

ADSORÇÃO E FORMAS DE FÓSFORO EM LATOSSOLOS: INFLUÊNCIA DA MINERALOGIA E HISTÓRICO DE USO⁽¹⁾

P. E. F. MOTTA⁽²⁾, N. CURTI⁽³⁾, J. O. SIQUEIRA⁽³⁾, B. VAN RAIJ⁽⁴⁾,
A. E. FURTINI NETO⁽⁵⁾ & J. M. LIMA⁽⁵⁾

RESUMO

Neste trabalho, avaliou-se a influência da mineralogia e o histórico de uso na adsorção e formas de P em Latossolos. Empregaram-se cinco Latossolos (LAX, LAd, LVw e dois LVdf, desenvolvidos de gabro, LVdfg, e de tufito, LVdft), de modo a abranger uma ampla faixa de proporções de hematita, goethita, caulinita (Ct) e gibbsita (Gb). Estes solos foram coletados em áreas nunca cultivadas e em áreas adjacentes já cultivadas por longos períodos, onde receberam calagens e adubações fosfatadas periódicas. Procedeu-se à caracterização física, química e mineralógica, envolvendo: granulometria, Fe em formas menos cristalinas (Fe_o), óxidos livres (Fe_d) e “totais” (Fe_s), além do fracionamento e disponibilidade de P. Com o uso da difração de raios-x, obteve-se a composição mineralógica das frações: argila desferrificada e argila ferro-concentrada, e, por análise térmica diferencial, a razão Ct/(Ct + Gb), na fração argila desferrificada. A adsorção de P foi estudada, empregando-se 24 h de agitação e concentrações de 0; 5; 10; 15; 25; 50; 75; 100 e 200 mg L⁻¹, para calcular a isoterma de adsorção, de onde se obteve a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAF). Os resultados mostraram que, à medida que a mineralogia dos Latossolos tornou-se mais oxidica, aumentaram a adsorção de P, o teor total e as formas ligadas mais fortemente a Al e Fe. O cultivo influenciou, de modo diferenciado, a adsorção de P e aumentou as formas de P ligado a Ca em todos os solos. As formas pouco lábeis de P predominaram nos Latossolos estudados, destacando-se as orgânicas associadas a compostos húmicos naqueles não cultivados e as inorgânicas ligadas a Fe e Al nos cultivados.

Termos de indexação: disponibilidade de fósforo, fracionamento de fósforo.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado apresentada pelo primeiro autor à Universidade Federal de Lavras – UFLA. Recebido para publicação em novembro de 2000 e aprovado em julho de 2001.

⁽²⁾ Pesquisador da Embrapa Solos. Rua Jardim Botânico 1024, CEP 22460-000 Rio de Janeiro (RJ). Bolsista do CNPq. E-mail: motta@cnps.embrapa.br

⁽³⁾ Professor Titular do Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras – UFLA. Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras (MG). Bolsista do CNPq. E-mail: niltcuri@ufla.br; siqueira@ufla.br

⁽⁴⁾ Pesquisador da Embrapa Meio Ambiente. Rodovia SP 340 km 127,5, Caixa Postal 69, CEP 13820-000 Jaguariúna (SP). E-mail: bvanraij@cnpmembrapa.br

⁽⁵⁾ Professor Adjunto do Departamento de Ciência do Solo, UFLA. Bolsista do CNPq. E-mail: afurtini@ufla.br; jmlima@ufla.br

SUMMARY: *ADSORPTION AND FORMS OF PHOSPHORUS IN LATOSOLS: INFLUENCE OF MINERALOGY AND USE*

The aim of this study was to verify the influence of mineralogy and former soil use on adsorption and forms of P in Latosols. The following five soils were used to include a wide range of contents of hematite, goethite, kaolinite (Ka) and gibbsite (Gi): (cohesive Yellow Latosol, dystrophic Yellow Latosol, acric Red Latosol, and two dystropheric Red Latosols, one developed from gabbro and one from tuffite), collected from non-cultivated areas and adjacent areas cultivated for long periods, receiving liming and phosphated fertilization periodically. Physical, chemical and mineralogical characterizations were performed, involving particle-size distribution, Fe in less crystalline (Fe_o), free oxides (Fe_d) and "total" (Fe_t) forms, besides P fractionation and availability. Phosphorus adsorption was studied using 24 h of shaking and concentrations of 0; 5; 10; 25; 50; 75; 100 and 200 mg L⁻¹, to obtain the adsorption isotherm from which the maximum adsorption capacity of P was obtained. The mineralogical composition of Fe-free and Fe-concentrated clay fractions was obtained using x-ray diffraction analysis and Ka/(Ka + Gi) ratio in the Fe-free clay fraction through differential thermal analysis. As the mineralogy of the Latosols became more oxidic, there was an increase in P adsorption, total P and the forms more strongly linked to Fe and Al. Cultivation differentially influenced P adsorption and increased the forms of P linked to Ca in all the soils. Less labile P forms predominated in the soils, especially the organic ones associated to humic compounds in the non-cultivated soils and to the inorganic ones linked to Fe and Al in the cultivated soils.

Index terms: phosphorus availability, phosphorus fractionation.

INTRODUÇÃO

Embora o P, em termos quantitativos, seja um dos macronutrientes menos exigidos pelas plantas, é o que, com mais frequência, tem limitado a produção agrícola em condições brasileiras (Malavolta, 1976; Raij, 1991), o que se deve tanto à sua deficiência generalizada em solos tropicais quanto à sua imobilização em decorrência das fortes interações que apresenta com os constituintes destes solos. 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 e de Al, como é o caso geral dos Latossolos.

A magnitude deste fenômeno depende da natureza e da quantidade de sítios disponíveis na superfície dos minerais, sendo, por isso, dentro de uma mesma mineralogia, afetada pelo maior teor de argila (Leal & Veloso, 1973; Bahia Filho et al., 1983). Assim, em solos deficientes em P e com grande quantidade de argilominerais e óxidos, a adsorção de P é maior e, para o atendimento da exigência das culturas, são exigidos níveis de adubação fosfatada mais elevados do que para solos mais arenosos.

Numerosos trabalhos têm mostrado, entretanto, que, além da quantidade de argila, sua constituição mineralógica é de suma importância na adsorção de P pelos solos, o que se justifica pela peculiaridade da energia de ligação entre o P e cada fração adsorvente.

