvimento das plantas (Blake et al., 2003; Guo & Yost, 1998; Gatiboni et al., 2005, 2007).

A análise de correlação de Pearson entre as formas orgânicas de P e as substâncias húmicas demonstrou não haver relação significativa entre a FAF e as frações orgânicas de P devido à pouca variação nos teores entre os solos (10-15% do C total). Já para a FAH (9-20% do C total) observaram-se coeficientes de correlação de 0,880** para Po_{bic}, 0,801** para Po_{OH-I} e -0,493* para Po_{OH-II}. As huminas (66-80% do C total) apresentaram coeficientes de correlação de -0,827** para Po_{bic}, -0,841** para Po_{OH-I} e 0,595* para Po_{OH-II}. Esta dominância de substâncias húmicas altamente estáveis ligadas à superfície mineral pode ser reflexo do avançado estágio de intemperismo destes solos. Em outras palavras, formas menos recalcitrantes de matéria orgânica (FAH) e as formas Po lábeis e moderadamente lábeis diminuíram concomitantemente sua participação entre as formas orgânicas de P com o avanço no grau de intemperismo dos solos. Por outro lado, formas mais recalcitrantes de matéria orgânica (FHU), assim como a fração Po_{OH-II}, considerada de alta estabilidade, tiveram crescente importância ao longo do gradiente de intemperismo (Tabela 7).

A recuperação de P dos solos pelo fracionamento de Hedley foi, em média, de 84% do P total analisado em amostra em separado (Tabela 8). Essa menor recuperação em relação ao teor total deve-se, possivelmente à erros metodológicos durante o procedimento de extração do fracionamento. Pequenas perdas de partículas de argila aderidas à lâmina de resina durante a extração do Pi_{AER}, e até mesmo partículas de argila e matéria orgânica dispersas que não sedimentaram pela força centrífuga entre os extratores do fracionamento podem explicar essa menor recuperação (Gatiboni et al., 2013).

Com relação ao P orgânico, observa-se uma alta variabilidade nas taxas de recuperação, variando de 30 a 111% do P orgânico total (PoT) por ignição (Tabela 8). Essa variabilidade de extração deve-se principalmente ao método utilizado para determinação do P orgânico total (PoT). O método da ignição e extração com H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ para determinação do PoT está susceptível a ambos erros de subestimação e sobreestimação da concentração de P orgânico (Condron et al., 2005), com os maiores erros em solos altamente intemperizados (Condron et al.,

1990). O procedimento de ignição pode subestimar o Po devido à hidrólise ácida durante a extração das amostra não significadas ou extração incompleta do P liberado durante a ignição, conforme discutido por Condron et al. (2005).

Tabela 8. Recuperação de P pelo fracionamento de Hedley em relação ao P total e, somatório das frações orgânicas (Po) em relação fósforo orgânico total (PoT) de solos de uma climosequência de solos subtropicais até tropicas do centro-sul do Brasil, com crescente grau de intemperismo (respectivamente 1-LBdf até 6-LVaf).

Solo	\sum Hedley	P total ($H_2SO_4+H_2O_2$)	$\sum P_{\text{orgânico}}$	Hedley PoT (ignição)
	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
1-LBdf	665 (81)*	820 (100)	175 (59)	295 (100)
2-LVdf	780 (84)	927 (100)	189 (60)	315 (100)
3-LVdf	1223 (81)	1502 (100)	119 (30)	396 (100)
4-LVdf	616 (86)	714 (100)	77 (79)	98 (100)
5-LVdf	927 (88)	1052 (100)	141 (58)	243 (100)
6-LVaf	1162 (81)	1432 (100)	222 (111)	201 (100)

Fonte: produção do próprio autor

*valores entre parênteses correspondem ao percentual de extração do somatório das frações de Hedley. $\sum P_{\text{orgânico}} = (P_{\text{Omic}} + P_{\text{OHO-I}} + P_{\text{OHO-II}})$

Os resultados deste estudo permitem demonstrar que a acumulação do P em formas inorgânicas e orgânicas estáveis constitui um aspecto chave no desenvolvimento dos ecossistemas. Formas inorgânicas ligadas com alta especificidade e estabilidade crescente, bem como compostos orgânicos com alta estabilidade e protegidos fisicamente no interior de microagregados tendem a acumular-se em ambientes naturais com avançado estágio de desenvolvimento. Desta maneira, durante estágios finais do intemperismo do solo, cada vez mais assume importância os processos biológicos de disponibilização de P, como o uso de fosfatases pelas plantas e a mineralização do P orgânico pela biomassa microbiana do solo.

