**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

Grau de saturação de fósforo em solos tropicais altamente intemperizados

Murilo de Campos

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2014**

Murilo de Campos
Engenheiro Agrônomo

Grau de saturação de fósforo em solos tropicais altamente intemperizados

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Piracicaba
2014

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP**

Campos, Murilo de

Grau de saturação de fósforo em solos tropicais altamente intemperizados /
Murilo de Campos. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de
2011. - - Piracicaba, 2014.
91 p: il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2014.

1. Grau de saturação de P 2. Índice de sorção de P 3. Fator de escala a 4. Capacidade
máxima de adsorção de P 5. Solos tropicais altamente intemperizados I. Título

CDD 631.4913
C198g

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte - O autor"

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”.

(Simone de Beauvoir)

A Deus,
por tudo.

À minha mãe, Angela Cristina, ao meu pai, José Nilton, e a minha irmã, Luciana
pelo fraterno convívio, amor, paciência, coragem e dedicação.

Aos avós José Lorenzetti e Zelinda de Nadai Campos,
fontes de inspiração e exemplos de vida, auxílio e estímulo ao longo da vida.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, pela orientação, confiança e amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas e ao Departamento de Ciência do Solo (ESALQ-USP), por meio dos seus professores e funcionários, pela oportunidade de crescimento profissional e pelo apoio técnico, científico e material em todas as fases do curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo.

Aos Professores Dr. Cássio Egídio Cavenaghi Prete e Dr. Ricardo Ralisch pelo apoio inicial nesta caminhada.

Aos familiares pelas orações, força e incentivo.

Aos grandes amigos Anderson Martins de Souza Braz, Flávio Araújo Pinto e João Arthur Antonangelo pelo convívio diário, conselhos e auxílio nos momentos difíceis.

À Karina Pontes Grando, pelo companheirismo, amor e dedicação.

Aos amigos esalqueanos, Cíntia Lopes, Fábio Satoshi, Sabrina Novaes, Alexys Boim, Sheila Santos, Simone Vicente, Eloá Moura, Altina Lacerda, Érika Monteiro, Evandro Barbosa, Luiz Silva, Marina Colzato, que, em diferentes momentos e maneiras, ajudaram a tornar possível a realização deste trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, me impulsionaram na concretização deste projeto de formação profissional.

Muito Obrigado!

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO	15
Referências	17
2 ÍNDICE DE SORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DA REGIÃO TROPICAL ÚMIDA	21
Resumo	21
Abstract.....	21
2.1 Introdução.....	22
2.2 Material e Métodos.....	24
2.2.1 Determinação do teor de fósforo remanescente (P-rem).....	24
2.2.2 Capacidade Máxima de adsorção de P (CMAP).....	26
2.2.3 Índice de Sorção de P (ISP)	27
2.2.4 Determinação dos teores Fe e Al por solução ácida de oxalato de amônio	28
2.2.5 Determinação dos teores de Al e Fe cristalinos (Fe _{DCB} e Al _{DCB}).....	29
2.2.6 Determinação dos teores de matéria orgânica (MO).....	29
2.2.7 Forma de análise dos resultados.....	30
2.3 Resultados e Discussão	30
2.4 Conclusões.....	38
Referências	38
3 FATOR DE ESCALA E GRAU DE SATURAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS TROPICAIS	43
Resumo	43
Abstract.....	43
3.1 Introdução.....	44
3.2 Material e Métodos.....	45
3.2.1 Índice de Sorção de P (ISP)	45
3.2.2 Determinação dos teores de P, Fe e Al por solução ácida de oxalato de amônio	47
3.2.3 Determinação dos teores de Al e Fe cristalinos (Fe _{DCB} e Al _{DCB}).....	47
3.2.4 Determinação dos teores de matéria orgânica (MO).....	48
1. Cálculo do Fator de escala (α) e do Grau de Saturação de Fósforo (GSP)	48
3.3 Resultados e Discussão	49
3.4 Conclusões.....	57

Referências.....	57
4 CORRELAÇÕES DO GRAU DE SATURAÇÃO DE FÓSFORO COM ATRIBUTOS DE SOLOS TROPICAIS ÚMIDOS.....	61
Resumo.....	61
Abstract	61
4.1 Introdução	62
4.2 Material e Métodos	63
4.2.1 Índice de Sorção de P (ISP).....	63
4.2.2 Determinação do teor de P extraído com água	65
4.2.3 Determinação dos teores P, Fe e Al por solução ácida de oxalato de amônio	65
4.2.4 Determinação dos teores de Al e Fe cristalinos (Fe_{DCB} e Al_{DCB})	66
4.2.5 Determinação dos teores de matéria orgânica (MO)	66
4.2.6 Cálculo da Capacidade de Sorção de P (CSP) e Grau de Saturação de Fósforo (GSP) .	67
4.2.7 Forma de análise dos resultados	67
4.3 Resultados e Discussão	68
4.4 Conclusões	79
Referências.....	79
ANEXOS	83