Nesse aspecto, os óxidos de Fe e de Al são tidos como os constituintes da fração argila mais efetivos na adsorção de P (Parfitt, 1979), sendo a goethita considerada o principal componente da fração argila responsável por este fenômeno em solos do Brasil Central (Bahia Filho et al., 1983). A maior capacidade de adsorção de P de solos goethíticos em relação aos hematíticos foi também constatada por Bigham et al. (1978), Curi & Franzmeier (1984) e Peña & Torrent (1984), e pode ser creditada, segundo Frossard et al. (1994), às diferenças quanto à facilidade de acesso dos fosfatos a grupos OH⁻ de superfície. Por afetar a extensão da superfície reativa do mineral, a morfologia dos cristais dos óxidos de ferro influencia também a adsorção de P (Torrent et al., 1990; Ruan & Gilkes, 1996).

A participação dos óxidos de Al neste fenômeno tem sido, de modo geral, menos destacada, apesar de a gibbsite ter participação importante na adsorção de P, mesmo que de forma menos efetiva que a goethita (McLaughlin et al., 1981). Em razão da sua ocorrência em grandes quantidades em alguns Latossolos argilosos muito velhos, sua contribuição, em termos de adsorção total, pode, todavia, ultrapassar a dos óxidos de ferro (Curi et al., 1988; Mesquita Filho & Torrent, 1993). O papel da caulinita na adsorção de P parece secundário em comparação com os componentes oxidicos. Ker (1995) observou que o aumento do caráter caulinitico em diversos Latossolos do Brasil ocasionava a redução da capacidade de adsorção de P.

O P apresenta-se no solo sob diferentes formas, tendo sido propostos vários métodos químicos, baseados em extrações seqüenciais, para o seu fracionamento. O método de Chang & Jackson (1957) distingue principalmente as frações P-Al, P-Fe e P-Ca, enquanto o de Hedley et al. (1982) separa as formas lábeis, pouco lábeis e não-lábeis. A maioria dos trabalhos nesta linha tem se concentrado na quantificação das formas de P sem, no entanto, associá-las à mineralogia.

A remoção de P pelas plantas e as alterações na sua disponibilidade pela calagem e adubações fosfatadas ou orgânicas alteram as formas deste elemento no solo, sendo, porém, raros os trabalhos que procuram esclarecer as formas preferenciais para onde migra o P adicionado e de quais destas formas provém o P absorvido pelas plantas. Por outro lado, a elevada potencialidade agrícola e a vasta extensão de ocorrência dos Latossolos no Brasil justificam estudos básicos para obtenção de dados que auxiliarão no fornecimento de soluções mais adequadas aos casos específicos, visando ao seu uso e manejo sustentável.

O objetivo deste trabalho foi verificar a influência da mineralogia e histórico de uso na adsorção e formas de P em alguns dos principais Latossolos brasileiros.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos e amostragem

Para abranger ampla variação nas proporções de hematita, goethita, caulinita e gibbsita, foram utilizados solos argilosos e muito argilosos, classificados no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999) como: (a) Latossolo Amarelo coeso (LX), solo desenvolvido de sedimentos argilo-arenosos do Grupo Barreiras, do Terciário, e caracterizado pela predominância na fração argila de minerais 1:1 do grupo da caulinita; (b) Latossolo Amarelo distrófico (LAd), desenvolvido do produto da decomposição *in situ* de gnaisses; (c) Latossolo Vermelho ácrico (LVw), desenvolvido de sedimentos finos do Terciário que recobrem as chapadas do Brasil Central, e em cuja fração argila predominam óxidos de Fe e de Al; (d) Latossolo Vermelho distroférico, derivado de gabro (LVdfg), e (e) Latossolo Vermelho distroférico, derivado de tufito (LVdft), rocha básica não endurecida composta de mistura de detritos piroclásticos e cinzas vulcânicas, com altos teores de Fe, Ca, K e P (Guimarães, 1955).

Estes solos foram coletados sob vegetação nativa e em área adjacente, cultivada por longos períodos, quando receberam calagens e adubações fosfatadas periódicas. A profundidade de coleta foi fixada em

0-20 cm. Visando dispor de pares de solos com atributos físicos e mineralógicos semelhantes, mas com diferentes disponibilidades de P, os pontos de coleta, dentro de cada classe de solo, distaram de, no máximo, 200 m (Quadro 1). O material coletado foi seco ao ar, passado em peneira de 2 mm e submetido às análises físicas, químicas e mineralógicas.

Métodos de laboratório

A granulometria foi determinada pelo método da pipeta, utilizando-se NaOH 0,1 mol L⁻¹, como dispersante, e agitação lenta (4 h), para a máxima preservação dos cristais dos minerais, com vistas no aproveitamento posterior da fração argila para as análises mineralógicas. Foram efetuadas cinco repetições.

As análises químicas de rotina, realizadas de acordo com EMBRAPA (1997), incluíram a determinação do pH em água, complexo sortivo, P disponível (Mehlich-1), micronutrientes e C orgânico, perfazendo três repetições (Quadro 2). Na argila, determinou-se o ferro extraído por oxalato de amônio ácido, conforme Schwertmann (1964) (uma extração), e ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) (quatro extrações sucessivas), conforme Mehra & Jackson (1960). Os óxidos do ataque sulfúrico foram determinados, conforme Vettori (1969), com modificações (EMBRAPA, 1997).

A adsorção de P foi estudada, conforme Olsen & Watanabe (1957), empregando-se 24 h de agitação, 2 g de TFSA, corrigida posteriormente para TFSE, e agitação horizontal com 40 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ com diferentes concentrações de fósforo (0; 5; 10; 15; 25; 50; 75; 100 e 200 mg L⁻¹). O P não detectado no sobrenadante após centrifugação foi considerado como adsorvido. Os dados obtidos em três repetições foram ajustados à equação linear da isoterma de Langmuir, $C/x/m = 1/ab + C/b$, em que C é a concentração de P, em mg L⁻¹, na solução de equilíbrio, x/m é a razão entre a massa de P adsorvido e a massa de solo, em mg kg⁻¹, a uma constante relacionada com a energia de retenção dos íons e b a adsorção máxima de P.

A mineralogia da argila foi determinada por difração de raios-X (DRX), utilizando lâminas de sedimentação. Esta fração foi também submetida ao tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹ fervente (Kämpf & Schwertmann, 1982), para concentração dos óxidos de Fe, sendo o material resultante montado em suportes de alumínio e submetido também à DRX, para identificação e caracterização dos óxidos de Fe.