6.4 CONCLUSÕES

Em solos altamente intemperizados, como os Latossolos, o P tende a acumular-se principalmente em formas inorgânicas e orgânicas de baixa disponibilidade para as plantas. Em relação a distribuição do P orgânico, solos de climas subtropicais com menores temperaturas e maior acúmulo de matéria orgânica tendem a acumular mais formas orgânicas lábeis e moderadamente lábeis. Solos mais intemperizados presentes em climas tropicais acumulam maiores concentrações de P em formas orgânicas de alta estabilidade.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A mineralogia confirma o crescente grau de intemperismo dos solos estudados.

A CMAP apresentou valores semelhantes e não correlacionados com as características avaliadas neste conjunto de solos, não permitindo portanto, uma classificação clara dos solos quanto à adsorção de P.

O fracionamento de P mostrou-se uma ferramenta interessante para avaliação das formas de P nos solos da climosequência estudada, permitindo a visualização das formas de P acumuladas com o avanço do grau de intemperismo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J.A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. **Cor de solo, formas de fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo sul do Brasil.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.27, p.985-1002, 2003.

ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. **Determinação e uso do fósforo remanescente.** Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 25:27-32, 2000.

ANDRADE, F.V. MENDONÇA, E. S. ALVAREZ V., V. H. & NOVAIS, R. F. **Adição de ácidos orgânicos e húmicos em latossolos e adsorção de fosfato.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 27, p. 1003-1011, 2003.

BAHIA FILHO, A.F.C.; BRAGA, J.M.; RESENDE, M. & RIBEIRO, A.C. **Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do Planalto Central.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, 7:221-226, 1983.

BARROW, N.J. **A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil.** Journal of Soil Science, v34, p.733-750, 1983.

BARROW, N.J. **Relating chemical processes to management system.** In: SYMPOSIUM OF PHOSPHORUS REQUIREMENTS FOR SUSTAINABLE AGRICULTURE IN ASIA AND OCEANIA, 1., Manila, 1990. Proceedings. Manila, IRRI, 1990. p.199-209.

BIGHAM, J.M.; GOLDEN, D.C.; BUOL, S.W.; WEED, S.B. & BOWEN, L.H. **Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: II. Influence on color, surface area, and phosphate retention.** Soil Sci. Soc. Am. J., 42:825-830, 1978.

BLAKE, L.; JOHNSTON, A.E.; POULTON, P.R.; GOULDING, K.W.T. **Changes in soil phosphorus fractions following positive and negative phosphorus balances for long periods.** Plant and Soil 254:245-261, 2003.

BRADY. N.C. & WEIL. R.R. **The nature and properties of soils.** 11.ed. New Jersey, Prentice Hall, 1996. 727p.

BROWN, G. & BRINDLEY, G. W. **X-ray diffraction procedures for clay mineral identification.** In: BRINDLEY, G. W. & BROWN, G., eds. Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society. London, 1980.

CABRERA, F.; ARAMEARRI, P.; MADRID, L. & TOCA, C.G. **Desorption of phosphate from iron oxides in relation to equilibrium pH and porosity.** Geoderma, Amsterdam, 26:203-16, 1981.

CHANG, S. C.; JACKSON, M. L. **Fractionation of soil phosphorus.** Soil Science, Baltimore, v 84, p. 133-144, 1957.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – RS/SC **Manual de Adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina.** 10º ed. Porto Alegre: SBCS/NRS, 400 p., 2004.

CONDRON, L. M.; FROSSARD, E.; TIESSEN, H.; NEWMAN, R. H.; STEWART, J. W. R. **Chemical nature of organic phosphorus in cultivated and uncultivated soils under different environmental conditions.** Journal of Soil Science, Oxford, v 41, p.41-51, 1990.

CONDRON, L. M.; TURNER, B. L.; CADE-MENUN, B. J. **Chemistry and dynamics of soil organic phosphorus.** In Phosphorus: Agriculture and the Environment; Sims, T., Sharpley, A. N., Eds.; American Society of Agronomy: Madison, Wisconsin, pp 87-121, 2005.