RESUMO

Grau de saturação de fósforo em solos tropicais altamente intemperizados

O fósforo (P) é um elemento essencial para o desenvolvimento das plantas e precisa ser suprido em quantidades adequadas para obtenção de altas produtividades das culturas agrícolas. O conteúdo de P no solo e consequente perda deste para as águas superficiais são importantes fatores relacionados a eutrofização de ambientes aquáticos. Nesse trabalho foi obtido o Grau de saturação de P (GSP) em 29 solos tropicais altamente intemperizados e seus valores foram correlacionados com atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos. Antes de calcular o GSP, foram determinados parâmetros como Índice de sorção de P (ISP), Capacidade de sorção de P (CSP) e fator de escala α . Os solos foram divididos em grupos, e os solos de cada grupo receberam doses diferenciadas de P para obtenção do ISP devido a variação na capacidade de adsorção. As doses utilizadas foram 200, 500, 1000, 1500 e 3000 mg L⁻¹ de P. Os períodos de reação avaliados foram 1, 3, 7, 21, 42, e 84 d. A porcentagem média de P adsorvida no final do período de contato (84 d) variou de 23% a 49% do P adicionado inicialmente. Os Latossolos, os Gleissolos e os Nitossolos apresentaram os maiores valores de ISP, enquanto os Argissolos e os Neossolos tiveram os menores valores. Os maiores valores foram encontrados nos solos com elevados teores de argila, matéria orgânica (MO) e óxidos cristalinos e mal cristalizados de Fe e de Al. O ISP foi maior no final do período de contato (84 d), o que realça a influência do tempo na adsorção do P. O fator de escala α e o GSP foram calculados em todos os períodos de contato. Os valores de α aumentaram e os de GSP diminuíram em função do tempo devido à maior interação do P com o solo. Os menores valores de GSP foram obtidos nos solos com alta capacidade de adsorção de P, ao passo que os maiores valores de GSP foram dos solos com menor capacidade de adsorção. O maior GSP (31%) foi obtido no Neossolo Litólico. O valor limite de GSP considerado nesse trabalho foi 23%. As relações entre GSP, CSP, ISP e alguns atributos dos solos foram abordadas por meio da análise de componentes principais. Com o agrupamento de todos os solos, os teores de óxido mal cristalizado de alumínio (Al_{ox}), argila, MO e de óxido cristalino de alumínio (Al_{DCB}) foram os que melhor se correlacionaram com o ISP e a CSP. Avaliando somente os Latossolos, os teores de argila e de óxidos cristalinos e mal cristalizados de ferro e de alumínio (Fe_{ox}, Fe_{DCB}, Al_{DCB} e Al_{ox}) representaram os componentes principais ligados à adsorção de P. Com a adição dos demais solos, os teores de fósforo extraídos por solução ácida de oxalato de amônio (P_{ox}), Al_{ox}, argila e MO formaram os componentes principais para ISP e CSP. O GSP não correlacionou significativamente com nenhum dos atributos. A partir do dendograma, os solos foram separados em dois grupos. O grupo I foi composto por solos pouco suscetíveis a perdas de P em função dos valores de CSP e de GSP. Já o grupo II reuniu os solos mais suscetíveis. Equações de regressão linear múltipla foram utilizadas na predição do ISP e CSP e duas delas obtiveram um alto coeficiente de determinação ($R^2 = 0,94$ para ambas), podendo ser utilizadas para estimar a CSP e o ISP nos solos.

Palavras-chave: Grau de saturação de P; Índice de sorção de P; Fator de escala α ; Capacidade máxima de adsorção de P; Solos tropicais altamente intemperizados

ABSTRACT

Degree of phosphorus saturation in highly weathered tropical soils

Phosphorus (P) is an essential element for plant growth and must be supplied in adequate quantities to the growers obtain high yields of agricultural crops. The content of P in the soil and its loss to surface water are important factors related to eutrophication of aquatic environments. In this study, we obtained the degree of P saturation (DPS) in 29 highly weathered tropical soils, and their values were correlated with chemical, physical and mineralogical soil attributes. Before calculating the DPS, parameters such as P sorption index (PSI), P sorption capacity (PSC) and the scaling factor α were obtained. Because of the variation in the soils' ability to adsorb P, they were divided into groups, and the soils from each group received different P rates for obtaining the PSI. The rates were 200, 500, 1000, 1500 and 3000 mg L⁻¹ of P. The periods of reaction evaluated were 1, 3, 7, 21, 42, and 84 d. The average percentage of P adsorbed at the end of the contact period (84 d) ranged from 23% to 49% of P added initially. The Oxisols, the Gleysols and the Alfisols showed the highest values of PSI, while the Ultisols and Entisols had the lowest values. The highest values were found in soils with high clay contents of organic matter (OM) and crystalline and poorly crystalline Fe and Al oxides. ISP was higher at the end of the contact period (84 d), which highlights the influence of weathering on P adsorption by soils. The scale factor α and the DPS were calculated for all periods of contact. The values of α increased while DPS decreased as a function of time because of the greater interaction of P with the soil. The lowest values of GSP were obtained in soils with high P adsorption capacity, whereas the highest values of DPS were obtained in soils with lower adsorption capacity. The largest DPS (31%) was obtained in the Typic Udorthent. The limit value of DPS considered in this study was 23%. Correlations between DPS, PSC, PSI and some soil attributes were addressed by principal component analysis. By grouping all soils, the levels of poorly crystalline aluminum (Al_{ox}), clay, OM and crystalline aluminum oxide (Al_{DCB}) were the attributes best correlated with both PSI and PSC. When evaluating only the Oxisols, it was observed that the contents of clay and crystalline and poorly crystalline iron and aluminum oxides (Fe_{ox}, Fe_{DCB}, Al_{DCB} and Al_{ox}) represented the main components related to the adsorption of P. When the other soils were added, the contents of P extracted by an acid ammonium oxalate solution (P_{ox}), Al_{ox}, MO and clay composed the main components for PSC and PSI. DPS did not correlate significantly with any of the attributes. From the dendrogram, the soils were separated into two groups: group I, consisted of soils with little susceptibility to P loss based on the PSC and DPS, and group II, that met the more susceptible soils for P losses. Multiple linear regression equations were used to predict PSI and PSC, and two of them had a high determination coefficient ($R^2 = 0.94$ for both). So, they can be used to estimate the PSC and PSI at the soils.