Com base nos difratogramas, foi determinada a proporção de hematita e goethita, por meio da razão entre as intensidades dos reflexos 012 da hematita e 110 da goethita, conforme Kämpf & Schwertmann (1982), e a substituição em Al na estrutura da goethita, segundo Schulze (1984). A quantificação de caulinita e gibbsita foi feita por análise térmica

Quadro 1. Informações básicas sobre os solos estudados

Solo	Material de origem	Vegetação nativa	Localização	Uso	Manejo
Latossolo Amarelo coeso (LAX)	Sedimentos da Grupo Barreiras	Floresta tropical subperenifolia	Linhares (ES)	Culturas anuais (feijão e milho) por 11 anos. Nos 3 anos precedentes à amostragem, o solo permaneceu coberto com capim-colonião (<i>P. maximum</i>).	Adubação fosfatada anual e calagem ocasional
Latossolo Amarelo distrófico (LAd)	Produto de alteração de gnaíse granítico	Floresta tropical subcaducifolia	Lavras (MG)	Culturas anuais por mais de 10 anos.	Adubação fosfatada anual e calagem ocasional
Latossolo Vermelho árico (LVw)	Sedimentos da cobertura detritica terciária	Cerrado tropical subcaducifolio	Uberlândia (MG)	Culturas anuais por mais de 10 anos.	Adubação fosfatada pesada e calagem anual
Latossolo Vermelho distroférico (LVdfg)	Produto da alteração de gabro	Floresta tropical subperenifolia	Lavras (MG)	Culturas anuais por mais de 10 anos. Nos 5 anos precedentes à amostragem, o solo permaneceu coberto com braquiária (<i>B. decumbens</i>).	Adubação fosfatada anual e calagem ocasional
Latossolo Vermelho distroférico (LVdft)	Produto da alteração de tufito	Floresta tropical subcaducifolia	Patos de Minas (MG)	Culturas anuais por mais de 15 anos. Nos 5 anos precedentes à amostragem, o solo permaneceu coberto com braquiária.	Adubação fosfatada anual e calagem ocasional

Quadro 2. Atributos químicos e físicos dos solos⁽¹⁾

Atributo	LAX		LAd		LVw		LVdfg		LVdft	
	NC	C	NC	C	NC	C	NC	C	NC	C
pH em água	5,7	5,9	5,4	5,7	4,9	5,8	5,5	6,1	4,9	5,2
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,0	0,0	0,6	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,8	0,2
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	3,2	3,0	1,7	3,4	1,2	3,7	3,2	7,2	2,3	2,2
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,8	1,2	0,8	0,9	0,1	0,2	0,2	0,3	0,9	1,1
K ⁺ (mg dm ⁻³)	90	73	101	172	36	59	153	162	64	166
H + Al (cmol _c dm ⁻³)	4,0	2,3	6,3	3,6	9,8	2,9	4,0	2,3	12,3	7,0
P-Mehlich-1 (mg dm ⁻³)	4	22	4	12	2	45	3	7	78	63
P-Resina (mg dm ⁻³)	11	23	10	27	7	48	17	18	91	57
B (mg dm ⁻³)	0,31	0,31	0,15	0,23	0,23	0,26	0,26	0,29	0,26	0,26
Cu (mg dm ⁻³)	0,9	3,0	0,5	2,0	1,6	1,0	4,1	5,1	7,4	10,2
Fe (mg dm ⁻³)	176	150	150	159	329	100	109	116	526	177
Mn (mg dm ⁻³)	66	57	27	75	19	6	94	21	114	78
Zn (mg dm ⁻³)	2,5	5,7	1,3	7,9	1,4	2,8	2,7	8,3	2,6	4,7
S (cmol _c dm ⁻³)	4,2	4,4	2,8	4,7	1,4	4,1	3,8	7,9	3,4	3,7
t (cmol _c dm ⁻³)	4,2	4,4	2,9	4,7	2,3	4,1	3,8	7,9	4,2	3,9
T (cmol _c dm ⁻³)	8,2	6,7	9,1	8,3	11,2	7,0	7,8	10,2	15,7	10,7
V (%)	51	66	31	57	13	58	49	77	21	35
m (%)	0	0	18	0	39	0	0	0	19	5
C org. (g kg ⁻¹)	22,3	13,6	21,9	19,5	26,4	19,1	30,0	23,6	49,5	31,9
Argila (g kg ⁻¹)	440	430	360	380	670	630	640	660	580	600
Silte (g kg ⁻¹)	90	110	200	180	120	100	160	190	240	230
Areia (g kg ⁻¹)	470	460	440	440	210	270	200	150	180	170

⁽¹⁾ LAX: Latossolo Amarelo coeso; LAd: Latossolo Amarelo distrófico; LVw: Latossolo Vermelho árico; LVdfg: Latossolo Vermelho distroférico desenvolvido de gabro; LVdft: Latossolo Vermelho distroférico desenvolvido de tufito; NC: não cultivado; C: cultivado.

diferencial (ATD) no resíduo do tratamento com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960), após secagem em estufa e destorroamento suave em gral de ágata.

As formas de P foram determinadas conforme Chang & Jackson (1957) e Hedley et al. (1982). O método de Chang & Jackson (1957) permite separar inicialmente o P solúvel, usando NH₄Cl, e, em seguida, os compostos de P-Al, com NH₄F a pH 7,0. A amostra é então submetida à extração das formas P-Fe, com NaOH, e do P-Ca, com H₂SO₄. A etapa final consiste na determinação do P-Fe presente na forma de compostos insolúveis, através da solução, por redução com Na₂S₂O₄ na presença de citrato. O método proposto por Hedley et al. (1982) e adaptado por Pavan & Chaves (1996) permite quantificar as formas lábeis de P, que incluem P disponível (P-resina), P adsorvido à superfície dos colóides [(Pi + Po)-NaHCO₃] e o P microbiano [(Pi + Po) - NaHCO₃/CH₃Cl]; formas pouco lábeis, que incluem o P inorgânico ligado a Fe e Al e o P orgânico ligado a compostos húmicos [(Pi + Po) - NaOH]; as formas não-lábeis, que incluem o P ligado ao Ca (P-HCl), considerado relativamente insolúvel, e as formas mais estáveis de Po e Pi (P-residual), determinadas após digestão com H₂SO₄ e H₂O₂.

Nos extratos do bicarbonato: bicarbonato após tratamento com clorofórmio, extrato acidificado do bicarbonato, hidróxido de sódio e hidróxido de sódio com sonificação, procedeu-se à determinação do P com e sem digestão, para a separação do Pi e do Po. Para a extração com resina, utilizaram-se sacos de polietileno de 400 mm de malha, que continham 0,6 g de resina de troca aniônica DOWAX2-X18 saturada com bicarbonato. Em todos os extratos, o P foi determinado por colorimetria, segundo Murphy & Riley (1962), sendo procedidas três repetições.