CONDRON, L.M.; GOH, K.M. **Effects of long-term phosphatic fertilizer applications on amounts and forms of phosphorus in soils under irrigated pasture in New Zealand.** Journal Soil Science, v.40, p.383-395, 1989.

CREWS, T.E.; KITAYAMA, K.; FOWNES, J.H.; RILEY, R.H.; HERBERT, D.A.; MUELLER-DOMBOIS, D.; VITOUSEK, P.M. **Changes in soil phosphorus fractions and ecosystem dynamics across a long chronosequence in Hawaii.** Ecology 76: 1407–1424, 1995.

CROSS, A.F. & SCHLESINGER, W.H. **A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems.** Geoderma, v.64, p.197-214, 1995.

CURI, N.; CAMARGO, O.A.; GUEDES, G.A.A.; SILVEIRA, J.V. **Sorção de fósforo em materiais de Latossolos do Brasil Sudeste e Sul.** In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., 1988. Anais... Rio de Janeiro: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1988. p.267-282.

DAY, P.R. **Particle fractionation and particle-size analysis.** In: BLACK, C.A. Methods of soil analysis. American Society of Agronomy, 1: 545-566, 1965.

DICK, W. A.; TABATABAI, M. A. **Determination of orthophosphate in aqueous solutions containing labile organic and inorganic phosphorus compounds.** Journal of Environmental Quality, Madison, v 6, p. 82-85, 1977.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos.** – 2. ed. rev. atual. – Rio de Janeiro, 1997. 212p. : il. (EMBRAPA-CNPS. Documentos ; 1)

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** 3 ed. rev. ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2013. 353 p

GATIBONI, L.C.; BRUNETTO, G.; RHEINHEIMER, D.S.; KAMISNKI, J. Fracionamento Químico das Formas de Fósforo do Solo: Usos e Limitações. In: ARAÚJO, A.P. & ALVES, B.J.R., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013. v.8. p.141-187.

GATIBONI, L.C.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D.S.; FLORES, J.P.C. **Biodisponibilidade de formas de fósforo acumuladas em solo sob sistema plantio direto.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.31, p.691-699, 2007.

GATIBONI, L.C.; RHEINHEIMER, D.S.; FLORES, A.F.C.; ANGHINONI, I.; KAMINSKI, J.; LIMA, M.A.S. **Phosphorus forms and availability assessed by ^{31}P -NMR in successive cropped soil.** Comm. Soil Sci. Plant Anal., 36:2625-2640, 2005.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. 1986. **Particle-size analysis.** In: KLUTE, A. Methods of soil analysis. American Society of Agronomy, 1: 383-411, 1986.

GUGGENBERGER, G.; HAUMEIER, L.; THOMAS, R.J.; ZECH, W. **Assessing the organic phosphorus status of an Oxisol under tropical pastures following native savanna using ^{31}P NMR spectroscopy.** Biol Fertil Soils 23: 332–339, 1996.

GUO, F.; YOST, R. S. **Partitioning soil phosphorus into three discrete pools of differing availability.** Soil Science, Baltimore, v 163, p. 822-833, 1998.

HEDLEY, M.J.; STEWART, J.W.B.; CHANHAN, B.S. **Changes in inorganic and organic soil phosphorus fraction induced by cultivation practices and by laboratory incubations.** Soil Sci. Soc. Am. J., 46: 970-976, 1982.

HUE, N.V. **Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies.** Soil Science, Madison, v.152, n.6, p.463-471, 1991.

JACKSON, M. L. **Soil Chemical Analysis.** 2. ed. Madison: Department of Soil Science-University of Wisconsin. Advanced Course, 1965. 991p. (mimeografado).

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. **Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils.** Geoderma, 29:27-39, 1983.

KER, J.C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil.** Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 181 p. (Tese de Doutorado)

McLAUGHLIN, R.R.; RYDEN, J.C.; SYERS, J.R. **Sorption of inorganic phosphate by iron and aluminum containing components.** J. Soil Sci., 32:365-377, 1981.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. **Iron oxide removal from soil and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate.** Clays and Clay Minerals, Washington, D.C., v.5, p.317-327, 1960.

MESQUITA FILHO, M.V.; TORRENT, J. **Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the Cerrado region (Brazil).** Geoderma, 58:107-123, 1993.