Keywords: Degree of P saturation; Index P sorption; Scale factor α ; Maximum adsorption capacity of P; Highly weathered tropical soils

1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um elemento essencial para o desenvolvimento das plantas e precisa ser suprido em quantidades adequadas para obtenção de altas produtividades das culturas agrícolas (BORTOLON, 2009). De forma geral, baixas concentrações de P são encontradas naturalmente tanto no solo quanto na água e geralmente limitam o pleno desenvolvimento vegetal (HUANG et al., 2013). Por outro lado, o P pode causar danos ambientais quando encontrado em concentrações elevadas em corpos d'água como resultado de um processo denominado eutrofização (GLÆSNER et al., 2013). O risco de perdas de P e consequente contaminação das águas aumenta em áreas mal manejadas, com declive acentuado, com solos de textura arenosa, vulneráveis à perdas por escoamento superficial de sedimentos contendo P, como em áreas destinadas a olericultura, ou naquelas onde se aplicam grandes quantidades de fertilizantes fosfatados, resíduos animais, sólidos ou líquidos, ou até mesmo resíduos urbanos, como lodo de esgoto (ALLEN; MALLARINO, 2008).

A aplicação de resíduos na agricultura, de forma geral, é calculada com base na exigência da planta em nitrogênio (N), bem como a taxa média de mineralização de N do resíduo. Como este elemento é requerido pelas plantas em maiores quantidades do que as de P e, visto que o P se encontra em concentrações similares ao N em alguns materiais, a quantidade de P aplicada via resíduo pode ser excessivamente maior do que aquela requerida pela planta e, às vezes, do que o solo é capaz de reter (POTE et al., 1999; KAISER et al., 2009). Como boa parte dos solos brasileiros é altamente intemperizada e tem como característica uma grande afinidade em adsorver P, elevadas aplicações são necessárias, e assim a quantidade do nutriente aplicada excede a quantidade requerida para suprir as necessidades das culturas (BERWANGER et al., 2008). Esta prática tem como consequência o acúmulo de P ao longo do tempo, com saturação dos sítios de ligação e aumento da possibilidade de perdas (MCDOWELL et al., 2001). Além disso, a aplicação do P a lanço na pré-semeadura tem sido prática comum em boa parte das áreas produtoras de grãos, visando ao aumento na capacidade operacional das máquinas de semeadura. Essa prática pode oferecer riscos ambientais relacionados a perda de fertilizantes, visto que o menor contato deste com o solo facilita seu escoamento quando comparado à aplicação em faixas, abaixo da superfície, no sulco de semadura ou plantio (GRANT, 2010).

Outra possível forma perda de P no solo é a lixiviação. Solos arenosos com baixa capacidade de adsorção de P e elevada taxa de aplicação de produtos fosfatados, principalmente em áreas que registram elevado volume de chuva, podem apresentar a perdas

por lixiviação, o que contribui para degradação da qualidade da água (SANCHEZ VALERO et al., 2007; ALLEONI et al., 2008). Por sua vez, solos ácidos, argilosos, com alto teor de MO e óxidos de Fe e de Al, adsorvem elevadas quantidades de P, o que diminui os riscos de perda deste nutriente, sendo a lixiviação praticamente desprezível (ELLIOT et al., 2002; O'CONNOR et al., 2005).

O Grau de Saturação de P (GSP) é um indicador do potencial de risco de perdas de P a partir de fontes não pontuais, como os solos agrícolas, sob condições de campo (HOODA et al., 2000; CASSON et al., 2006) e tem sido usado, principalmente, em países como Holanda (VAN DER ZEE; VAN RIEMSDIJK, 1988), Alemanha (FREESE et al., 1992; FREESE et al., 1995), Bélgica (LOOKMAN et al., 1995a; LOOKMAN et al., 1996), Irlanda (MAGUIRE et al., 2001), Estados Unidos (PAULTER; SIMS, 2000; NAIR et al., 2004), Canadá (IGE et al., 2005), entre outros. Esse parâmetro é calculado a partir dos teores de P, de Al e de Fe extraídos com uma solução ácida de oxalato de amônio (P_{ox} , Al_{ox} e Fe_{ox}) que irão representar, respectivamente, o P já sorvido e os sítios de ligação mais ativos, sendo definido como a razão da quantidade de P já sorvida e a capacidade de sorção de P do solo (MAGUIRE; SIMS, 2002; HUGHES et al., 2005). A capacidade de sorção de P é definida pela soma do índice de sorção de P com o P_{ox} ($CSP = ISP + P_{ox}$). Dos parâmetros propostos para avaliar a capacidade de adsorção de P no solo, a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) é largamente utilizada. O Índice de Sorção de P (ISP) é utilizado para avaliação da capacidade de adsorção do solo a partir da adição de uma única concentração de P, sendo uma alternativa eficaz na estimativa da adsorção máxima.

A hipótese testada em nosso estudo foi de que o GSP pode ser calculado para solos tropicais altamente intemperizados a fim de avaliar o potencial de liberação de P para o ambiente.

Os objetivos foram:

- (i) Calcular o índice de sorção de P (ISP) num longo prazo;
- (ii) Determinar os parâmetros: Fator de escala α , Capacidade de sorção de P (CSP) e Grau de Saturação de P (GSP);
- (iii) Correlacionar o ISP, CSP e GSP com atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos tropicais altamente intemperizados.