Análises estatísticas

Foram realizados testes de média (Tukey) e correlações lineares (Pearson), empregando-se o Sistema de Análises Estatísticas e Genéticas (SAEG) da Central de Processamentos de Dados da UFV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se que todos os solos não cultivados apresentaram valores de pH entre 5,4 e 6,1, à exceção do LVw e LVdft, com valores ligeiramente mais baixos (Quadro 2). Os solos cultivados (C) apresentaram valores nulos ou quase nulos de Al trocável, enquanto, entre os não cultivados (NC), o LVw e LVdft apresentaram valores mais elevados, em torno de 0,8 cmol_c dm⁻³. Em termos de macronutrientes, todos os solos, exceto o LVw e LVdfg, apresentaram teores médios de Ca e Mg e médios e altos de K. Os valores de P extraído por Mehlich-1 foram altamente

discrepantes entre solos não cultivados (2 a 78 mg dm⁻³) e cultivados (7 a 63 mg dm⁻³). No caso do LVdft, os valores foram bem mais elevados até mesmo no solo não cultivado, indicando herança do seu material de origem, em consonância com o teor de P₂O₅ proveniente do ataque sulfúrico (Quadro 3), índice confiável do P total, segundo Lemos et al. (1997). Os resultados de P-Resina mostraram valores mais elevados que o P-Mehlich-1 em todos os casos, à exceção do LVdft-C.

Quanto aos micronutrientes, nos solos não cultivados, à exceção do B, os maiores valores foram registrados nos LVdf, em consonância com a maior riqueza das rochas máficas que originaram estes solos (Curi & Franzmeier, 1987; Resende et al., 1999a).

Em todos os extratos, o teor de Fe decresceu na ordem LVdft > LVdfg > LVw > LAd > LAX. A relação Fe_o/Fe_d é utilizada como um índice de cristalinidade dos óxidos de Fe no solo, estando os valores mais elevados relacionados com a presença de inibidores de cristalização, que podem dificultar a transformação da ferrihidrita em óxidos mais bem cristalizados. Assim, a ocorrência de valores mais baixos (Quadro 4) está condizente com a natureza latossólica dos solos estudados (Kämpf et al., 1988; Kämpf & Curi, 2000).

Os valores de Fe₂O₃ obtidos pelo ataque sulfúrico variaram de 11 a 379 g kg⁻¹, situando-se dentro dos limites requeridos para as respectivas classes de solos, enquanto os índices Ki e Kr (Quadro 3) diminuíram do LAX para o LVdft, indicando, neste sentido, o aumento do caráter oxidico. Este fato foi corroborado pelos resultados obtidos com a DRX da argila desferrificada, que indicou a existência de diferentes proporções de caulinita e gibbsita (Figura 1). Da mesma forma, os valores de Ct/(Ct + Gb) (Quadro 4), obtidos a partir dos termogramas da fração argila desferrificada, apresentaram clara

Quadro 3. Óxidos do ataque sulfúrico e índices Ki e Kr

Solo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Ki	Kr
	g kg ⁻¹						
LAX-NC	176	172	11	12	0,07	1,74	1,67
LAX-C	178	182	19	12	0,07	1,66	1,55
LAd-NC	90	141	31	8	0,12	1,09	0,96
LAd-C	103	174	51	11	0,23	1,00	0,85
LVw-NC	129	268	106	20	0,34	0,82	0,65
LVw-C	189	323	123	23	0,46	1,00	0,80
LVdfg-NC	158	279	220	27	0,49	0,96	0,64
LVdfg-C	154	271	177	31	0,68	0,96	0,68
LVdft-NC	53	239	326	74	8,30	0,38	0,20
LVdft-C	41	226	379	89	10,37	0,31	0,15

NC: não cultivado; C: cultivado.

Quadro 4. Cor e alguns atributos químicos e mineralógicos dos Latossolos estudados sob diferentes condições de cultivo

Solo	Cor (úmida)	Fe _o ⁽¹⁾	Fe _a ⁽²⁾	Ct ⁽³⁾	Gb ⁽⁴⁾	Fe _o /Fe _a	Gt/Gt + Hm ⁽⁵⁾	Gt/Ct + Gb	CMAF ⁽⁶⁾
LAX-NC	10YR 4/2	0,3	1	260	10	0,30	1,00	0,96	476
LAX-C	10YR 4/1	0,7	11	230	10	0,06	1,00	0,96	324
LAd-NC	7,5YR 3/4	1,9	34	110	60	0,06	1,00	0,65	621
LAd-C	7,5YR 3/3	1,8	46	100	90	0,04	1,00	0,53	676
LVw-NC	2,5YR 3/4	2,4	55	230	270	0,04	0,17	0,46	1.233
LVw-C	2,5YR 3/4	2,1	61	190	110	0,03	0,14	0,63	1.052
LVdfg-NC	2,5YR 2,5/4	2,9	87	240	200	0,03	0,34	0,55	1.393
LVdfg-C	2,5YR 3/4	2,8	85	230	220	0,03	0,45	0,51	1.393
LVdft-NC	5YR 3/3	5,3	121	0	260	0,04	0,09	0,00	3.000
LVdft-C	5YR 3/3	5,1	117	0	300	0,04	0,12	0,00	2.092

⁽¹⁾ Ferro extraído com oxalato de amônio. ⁽²⁾ Ferro extraído com ditionito-citrato-bicarbonato. ⁽³⁾ Caulinita. ⁽⁴⁾ Gibbsita. ⁽⁵⁾ Gt: goethita e Hm: hematita. ⁽⁶⁾ Capacidade máxima de adsorção de fósforo. NC: não cultivado; C: cultivado.