MOTTA, P. E. F.; CURI, N.; SIQUEIRA, J. O.; VAN RAIJ, B.; FURTINI NETO, A. E.; LIMA, J. M. **Adsorção e formas de fósforo em Latossolos: influência da mineralogia e histórico de uso.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 349-359, 2002.

MURPHY, J. RILEY, J. P. **A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters.** Analytica Chimica Acta, Oxford, v 27, p. 31-36, 1962.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais.** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.

OLSEN, S. R.; SOMMERS, L. E.; **Phosphorus.** In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, Q. R. (Eds.) Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. 2. ed. SSSA. Madison, p. 403-430, 1982.

PARFITT, R.L. **Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite.** J. Soil Sci., 40:359-369, 1989.

PARFITT, R.L. **The availability of P from phosphate-goethite brindging complexes, dessorption and uptake by ryegrass.** Plant Soil, 53:55-65, 1979.

RHEINHEIMER, D.S.; CAMPOS, B.C.; GIACOMINI, S.J.; CONCEIÇÃO, P.C.; BORTOLUZZI, E.C. **Comparação de métodos**

de determinação de carbono orgânico total no solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 32:435-440, 2008.

ROLIM NETO, F.C.; SCHAEFER, C.E.G.R.; COSTA, L.M.; CORRÊA, M.M.; FERNANDES FILHO, E.I.F.; IBRAIM, M.M.

Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba (MG). Revista Brasileira de Ciência do Solo, 28:953-964, 2004.

SANYAL, S.K.; De DATTA, S.K. **Chemistry of phosphorus transformations in soil.** Adv. Soil Sci., 16:1-120, 1991.

SCHAEFER, C.E.G.R.; GILKES, R.J.; FERNANDES, R.B.A. **EDS/SEM study on microaggregates of Brazilian Latosols, in relation to P adsorption and clay fraction attributes.** Geoderma, 20:1-33, 2003.

SCHWERTMANN, U. **Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraktion mit ammoniumoxalat-lösung.** Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkd, 105:194-202, 1964.

SHARPLEY, A. N.; TIESSEN, H.; COLE, C. V. **Soil phosphorus forms extracted by soil tests as a function of pedogenesis.** Soil Science Society of American Journal, Madison, v. 51, p. 362-365, 1987.

SMECK, N. E. **Phosphorus dynamics in soils and landscapes.** Geoderma, Amsterdan, v. 36, p. 185-199, 1985.

SOIL SURVEY STAFF. **Keys to soil taxonomy.** 11.ed. Washington: United States Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service, 2010. 338p..

SOIL SURVEY STAFF. **Soil survey manual.** Agricultural Handbook, 18, 1951.503p.

STEWART, J. W. B.; TIESSEN, H. **Dynamics of soil organic phosphorus.** Biogeochemistry, Netherlands, v 4, p. 41-60, 1987.

SWIFT, R.S. **Organic matter characterization.** In: 'Methods of Soil Analysis' Part 3, SSSA Book Series 5 (Ed DL Sparks) pp. 1011-1069, 1996. (SSSA Madison, Wisconsin)

TATE, K. R. NEWMAN, R. K. **Phosphorus fractions of a climosequence of soils in New Zealand tussock grassland.** Soil Biology and Biochemistry, Oxford, v 14, p. 191-196, 1982.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO,C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEIIS, S.J. **Análises de solo, planta e outros materiais.** 2. Ed. Porto Alegre: UFRGS, 174p., 1995.

TIESSEN H.; STEWART, J.W.B.; COLE, C.V. **Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis.** Soil Sci Soc Am J 48:853–858, 1984.

TIESSEN, H.; MOIR, J.O. **Characterization of available P by sequential extraction.** p. 75–86, 1993. In M.R. Carter (ed.) Soil sampling and methods of analysis. Lewis Publ., Ann Arbor, MI.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. & BARRÓN, V. **Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials.** Clays Clay Miner., 1:14-21, 1992.

TURNER, L.B.; CONDRON, L.M. **Pedogenesis, nutrient dynamics, and ecosystem development: the legacy of T.W. Walker and J.K. Syers.** Plant Soil, 367:1–10, 2013

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Methods of chemical analysis for water and wastes.** Cincinnati: USEPA, 1971. 312p.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. **Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa.** Bragantia, v. 62, n. 1, p. 111-118, 2003.