Referências

- ALLEN, B.L.; MALLARINO, A.R. Effect of liquid swine manure rate, incorporation, and timing of rainfall on phosphorus loss with surface runoff. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 37, p. 125-137, 2008.
- ALLEONI, L.R.F.; BRINTON, S.R.; O'CONNOR, G.A. Runoff and leachate losses of phosphorus in a sandy Spodosol amended with biosolids. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 37, p. 259-265, 2008.
- BERWANGER, A.L.; CERETTA C.A.; RHEINHEIMER D.S. Alterações no teor de fósforo no solo com aplicação de dejetos líquidos de suínos. **Revista Brasileira de Ciência Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2525–2532, 2008.
- BORTOLON, L. **Fósforo em sistema de plantio direto afetado pelo histórico de uso do solo e os efeitos agrônomo e ambiental**. 2009. 92 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- CASSON, J.P.; BENNETT D.R.; NOLAN S.C.; OLSON B.M.; ONTKEAN G.R. Degree of phosphorus saturation thresholds in manure-amended soils of Alberta. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 35, p. 2212–2221, 2006.
- ELLIOTT, H.A.; O'CONNOR G.A.; LU P.; BRINTON S. Influence of water treatment residuals on phosphorus solubility and leaching. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 1362-1369, 2002.
- FREESE, D.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Comparison of different models for phosphate sorption as a function of the iron and aluminium oxides of soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 43, p. 729-738, 1992.
- FREESE, D.; VAN RIEMSDIJK, W.H.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. Modelling phosphate-sorption kinetics in acid soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 46, p. 239–245, 1995.
- GLÆSNER, N.; KJAERGAARD, C.; RUBÆK, G. H.; MAGID, J. Relation between soil P test values and mobilization of dissolved and particulate P from the plough layer of typical Danish soils from a long-term field experiment with applied P fertilizers. **Soil Use and Management**, Londres, v. 29, p. 297–305, 2013.
- GRANT, C. Effects of nitrogen and phosphorus fertilizers on the environment. In: PROCHNOW, L.I.; CASARIN, V.; STIPP, S.R. (Ed.). **Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes: contexto mundial e técnicas de suporte**. Piracicaba: IPNI, 2010. p. 43-90.
- HOODA, P.S; RENDELL A.R.; EDWARDS A.C.; WITHERS P.J.A.; AITKEN M.N.; TRUESDALE V.W. Relating soil phosphorus indices to potential phosphorus release to water. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 29, p. 1166–1171, 2000.

HUANG, W.; LI, D.; ZHU, Y.; XU, K.; LI, J.; HAN, B.; ZHANG, Y. Phosphate adsorption on aluminum-coordinated functionalized macroporous-mesoporous silica: surface structure and adsorption behavior. **Materials Research Bulletin**, London, v. 48, n. 12, p. 4974-4978, 2013.

HUGHES, J.C.; TITSHALL, L.W.; BUYEYE, M.; JOHNSTON, M.A.; MOODLEY, M.; PECKU, S. **Effects of land application of water treatment residue**. Pretoria: Water Research Commission, 2005. 41 p. (WRC Report, 1148/1/04).

IGE, D.V.; AKINREMI, O.O.; FLATEN, D.N.; AJIBOYE, B.; KASHEM, M.A. Phosphorus sorption capacity of alkaline Manitoba soils and its relationship to soil properties. **Canadian Journal of Soil Science**, Ontario, v. 85, p. 417-426, 2005.

KAISER, D.E.; MALLARINO, A.P.; HAQ, M.U. Runoff phosphorus loss immediately after poultry manure application as influenced by the application rate and tillage. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 38, p. 299-308, 2009.

LOOKMAN, R.; FREESE, D.; MERCKX, R.; VLASSAK, K.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Long-term kinetics of phosphate release from soil. **Environmental Science and Technology**, Iowa City, v. 29, p. 1569-1575, 1995a.

LOOKMAN, R.; JANSEN, K.; MERCKX, R.; VLASSAK, K. Relationship between soil properties and phosphate saturation parameters: a transect study in northern Belgium. **Geoderma**, Amsterdam, v. 69, p. 265-274, 1996.

MAGUIRE, R.O.; FOY, R.H.; BAILEY, J.S.; SIMS, J.T. Estimation of the phosphorus sorption capacity of acidic soils in Ireland. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 52, p. 479-487, 2001.

MAGUIRE, R.O.; SIMS, J.T. Measuring agronomic and environmental soil phosphorus saturation and predicting phosphorus leaching with Mehlich 3. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 66, p. 2033-2039, 2002.

McDOWELL, R.; SHARPLEY, A. & FOLMAR, G. Phosphorus export from an agricultural watershed: Linking source and transport mechanisms. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 1587-1595, 2001.

NAIR, V.D.; PORTIER, K.M.; GRAETZ, D.A.; WALKER, M.L. An environmental threshold for degree of phosphorus saturation in sandy soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, p. 107-113, 2004.

O'CONNOR, G.A.; BRINTON, S.; SILVEIRA, M.L. Evaluation and selection of soil amendments for field-testing to reduce P losses. **Soil Crop Science Society**, Madison, v. 64, p. 22-34, 2005.

PAULTER, M.C.; SIMS, J.T. Relationships between soil test phosphorus, soluble phosphorus, and phosphorus saturation in Delaware soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, p. 765-773, 2000.

POTE, D.H.; DANIEL, T.C.; NICHOLS, D.J.; SHARPLEY, A.N.; MOORE JR. P.A.; MILLER, D.M. EDWARDS. D.R. Relationship between phosphorus levels in three Ultisols and phosphorus concentrations in runoff. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 28, p. 170-175, 1999.

SANCHEZ VALERO, C.; MADRAMOOTOO, C.A.; STÄMPFLI N. Water table management impacts on phosphorus loads in tile drainage. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 89, p. 71-80, 2010.

VAN DER ZEE, S.E.A.T.M.; VAN RIEMSDIJK W.H. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 17, p. 35-41 1988.