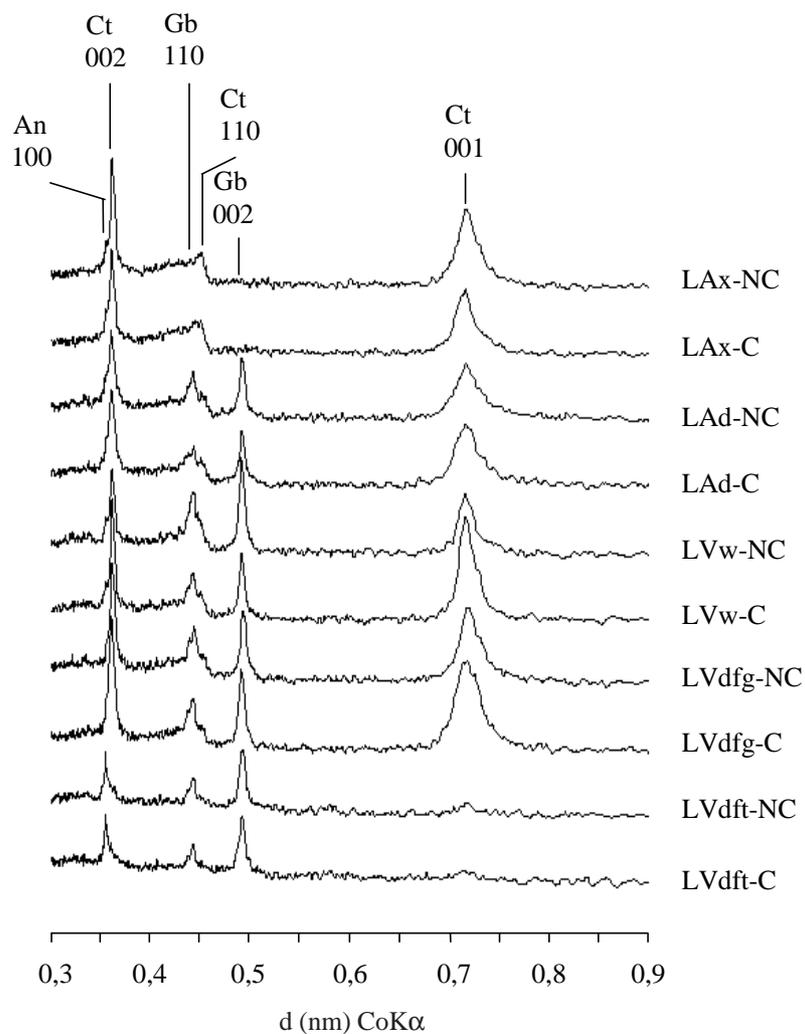


Figura 1. Difractogramas de raios-X da fração argila desferrificada. An: Anatásio; Ct: Caulinita; Gb: Gibbsita.

tendência de decréscimo do LAX (caulinítico) para o LVdft (gibbsítico).

Os valores da capacidade máxima de adsorção de P, fornecidos pelo parâmetro *b* da equação de Langmuir, variaram de 324 a 3.000 mg kg⁻¹ (Quadro 4), havendo uma tendência de os solos cultivados apresentarem valores mais baixos do que seus equivalentes não cultivados. As prováveis explicações para este fato são: (a) a calagem provocou uma diminuição das cargas positivas, diminuindo a adsorção de P; (b) a calagem promoveu maior decomposição de matéria orgânica (Quadro 2), podendo ter gerado frações de menor peso molecular e, ou, de maior solubilidade (a qual é incrementada com a elevação do pH), competindo, desta maneira, com o P pelos sítios de troca (Silva et al., 2000), e (c) a adubação fosfatada ao longo dos anos pode ter promovido a remoção de parte dos elementos em solução (Ca, Fe e Al) por precipitação com P (Lindsay, 1979).

Constatou-se correlação negativa, significativa, entre a razão Ct/(Ct + Gb) e a CMAF (r = -0,91), em concordância com Ker (1995), o que demonstra a maior efetividade da gibbsita em relação à caulinita na adsorção de P, embora haja um aumento no teor de Fe_d neste mesmo sentido.

A análise dos difratogramas de raios-X da fração argila ferro-concentrada (Figura 2) indicou a presença de goethita (reflexo a 4,18 nm) em todos os solos, enquanto, no LVw, LVdfg e LVdft, a presença de hematita foi evidenciada pelos reflexos a 0,368; 0,269; 0,253 e 0,220 nm. Os valores de Gt/(Gt + Hm) diminuíram gradualmente do LAX para o LVdft (LAX = LAd < LVdfg < LVw < LVdft), indicando a ocorrência isolada de goethita no LAX e LAd, um predomínio de hematita no LVdft e proporções intermediárias no LVdfg e LVw (Quadro 4).

A presença de hematita no LVw, LVdfg e LVdft está em acordo com a coloração das amostras

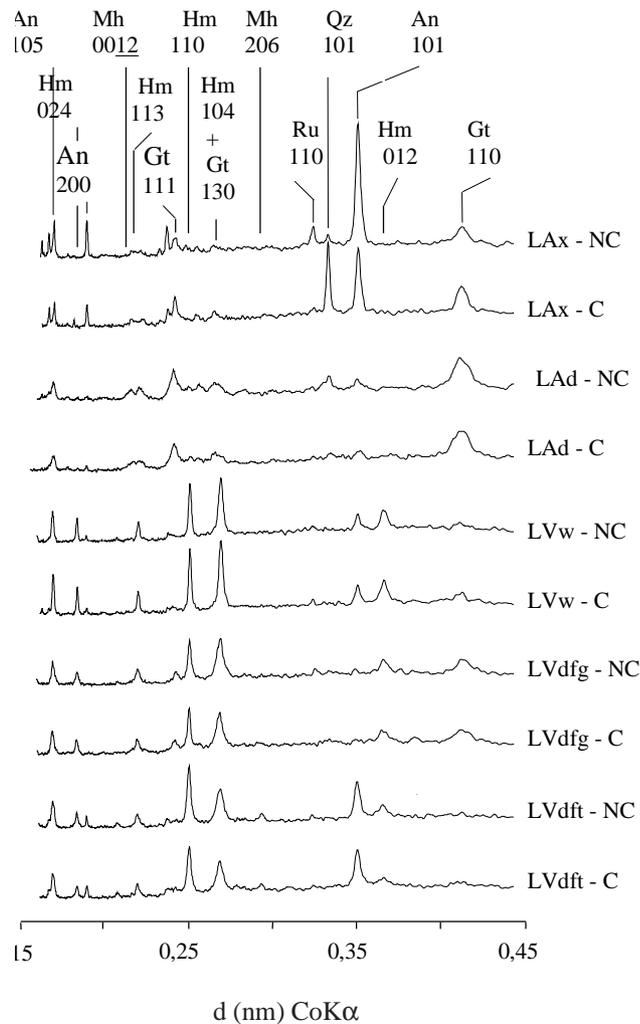


Figura 2. Difratogramas de raios-X da fração argila ferro-concentrada. Gt = Goethita; Hm = Hematita; An = Anatásio; Qz = Quartzo; Ru = Rutilo; Mh = Maghemita.