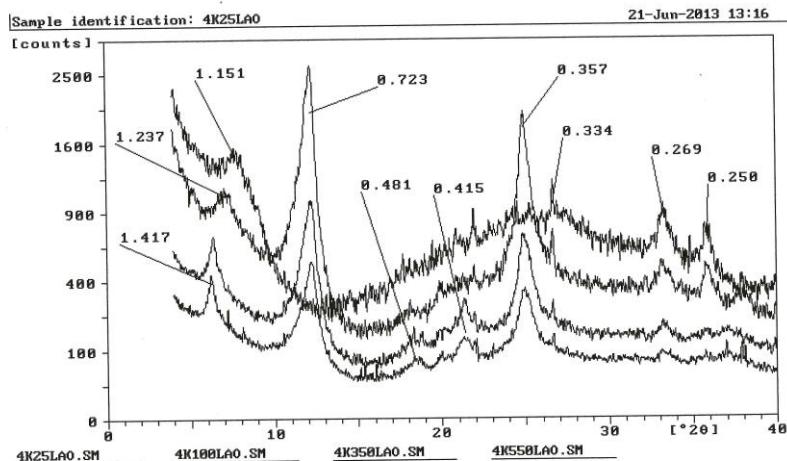
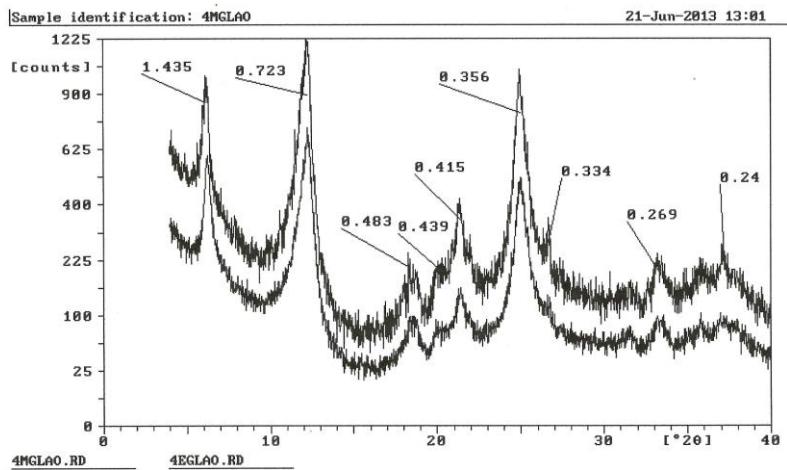
WALKER, T. W.; SYERS, J. K. **The fate of phosphorus during pedogenesis.** Geoderma, Netherlands, v 15, p. 01-19, 1976.

WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W. R. **X-ray diffraction techniques.** In: KLUTE, A. (Ed.) Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods. 2.ed. Madison: SSSA, 1986. P. 331 p.

YANG, X. AND POST, W. M.: **Phosphorus transformations as a function of pedogenesis: A synthesis of soil phosphorus data using Hedley fractionation method.** Biogeosciences, 8, 2907-2916, 2011.