2 ÍNDICE DE SORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DA REGIÃO TROPICAL ÚMIDA

Resumo

A dinâmica do fósforo (P) no solo é fortemente influenciada pela fase sólida orgânica e inorgânica, pela atividade biológica e por fatores ambientais. Solos altamente intemperizados contêm naturalmente baixos teores disponíveis de P às plantas e possuem elevada capacidade de adsorção de elemento. Dos parâmetros propostos para avaliar a capacidade de adsorção de P no solo, a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) é largamente utilizada. O Índice de Sorção de P (ISP) é utilizado para avaliação da capacidade de adsorção do solo a partir da adição de uma única concentração de P, sendo uma alternativa eficaz na estimativa da adsorção máxima. Objetivou-se nesse trabalho determinar a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) e o Índice de Sorção de P (ISP) em 29 solos brasileiros com diferentes atributos químicos, físicos e mineralógicos e utilizar o ISP para estimar a adsorção de P num longo prazo. Para a CMAP foram usadas as doses de 10, 25, 50, 100, 200 e 260 mg L⁻¹ P e 24 h de contato. No ISP, devido a variação na capacidade de adsorção, os solos foram divididos em grupos e cada grupo recebeu uma dose ideal de P. As doses utilizadas para o ISP foram 200, 500, 1000, 1500 e 3000 mg L⁻¹. Os períodos de reação avaliados foram 1, 3, 7, 21, 42, e 84 d. A CMAP variou principalmente em função dos teores de argila, óxidos de Fe, de Al e de matéria orgânica (MO) e variou de 61,7 no TC até 5.459,5 mg kg⁻¹ no GM. No ISP, a porcentagem média de P adsorvida no final do período de contato (84 d) variou de 23% até 49% do P adicionado inicialmente e foi em média quatro vezes maior do que com 1 d de contato. Os Latossolos, os Gleissolos e os Nitossolos apresentaram os maiores valores de ISP. Já os Argissolos e os Neossolos obtiveram os menores valores. O ISP se comportou de maneira similar à CMAP, e os maiores valores foram encontrados nos solos com elevados teores de argila, MO, óxidos cristalinos e mal cristalizados de Fe e de Al. Além disso, o ISP foi maior no final do período de contato (84 d), realçando a influência do tempo na adsorção do P.

Palavras-chave: Capacidade máxima de adsorção de P; Índice de sorção de P; Solos tropicais úmidos

Abstract

The dynamics of phosphorus (P) in the soils is strongly influenced by organic and inorganic solid phases, by biological activity and by environmental factors. Highly weathered soils naturally contain low levels of available P to plants and have high adsorption capacity. From the proposed parameters to evaluate the adsorption capacity of soil P, the maximum adsorption capacity of P (MACP) is widely used. The P sorption index (PSI) is used to evaluate the P adsorption capacity of the soil from a single concentration of P, being an effective alternative in the estimation of the maximum adsorption. The objective in this study is to obtain the maximum capacity of P adsorption (MACP) and the P sorption index (PSI) of 29 Brazilian soils with different chemical, physical and mineralogical attributes. The use of ISP to estimate the adsorption of P in a longer term experiment will be also evaluated.. For MACP, rates of 10, 25, 50, 100, 200 and 260 mg L⁻¹ L of P and 24 h of contact were used. In the PSI due to Because of the variation in capacity of soils to adsorb P, they were divided into groups, and each group received an optimal P rate. Rates were 200, 500, 1000, 1500 and 3000 mg L⁻¹ of P. The periods of reaction assessed were 1, 3, 7, 21, 42, and 84 d. MACP was

affected by amounts of clay, Fe and Al oxides and organic matter (OM), and it ranged from 61.7 (Typic Haploxeralf, TC) to 5459.5 mg kg⁻¹ (Mollic Fluvaquent, GM). In the PSI, the average percentage of P adsorbed at the end of the contact period (84 d) ranged from 23% to 49% of P added initially and was, on average, four times higher than their values with 1 d of contact. Oxisols, Alfisols and Gleysols had the highest values of PSI. On the other hand, Ultisols and Entisols had the lowest ones. The PSI behaved similarly to the MACP, and the highest values were found in soils with high contents of clay, OM, Fe and Al crystalline and poorly crystalline oxides. Furthermore, the PSI was higher in the 84th day, highlighting the influence of the the contact period on P adsorption.

Keywords: Maximum P adsorption; P sorption index; Humid tropical soils

2.1 Introdução

A dinâmica do fósforo (P) no solo é fortemente influenciada pela fase sólida orgânica e inorgânica, pela atividade biológica, por atributos do solo como pH e força iônica, além de fatores ambientais como grau de umidade e temperatura (PIERZYNSKI et al, 2005).

Solos altamente intemperizados contém naturalmente baixos teores disponíveis de P às plantas e possuem elevada capacidade de adsorção de P. Um exemplo são os Latossolos, que cobrem imensa área das regiões tropicais e subtropicais úmidas e representam cerca de 60% das áreas de importância agrícola no Brasil (TIESSEN, 2005; SOARES; ALLEONI, 2008). Nesses solos, de modo particular os mais argilosos, a fração argila é dominada por minerais silicatados do tipo 1:1, óxidos, hidróxidos e oxidróxidos de Fe, de Al e de Mn, quando presente, que possuem alta afinidade por P. A adsorção de P acontece inicialmente de forma rápida, seguida pela adsorção específica (SPOSITO, 1989; NOVAIS et al., 2007). Nesse contexto, elevadas doses de fertilizantes fosfatados, bem como resíduos contendo P, são normalmente aplicadas no solo com intuito de aumentar a produção das culturas (TOWNSEND; PORDER, 2012). No entanto, esta prática pode saturar sítios de ligação de P aos colóides do solo, resultando uma diminuição na capacidade de retenção do elemento pelo solo. Solos com baixo potencial de retenção de P apresentarão alta suscetibilidade em liberá-lo para a solução do solo, podendo atingir ambientes aquáticos por meio do escoamento superficial ou até mesmo por água de drenagem (SIMS et al., 1998; ALLEN; MALLARINO, 2006).