(Quadro 4), uma vez que a presença deste mineral na fração argila, mesmo em pequenas quantidades, é suficiente para tornar a amostra avermelhada, mascarando a cor amarelada da goethita (Scheffer et al., 1958; Resende, 1976). A razão $Gt/(Gt + Hm)$ apresentou correlação negativa significativa com a CMAF ($r = -0,80$), indicando que, para valores mais elevados dessa razão (amostra mais goethítica), correspondem valores mais baixos de CMAF, e vice-versa. O que pode explicar esta aparente incongruência é o fato de que, dentro do grupo de solos estudados, no mesmo sentido em que aumenta o caráter goethítico, do LVdft para o LAX, há redução acentuada no teor de Fe_d , que apresentou alto índice de correlação com a CMAF ($r = 0,92$). O efeito da goethita na adsorção de P, portanto, foi superado pelo efeito da soma total de óxidos (goethita, hematita e gibbsita), que foi mais baixa no LAX e aumentou no sentido do LVdft.

Comparando pares de solos cultivados e não cultivados, verificou-se que os resultados de P_2O_5 "total" (Quadro 3) indicaram que, à exceção do LAX, os solos receberam muito P durante o período de cultivo. Como exemplo, pode ser citado o incremento verificado no LVw-C em comparação ao LVw-NC ($0,12 \text{ g kg}^{-1}$). Admitindo uma densidade de $1,3 \text{ t m}^{-3}$, este valor representou, nos primeiros $0,2 \text{ m}$ (camada arável), um acréscimo de 312 g ha^{-1} de P_2O_5 .

Os valores de K_i e K_r (Quadro 3), que retratam o grau de intemperização do solo, correlacionaram-se de maneira negativa com a CMAF ($r = -0,86$ para os dois índices), em consonância com os resultados de Curi et al. (1988).

Apesar da diversidade do material de origem dos solos, a substituição de Fe por Al na estrutura da goethita, que afeta a área superficial específica deste mineral, permaneceu dentro do intervalo de $0,18$ a $0,33 \text{ mol mol}^{-1}$. Por não ter sido constatada uma tendência definida e pelo baixo efeito relativo da goethita na adsorção de P destes solos, conforme discutido anteriormente, é de se esperar que a influência da substituição de Fe por Al na adsorção de P não seja apreciável.

Não houve correlação significativa entre teor de argila e CMAF ($r = 0,58$) (Motta, 1999), evidenciando a preponderância da influência das características químicas e mineralógicas na adsorção de P dos Latossolos estudados.

O balanço entre a riqueza da rocha de origem e o grau de desenvolvimento pedogenético, que determina o grau de empobrecimento do solo, combinados com o efeito do manejo, ocasionaram diferenças na magnitude das formas de P encontradas nestes solos. Na figura 3, está comparada a magnitude das formas de P, conforme Hedley et al. (1982), entre solos não cultivados e cultivados, em termos de percentual do P total, evidenciando que: (a) em todas as situações, predomina Pt-NaOH; (b) nos solos não cultivados,

Po-NaOH é a segunda forma mais importante, e (c) nos solos cultivados, Pi-NaOH é a segunda forma mais importante. Em outras palavras, predominam formas pouco lábeis, as quais, com o cultivo, tendem a passar das formas orgânicas associadas a compostos húmicos (NC) para as formas inorgânicas ligadas a Fe e Al (C).

Com exceção do LVdft, os solos cultivados apresentaram P disponível, estimado pelo P-Resina (Figura 3) mais elevado, graças à adubação fosfatada durante o cultivo. Dada a presença de pastagem há mais de cinco anos, é possível que tenha ocorrido maior extração de P pela *B. decumbens*, explicando o fato de o LVdft cultivado apresentar teor de P disponível mais baixo que o não cultivado.

De modo geral, os teores de P-Resina obtidos pelo fracionamento (Figura 3) foram mais baixos do que os obtidos pela análise de rotina (Quadro 2). Isso pode ser atribuído ao uso da fração TFSA e à maior relação solo:extrator neste método, ao passo que, no fracionamento, foi utilizado solo passado em peneira de $0,15 \text{ mm}$, após moagem, procedimento esse que pode expor novos sítios de adsorção, antes inacessíveis, reduzindo o P na solução de equilíbrio. A exceção observada para o LVdft, onde o teor de P-Resina obtido pelo fracionamento foi muito superior ao da análise de rotina, deveu-se possivelmente à grande quantidade de P presente no interior dos agregados (Moura Filho & Buol, 1976; Linnquist et al., 1997), que é liberada com a moagem e compensa a exposição de novos sítios de adsorção.

Conforme observações de campo e durante o preparo das amostras para análise, ficou nítido que os agregados do LVdft foram os mais resistentes dentro do grupo de solos estudados. O P-Microbiano não diferiu muito entre solos cultivados e não cultivados, exceto para o LVdft, atingindo o dobro no solo não cultivado, em razão da sua maior riqueza em matéria orgânica (Quadro 2).

O P-Bicarbonato, especialmente a fração inorgânica (Pi), foi mais elevado nos solos cultivados, o que indica a contribuição da adubação fosfatada durante o período de cultivo. Com exceção do LVdft e do LVw-C, a fração orgânica do P-Bicarbonato foi maior do que a inorgânica, constituindo 75 a 90 % nos solos não cultivados e 52 a 58 % nos cultivados. No LVdft, o Pi-Bicarbonato foi superior ao Po tanto em solos cultivados quanto não cultivados. Também o P-NaOH, especialmente a fração inorgânica, foi maior nos solos cultivados, o que reflete também o efeito da adubação fosfatada. Exceto para o LVdft, a fração orgânica (52 a 66 % do Pt-NaOH) foi maior que a inorgânica nos solos não cultivados, ocorrendo o inverso nos solos cultivados, onde a fração inorgânica constituiu 59 a 69 % do Pt-NaOH. No LVdft, a fração inorgânica foi maior, independentemente do histórico de uso. O P-NaOH, fração equivalente ao P menos prontamente disponível, ligado mais fortemente a Fe e Al (Hedley et al., 1982; Tiessen et