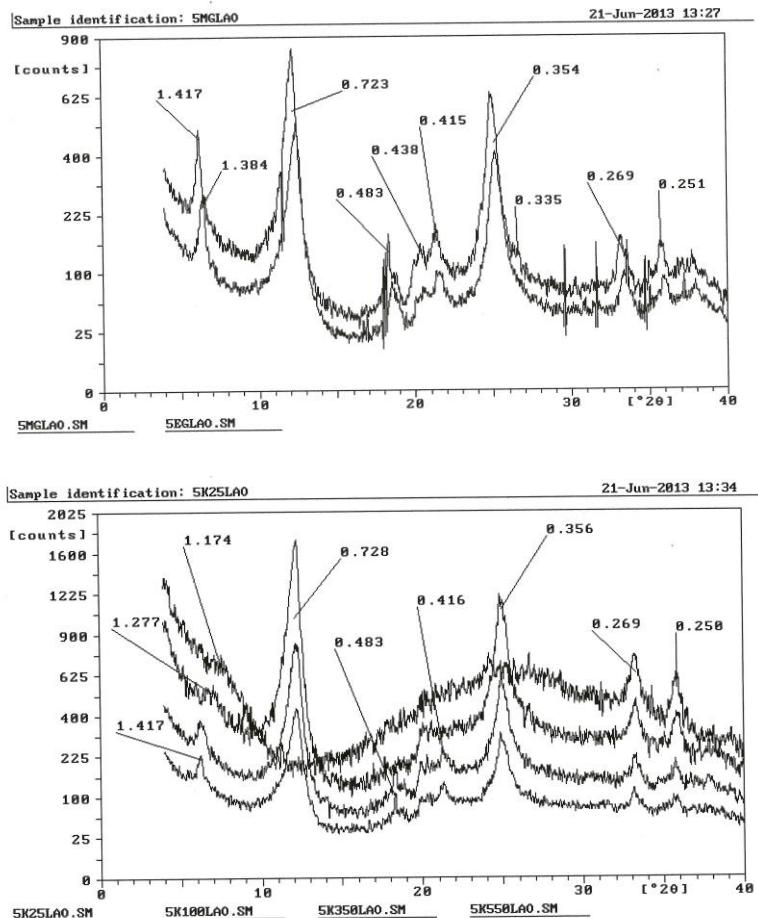
8. APÊNDICES

Apêndice A – Difratogramas de Raios-X da amostra 1-LBdf com os tratamentos Mg saturadas, Mg + solvatação com Etilenoglicol (acima), K saturadas com tratamentos térmicos à 25, 100, 350 e 550°C (abaixo)



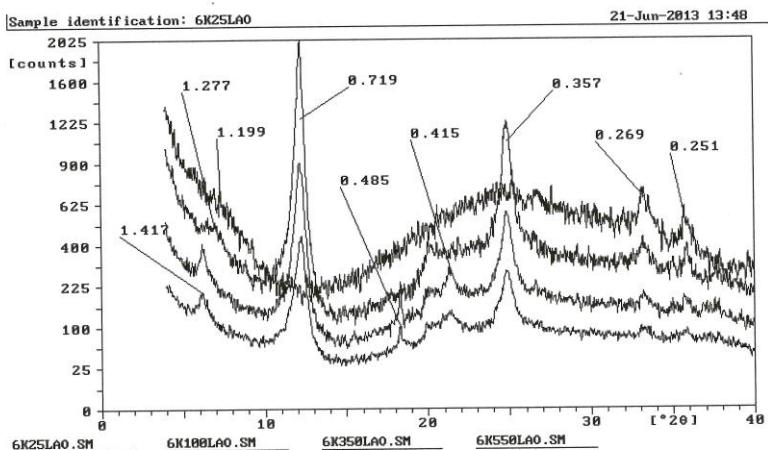
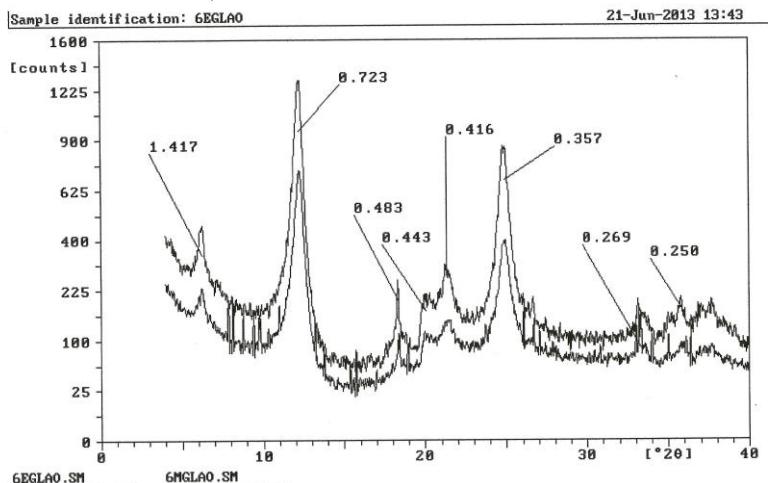
Fonte: Produção do próprio autor

Apêndice B – Difratogramas de Raios-X da amostra 2-LVdf com os tratamentos Mg saturadas, Mg + solvatação com Etilenoglicol (acima), K saturadas com tratamentos térmicos à 25, 100, 350 e 550°C (abaixo)