Dos parâmetros propostos para avaliar a capacidade de adsorção de P no solo, a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) é largamente utilizada, sendo obtida a partir de experimentos laboratoriais após adição de doses do elemento e estimada pelo uso de modelos empíricos, como é a isoterma de Langmuir. No entanto, a forma tradicional de se calcular a CMAP demanda longo tempo, além de ser trabalhosa e cara para uso rotineiro (BACHE;

WILLIAMS, 1971). Assim, Bache; Williams (1971) desenvolveram uma forma simples de se calcular a CMAP, por eles chamada de Índice de Sorção de P (ISP), a partir de um ponto único, sendo alternativa eficaz na obtenção da estimativa da adsorção máxima de P devido à alta correlação positiva do ISP com a CMAP (MOZAFFARI; SIMS, 1994; SIMS, 2009; XUE et al., 2014).

O termo adsorção refere-se a reações químicas ou físicas que ocorrem em interfaces resultando o acúmulo de um elemento (NOVAIS; SMYTH 1999). De forma geral, esse termo é utilizado quando são formados complexos com sítios de superfície. Quando não há esse nível de detalhamento, o termo mais indicado é sorção. Para fins práticos, o termo adsorção é frequentemente utilizado para representar a retenção do elemento a uma determinada superfície. Entretanto, para manter uniformidade com a nomenclatura utilizada por outros autores em nível mundial, chamaremos de índice de sorção de P os teores de P adsorvidos em função do tempo de contato.

Pela sua praticidade, o ISP é muito utilizado em estudos ambientais para cálculo do Grau de Saturação de P (GSP). O GSP estima o potencial de risco de perdas de P pelo solo e leva em conta a porcentagem dos sítios saturados pelo P em relação à sua capacidade de adsorção. No Brasil, tanto o uso do GSP quanto do ISP não são difundidos devido à falta de resultados que comprovem sua eficácia para solos altamente intemperizados. Além disso, tanto o ISP quanto a CMAP são determinados utilizando-se horas ou no máximo dias de contato. No uso de indicadores de riscos ambientais, como o GSP, há necessidade de parâmetros que expressem a adsorção do elemento de forma similar às condições de campo. Assim, pensando na dinâmica do P no solo e na forma de avaliar o seu comportamento num longo prazo, a CMAP ou ISP podem não oferecer resultados satisfatórios como indicadores de risco em solos tropicais. van der Zee; van Riemsdijk (1988) estimaram a sorção de P num longo prazo em solos ácidos repondo o teor de P adsorvido a cada avaliação no intuito de manter a concentração inicial e afirmaram ser muito difícil avaliar experimentalmente a capacidade de sorção a longo prazo simulando as condições de campo.

A partir do proposto, objetiva-se (i) determinar a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) e o Índice de Sorção de P (ISP) em solos brasileiros com diferentes atributos químicos, físicos e mineralógicos; e (ii) utilizar o ISP para estimar a adsorção de P nos solos num maior prazo.

2.2 Material e Métodos

Visando à variação nos atributos químicos, físicos e mineralógicos de solos paulistas, foram utilizadas amostras descritas em detalhes por Soares (2004) e Soares; Alleoni (2008). As amostras foram coletadas em fragmentos de matas, matas nativas e ciliares e reflorestamentos antigos que não receberam fontes fosfatadas. As classes de solos utilizadas foram: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho (LV), Latossolo Amarelo (LA), Latossolo Vermelho Eutroférico (LV_{ef}), Latossolo Vermelho Acriférico (LV_{wf}), Latossolo Amarelo Acriférico (LA_{wf}), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Argissolo Vermelho (PV), Neossolo Quartzarênico (RQ), Neossolos Litólico (RL), Neossolo Regolítico (RR), Nitossolo Háplico (NX), Nitossolo Vermelho Eutroférico (NV_{ef}), Gleissolo Háplico (GX), Gleissolo Melânico (GM), Cambissolo Háplico (CX), Planossolo Háplico (SX), Luvisso Crômico (TC) e Chernossolo Argilúvico (MT), totalizando 29 amostras (EMBRAPA, 1999), cujos principais atributos constam da Tabela 1. As amostras foram coletadas na camada superficial (0-0,2m) utilizando um trado de material inoxidável de forma a evitar contaminações. O material foi espalhado e seco em casa de vegetação. Após a secagem, os solos foram peneirados (2 mm) e acondicionados em embalagens rotuladas.

2.2.1 Determinação do teor de fósforo remanescente (P-rem)

O P-rem foi determinado pela concentração de P na solução de equilíbrio após agitação das amostras com uma solução de $CaCl_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, contendo 60 mg L^{-1} de P, na relação solo:solução 1:10 (ALVAREZ V. et al., 2000). Para isso, 2,5 g de TFSA foram adicionados em 25 ml de solução contendo P a partir do estoque de KH_2PO_4 1.000 mg L^{-1} . Para o preparo da solução estoque, pesaram-se 4,3871 g do sal e completou-se o volume para 1 L. Retirou-se uma alíquota de 60 ml e novamente completou-se o volume para 1 L, obtendo desta forma uma concentração de 60 mg L^{-1} de P.