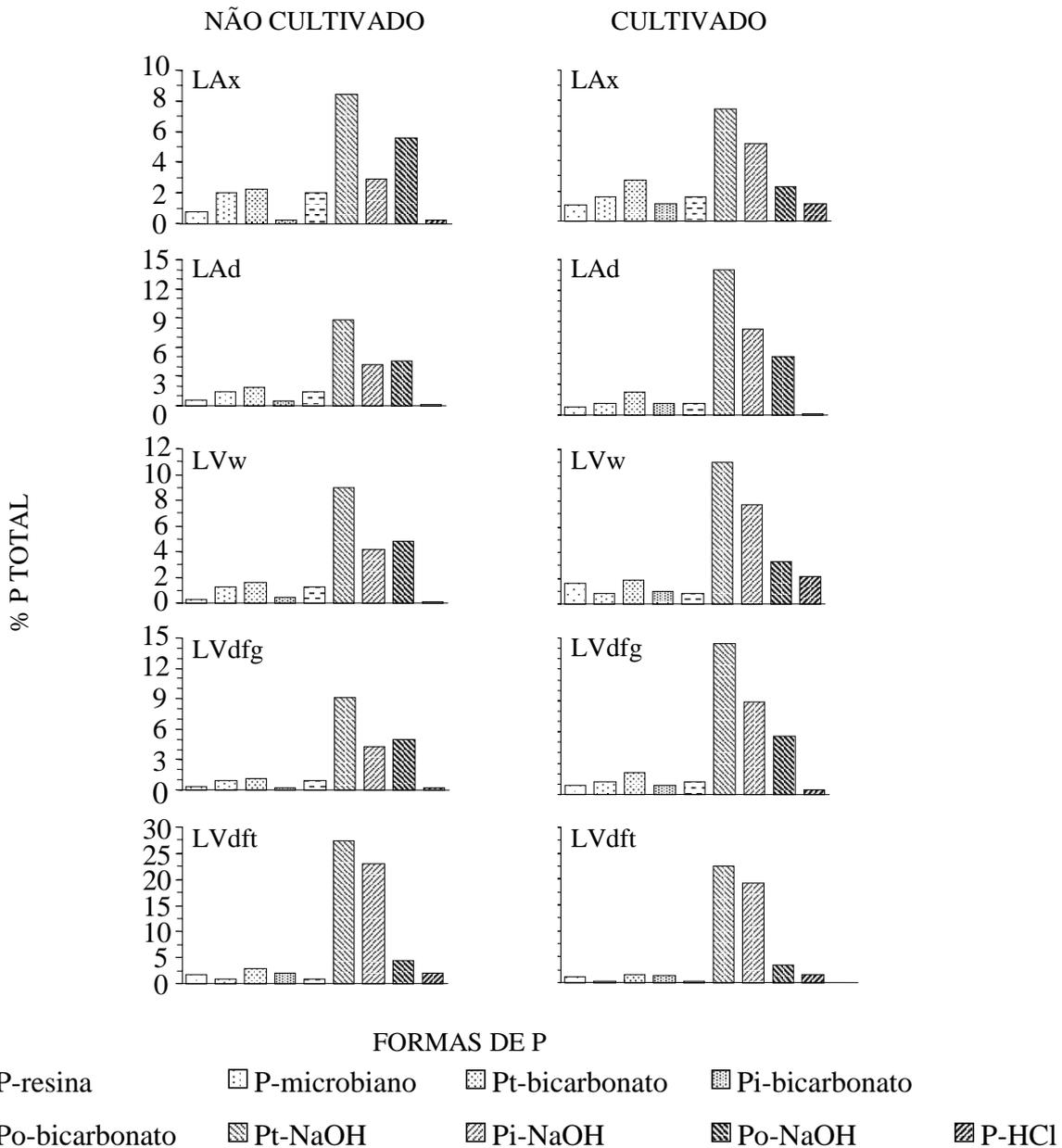


Figura 3. Distribuição percentual das formas de P, conforme Heddlly et al. (1982), em relação ao P total, nos solos estudados.

al., 1983), aumentou gradativamente do LAX para o LVdft (Figura 3), na mesma ordem da CMAF (Quadro 4). Já o P-HCl, que corresponde ao P ligado a Ca, foi maior nos solos cultivados, à exceção dos LVdft, o que pode ser atribuído ao maior conteúdo de Ca introduzido pelas calagens ao longo do período de cultivo.

De acordo com a figura 3, a maior parte do P total do solo está na fração residual, sendo os teores de P ligados a Fe e Al (Pi-NaOH) bastante baixos. Foram obtidas correlações positivas, significativas, entre CMAF e P-Resina ($r = 0,89$), P Microbiano ($r = 0,83$) e P-Residual ($r = 0,78$).

Os valores de P-residual encontrados neste trabalho ficaram bem acima dos valores registrados por Goedert (1987) e Marques (2000). Uma possível explicação seria o fato de que dois dos cinco Latossolos estudados são derivados de rochas máficas. Além disso, esta fração pode estar incluindo algum P ligado a Fe e Al que não foi extraído pelo NaOH.

As formas P-Al e P-Fe, determinadas segundo Chang & Jackson (1957), dominaram amplamente sobre o P-Ca (Quadro 5). Os aumentos relativos de P-Al e P-Fe com o cultivo indicam a importância das adubações fosfatadas sobre estas frações. O P-Al predominou no LAX, onde a razão P-Fe / (P-Al + P-Fe)

Quadro 5. Fósforo ligado a Al, Fe e Ca, segundo Chang & Jackson (1957), em cinco Latossolos previamente cultivados (C) ou não cultivados (NC)

Forma de fósforo	L _{Ax}		L _{Ax}		L _{Ad}		L _{Vw}		L _{Vdft}	
	NC	C	NC	C	NC	C	NC	C	NC	C
	mg kg ⁻¹									
P-Al	22	50	20	63	23	79	35	87	703	504
P-Fe	10	39	28	91	35	85	66	110	839	839
P-Ca	1	2	2	3	5	33	6	7	283	341
P-Ca/(P-Al + P-Fe)	0,03	0,02	0,04	0,02	0,06	0,20	0,06	0,04	0,18	0,25

foi 0,31 no solo não cultivado e 0,44 no cultivado, enquanto o P-Fe predominou no restante dos solos, onde os valores daquela razão variaram de 0,52 a 0,65, em consonância com os baixos teores de Fe "total" no L_{Ax} (Quadro 3).

Chama a atenção o fato de ser o valor de P-Ca no L_{Ax} cultivado muito menor que o seu equivalente pelo método de Hedley et al. (1982), P-HCl. Os maiores valores da relação P-Ca / (P-Al + P-Fe) foram observados no LV_w-C e nos LV_{dft} (NC e C). No primeiro caso, isto se deveu ao uso de calagens e adubações fosfatadas pesadas ao longo dos anos, sendo raro, no Brasil, encontrar-se LV_w com teores tão elevados de P disponível (Quadro 2). No caso do LV_{dft}, a riqueza original do solo em P ajuda a explicar tais resultados, pois não há muita variação nas concentrações entre o solo cultivado e não cultivado.