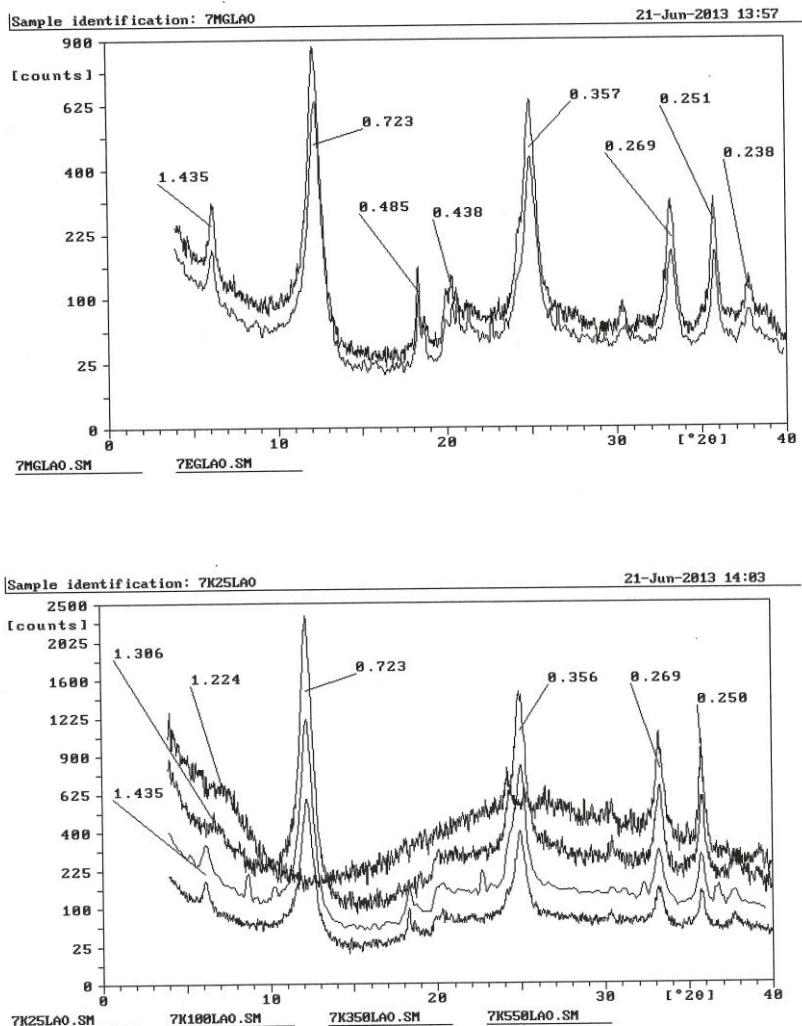
Fonte: Produção do próprio autor

Apêndice C – Difratogramas de Raios-X da amostra 3-LVdf com os tratamentos Mg saturadas, Mg + solvatação com Etilenoglicol (acima), K saturadas com tratamentos térmicos à 25, 100, 350 e 550°C (abaixo)



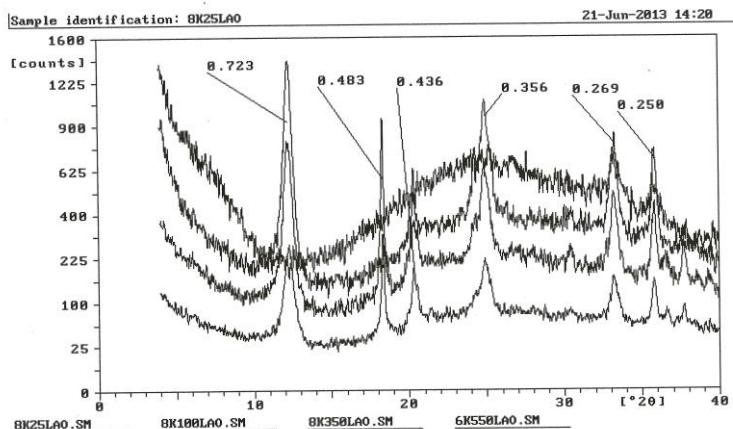
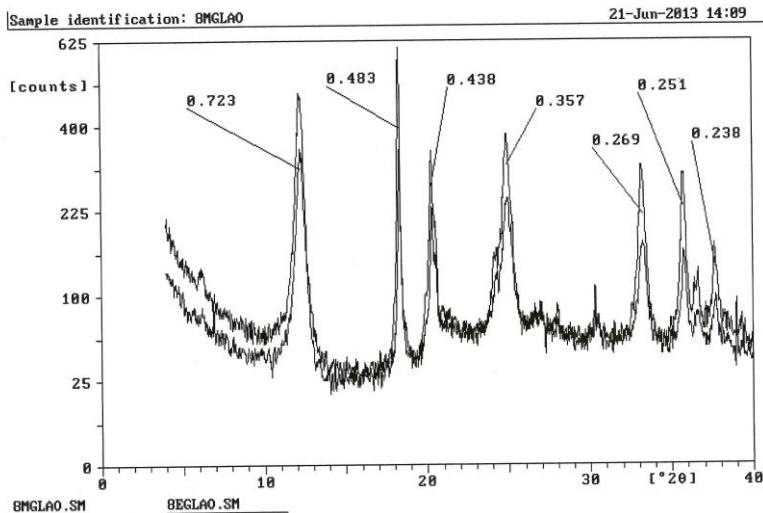
Fonte: Produção do próprio autor