Em tubo falcon (50 ml), a solução foi agitada por 1 h e centrifugada por 15 min. a $1.844 \times g$ (3.000 rpm). O teor de P na solução de equilíbrio foi determinado por colorimetria (BRAGA; DEFELIPO, 1974). Para o preparo da solução de trabalho, 5 g de ácido ascórbico foram adicionados a 50 ml da solução estoque de molibdato de amônio completando-se o volume para 1 L. Após, uma alíquota de 5 ml da solução de trabalho foi adicionada a 2,5 ml do extrato. A solução foi agitada, deixada em repouso por 20 min e determinada em espectrofotômetro a 660 mn. A partir dos valores de P-rem foram obtidas as doses mais adequadas de P para estimativa da CMAP, como proposto por Alvarez et al. (2000).

Tabela 1 - Atributos químicos dos solos (SOARES, 2004)

Solos	pH		P _{M1}	P _r	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC _p
	H ₂ O	CaCl ₂									
	mg kg ⁻¹				mmol _c kg ⁻¹						
LVA-1	4,5	4,0	5,7	2,0	0,5	1,3	0,7	9,8	14,4	2,5	16,9
LVA-2	4,2	3,9	11,5	3,9	0,6	1,8	1,0	12,0	26,4	3,5	29,9
LVA-3	4,3	4,0	6,3	2,1	0,6	1,5	0,6	8,6	17,9	2,6	20,6
LV-1	6,4	5,6	12,5	3,0	1,5	16,1	9,6	1,2	9,7	27,2	36,9
LV-2	4,6	4,2	5,9	5,8	1,8	9,3	6,4	13,1	41,8	17,5	59,3
LV _{ef}	7,3	7,2	19,0	49,2	5,2	28,8	25,2	1,2	3,0	59,2	62,2
LV _{wf}	4,7	4,8	3,7	13,3	2,9	10,1	4,9	5,9	40,6	17,8	58,4
LA-1	4,8	4,6	13,6	7,6	1,7	11,8	6,5	3,4	24,2	20,0	44,2
LA-2	4,4	4,0	4,5	2,0	1,1	1,7	1,0	6,7	19,7	3,8	23,4
LA _{wf}	4,7	4,4	5,3	3,3	1,1	5,0	3,9	6,9	37,9	10,0	47,8
PVA-1	5,3	5,2	6,1	1,8	0,3	2,6	0,9	1,1	3,2	3,8	7,0
PVA-2	5,4	5,1	19,8	3,3	1,0	4,7	2,1	0,9	4,8	7,8	12,6
PVA-3	5,4	5,6	47,3	22,8	2,8	32,7	8,3	0,8	15,5	43,8	59,3
PVA-4	5,1	5,2	9,7	3,2	1,0	14,5	5,2	1,0	10,6	20,7	31,3
PVA-5	5,6	6,0	32,3	22,5	3,6	50,3	14,0	0,8	14,2	67,9	82,1
PVA-6	6,1	5,7	9,2	7,5	3,8	27,1	11,8	0,8	13,2	42,7	55,9
PV-1	5,3	4,5	6,6	1,6	1,2	3,4	1,9	3,0	6,7	6,4	13,1
PV-2	5,7	5,4	6,3	8,1	1,2	38,1	14,2	1,0	18,7	53,4	72,1
RQ	4,4	4,0	6,2	1,1	0,4	2,2	0,9	4,2	9,2	3,4	12,6
RL	5,9	5,0	22,5	6,7	1,0	22,9	8,1	1,0	10,6	32,0	42,6
RR	6,2	5,7	12,2	4,0	1,1	13,1	4,4	0,7	7,4	18,6	26,0
NX	6,1	5,4	5,1	9,4	1,6	45,9	18,2	1,3	22,2	65,7	87,9
NV _{ef}	5,5	5,5	6,0	10,3	4,5	41,0	14,3	1,3	36,4	59,8	96,2
GX	4,7	4,2	35,3	34,0	2,2	28,2	11,9	10,1	42,7	42,3	85,0
GM	4,9	4,0	27,9	14,8	1,2	5,1	3,1	41,0	124,2	9,4	133,6
CX	4,3	3,9	7,1	4,6	1,2	3,3	2,0	16,2	28,3	6,5	34,8
SX	5,6	5,0	8,7	3,0	1,3	13,4	7,8	1,5	12,1	22,4	34,6
TC	5,8	4,7	8,7	1,6	1,1	3,5	1,4	1,3	5,7	6,0	11,7
MT	5,8	5,7	12,3	19,2	2,4	82,1	20,1	1,1	33,3	104,5	137,8

P_r , K, Ca e Mg extraídos pela resina trocadora de íons (VAN RAIJ et al., 1986); P_{MI} extraído por Mehlich 1 (HCl 0,05 M + H₂SO₄ 0,0125 M) (Embrapa 1997); Al³⁺ trocável extraído com KCl 1 mol L⁻¹ (CANTARELLA et al, 2001); H+Al em solução tamponada a pH 7 de acetato de cálcio 1 mol L⁻¹ (QUAGGIO; VAN RAIJ, 2001); Soma de Bases (SB): Soma das bases trocáveis Ca, Mg e K; Capacidade de Troca de Cátions a pH 7,0 (T) ou CTC potencial (CTC_p): T= SB + (H + Al)

2.2.2 Capacidade Máxima de adsorção de P (CMAP)

A CMAP foi estimada por meio do ajuste dos resultados à isoterma de adsorção de Langmuir. Para tanto, 2,0 g de terra fina seca ao ar (TFSA) foram adicionados em solução contendo CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com doses de P, a partir da solução de KH_2PO_4 1.000 mg L^{-1} . As doses de P aplicadas, definidas de acordo com o valor do P-rem (Alvarez V. et al., 2000), foram 10, 25, 50, 100, 200 e 260 mg L^{-1} P. No entanto, além destas, alguns solos ainda receberam doses com concentrações maiores, visto que as utilizadas não foram suficientes para expressar a adsorção máxima. Assim, doses adicionais de 400, 600 e 800 mg L^{-1} de P foram utilizadas.