CONCLUSÕES

1. A adsorção, o teor total e as formas de P ligadas mais fortemente a Al e Fe aumentaram com o caráter oxidico dos solos.

2. O cultivo influenciou, de modo diferenciado, a adsorção de P e aumentou em todos os solos as formas de P ligado a Ca.

3. As formas pouco lábeis de P predominaram nos Latossolos estudados, destacando-se as orgânicas associadas a compostos húmicos nos não cultivados e as inorgânicas ligadas a Fe e Al nos cultivados.

LITERATURA CITADA

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. R. Bras. Ci. Solo, 7:221-226, 1983.

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.

CHANG, S.C. & JACKSON, M.L. Fractionation of soil phosphorous. Soil Sci., 84: 133-144, 1957.

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

CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. Soil Sci. Soc. Am. J., 48:341-346, 1984.

CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisols in Brazil. Soil Sci. Soc. Am. J., 51:153-158, 1987.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise do solo. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, 1999. 412p.

FROSSARD, E.; BROSSARD, M.; HEDLEY, M.J. & METHERELL, A. Reactions controlling the cycling of P in soils. In: TIESSEN, H., ed. P cycling in terrestrial and aquatic ecosystem; a global perspective. New York, John Wiley & Sons, 1994. p.1-65.

GOEDERT, W.J. Solos dos cerrados - tecnologias e estratégias de manejo. São Paulo, Nobel, 1987. 422p.

GUIMARÃES, D. Contribuição ao estudo dos tufos vulcânicos da Mata da Corda. Belo Horizonte, Instituto de Tecnologia Industrial, 1955. 31p. (Boletim, 18)

HEDLEY, M.J.; STEWARD, W.B. & CHAUHAN, B.S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and laboratory incubation. Soil Sci. Soc. Am. J., 46:970-976, 1982.

- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH Concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays Clay Miner.*, 30:401-408, 1982.
- KÄMPF, N.; RESENDE, M. & CURI, N. Iron Oxides in Brazilian Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Rio de Janeiro, 1988. Proceedings. Rio de Janeiro, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1988. p.190-199.
- KÄMPF, N. & CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. *Tópicos Ci. Solo*, 1:111-142, 2000.
- KER, J.C. Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 181p. (Tese de Doutorado)
- LEAL, J.R. & VELOSO, A.C.S. Adsorção de fosfato em Latossolo sob vegetação de cerrado. *Pesq. Agropec. Bras.*, 8:81-88, 1973.
- LEMONS, M.S.S.; CURI, N.; MARQUES, J.J.G.S.M. & ERNESTO SOBRINHO, F. Evaluation of characteristics of Cambisols derived from limestone in low tablelands in northeastern Brazil: Implications for management. *Pesq. Agropec. Bras.*, 32:825-834, 1997.
- LINDSAY, W.L. Chemical equilibria in soils. New York: John Wiley & Sons, 1979. 449p.
- LINQUIST, B.A.; SINGLETON, P.W.; YOST, R.S. & CASSMAN, K.G. Aggregate size effects on the sorption and release of phosphorus in an Ultisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61:160-66, 1997.
- 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.
- MALAVOLTA, E. Manual de química agrícola; nutrição de plantas e fertilidade do solo. São Paulo, Ceres, 1976. 528p.
- MARQUES, J.J.G.S.M. Trace element distributions in Brazilian soils at the landscape and micrometer scales. West Lafayette, Purdue University, 2000. 173p. (Tese de Doutorado)
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: SWINEFORD, A.D.A., ed. CLAYS CLAY MINERALS CONFERENCE, 7., Washington, 1958. Elmsdorf, Pergamon Press, 1960. p.317-327.
- 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. Fósforo em Latossolos com diferentes mineralogias, cultivados e não cultivados: fracionamento, sorção e disponibilidade para soja e braquiária com e sem micorriza. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 1999. 158p. (Tese de Doutorado)
- MOURA FILHO, W. & BUOL, S.W. Studies of a Latosol Roxo (Eustrustox) in Brazil: Micromorphology effect on ion release. *Experientiae*, 21:161-177, 1976.
- MURPHY, J. & RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27:31-36, 1962.
- OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorous adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21:144-149, 1957.
- PARFITT, R.L. The availability of P from phosphate-goethite binding complexes, desorption and uptake by ryegrass. *Plant Soil*, 53:55-65, 1979.
- PAVAN, M.A. & CHAVES, J.C.D. Alterações nas frações de fósforo no solo associadas com a densidade populacional de cafeeiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 20:251-256, 1996.
- PEÑA, F. & TORRENT, J. Relationships between phosphate sorption and iron oxides in Alfisols from a river terrace sequence of Mediterranean Spain. *Geoderma*, 33:283-296, 1984.
- RAIJ, B. van. Fertilidade do solo e adubação. Piracicaba, Ceres, 1991.343p.
- RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S.B. & CORRÊA, G.F. Pedologia: base para distinção de ambientes. Viçosa, NEPUT, 1999a. 367p.
- RESENDE, M. Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1976. 237p. (Tese de Doutorado)
- RUAN, H.D. & GILKES, R.J. Kinetics of phosphate sorption and desorption by synthetic aluminous goethite before and after thermal transformation to hematite. *Clay Miner.*, 31:63-74, 1996.
- SCHEFFER, F.; WESTLE, E. & LUDWEIG, F. On the question of hydrated iron oxides in soil. *Chemie der Erde, Jena*, v.18-19:51-64, 1958.
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminum on iron oxides. VII: unit cell dimensions of Al substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays Clay Miner.*, 32:36-44, 1984.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-lösung. *Z. Pflanzenernähr. und Bodenkd.*, 105:105-202, 1964.
- SILVA, C.A.; ANDERSON, S.J. & GUILHERME, L.R.G. Uso de cromatografia de exclusão por tamanho na caracterização de substâncias húmicas de Latossolo Vermelho-Escuro sob efeito de calagem. *R. Bras.Ci. Solo*, 24:495-503, 2000.
- TIESSEN, H.; STEWART, J.W.B. & MOIR, J.O. Changes in organic and inorganic phosphorus composition of two grassland soils and their particle size fractions during 60-90 years of cultivation. *J. Soil Sci.*, 34:815-823, 1983.
- TORRENT, J.; BARRON, V. & SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54:1007-1012, 1990.
- VETTORI, L. Métodos de análise de solos. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1969. 24p. (Boletim técnico, 7)