Apêndice D – Difratogramas de Raios-X da amostra 4-LVdf com os tratamentos Mg saturadas, Mg + solvatação com Etilenoglicol (acima), K saturadas com tratamentos térmicos à 25, 100, 350 e 550°C (abaixo)



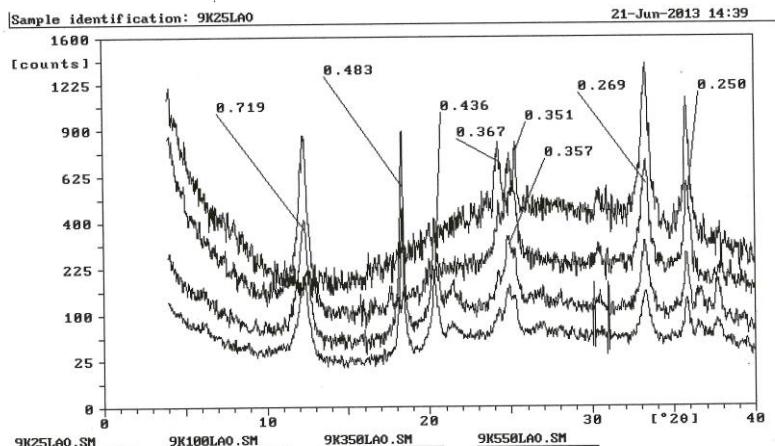
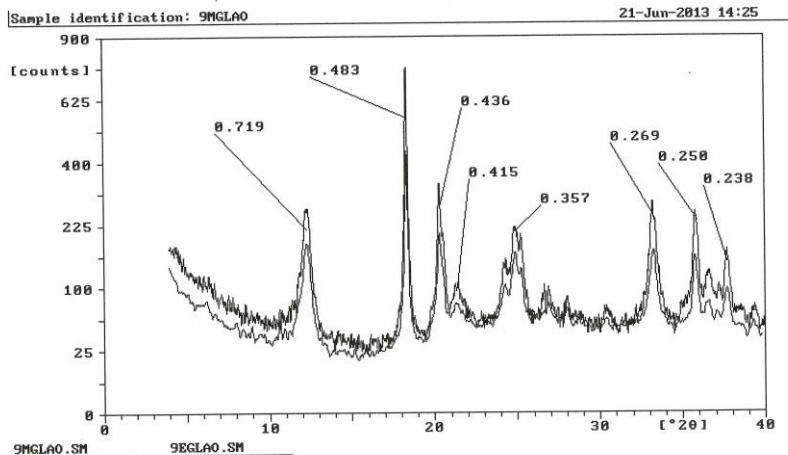
Fonte: Produção do próprio autor

Apêndice E – Difratogramas de Raios-X da amostra 5-LVdf com os tratamentos Mg saturadas, Mg + solvatação com Etilenoglicol (acima), K saturadas com tratamentos térmicos à 25, 100, 350 e 550°C (abaixo)



Fonte: Produção do próprio autor

Apêndice F – Difratogramas de Raios-X da amostra 6-LVaf com os tratamentos Mg saturadas, Mg + solvatação com Etilenoglicol (acima), K saturadas com tratamentos térmicos à 25, 100, 350 e 550°C (abaixo)



Fonte: Produção do próprio autor