Após agitação por 24 h, as amostras foram centrifugadas por 15 min. a $1.844 \times g$, e o teor de P em solução foi determinado por colorimetria (BRAGA; DEFELIPO, 1974). A concentração de P adsorvido ao solo, em mg kg^{-1} , foi calculada a partir da equação 1:

$$P_{\text{ads}} = (C_i - C_{\text{eq}}) FD \quad (1)$$

em que P_{ads} é a quantidade de P retida na fase sólida, C_i é a concentração inicial do P em contato com o solo, C_{eq} é a concentração do P em equilíbrio na solução após a agitação e FD é o fator de diluição que considera a relação solução/solo sendo igual a 10.

As isotermas de adsorção foram ajustadas de acordo com valores das concentrações de P adsorvido em função das concentrações P em equilíbrio na solução. A isoterma de Langmuir é dada pela equação 2:

$$x/m = (K_L * AD_{\text{max}} * C_e) / (1 + (K_L * C_e)) \quad (2)$$

em que x/m = quantidade de P adsorvido ao solo, em mg kg^{-1} ; K_L = constante relacionada com a energia de adsorção do elemento ao solo, em L mg^{-1} ; AD_{max} = CMAP do solo, em mg kg^{-1} ; e C_e = concentração de P na solução de equilíbrio, em mg L^{-1} (OLSEN; WATANABE, 1957). Para estimativas das constantes K_L e AD_{max} , a equação de Langmuir foi linearizada (equação 3):

$$C/(x/m) = 1/(K_L * AD_{\text{max}}) + (1/AD_{\text{max}}) C_e \quad (3)$$

A CMAP (AD_{max}) foi estimada como o valor inverso da declividade da reta, ou seja, $1/AD_{\text{max}}$, enquanto a constante de energia de adsorção (K_L) pela relação entre a declividade da reta e a interseção da mesma com o eixo y, sendo $1/(K_L * AD_{\text{max}})$ (NOVAIS et al., 2007; SOARES; CASAGRANDE, 2009).

2.2.3 Índice de Sorção de P (ISP)

O ISP foi calculado a partir de uma isoterma de ponto único (BACHE; WILLIAMS, 1971). Para isso, 2,5 g de TFSA peneirados a 2 mm foram adicionadas a 25 ml de solução contendo CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte e doses de P (KH_2PO_4) que foram calculadas a partir da CMAP dos solos, pois uma única concentração não atenderia corretamente todos os solos ao longo do tempo. Desta forma, as amostras foram divididas em 5 grupos, onde cada grupo recebeu uma concentração de P ideal em relação a sua capacidade de adsorção. Os grupos foram divididos como:

- Grupo I – Capacidade de adsorção muito alta (CMAP $>2.000 \text{ mg kg}^{-1}$);
- Grupo II – Capacidade de adsorção alta (CMAP entre $1.000 - 2.000 \text{ mg kg}^{-1}$);
- Grupo III – Capacidade de adsorção média (CMAP entre $500 - 1.000 \text{ mg kg}^{-1}$);
- Grupo IV – Capacidade de adsorção baixa (CMAP entre $200 - 500 \text{ mg kg}^{-1}$);
- Grupo V – Capacidade de adsorção muito baixa (CMAP $< 200 \text{ mg kg}^{-1}$).

Algumas modificações foram feitas em relação ao trabalho original proposto por Bache e Williams (1971), em que foi usado apenas uma única solução contendo 150 mg L^{-1} de P em 18 h de agitação. Bache; Williams (1971) desenvolveram um índice de sorção de P com o objetivo de determinar rapidamente a capacidade de adsorção de P e por isso utilizaram somente 18 h de contato. O índice obtido correlacionou-se bem com a capacidade máxima de adsorção de P de 42 solos ácidos e calcários da Escócia ($r = 0,97$; $p < 0,001$). Outros pesquisadores têm utilizado versões modificadas do trabalho original. Em alguns casos, têm-se mantido a proporção inicial de P adicionado ao solo (150 mg L^{-1}), mas modificado ligeiramente a relação solo:solução, eletrólito de suporte e/ou o período de agitação (SIMS, 2009).

Neste trabalho, observou-se grande variação no potencial de adsorção dos solos, o que sugeriu a utilização de doses que representassem todos os solos de maneira correta. Tendo em vista que a adsorção depende do tempo de contato e do teor do elemento na solução, e com o intuito de manter uma força iônica suficientemente adequada para que a adsorção fosse favorecida, as concentrações de P adicionadas excederam a CMAP dos solos, garantindo a presença de P na solução em todos os períodos de contato. Com o mesmo intuito, Börling et al. (2001, 2003) usaram duas concentrações de P, sendo 60 e 150 mg L^{-1} e 20 h de agitação para uma gama de solos na Suíça. Ige et al. (2005) utilizaram 115 amostras de cinco classes de solos e adicionaram 150 e 400 mg L^{-1} de P com 1 d de agitação, a fim de atender todos os solos com diferentes capacidades de adsorção. Outros autores verificaram que a maioria

destas modificações não afetaram as correlações entre capacidade de sorção P estimada a partir do ISP e determinada por isotermas de adsorção completas (SHARPLEY et al., 1984; MOZAFFARI; SIMS, 1994; SIMARD et al., 1994; AMARAWANSHA; INDRARATNE, 2010).

Para definição das doses, primeiramente os valores da CMAP (mg kg^{-1}) foram transformados em mg L^{-1} , considerando a densidade dos solos igual a 1 g cm^{-3} , obtendo-se desta forma o teor necessário de P na solução para atender a adsorção máxima em 1 dia. Baseado na literatura (INDIATI; DIANA, 2005; FREESE et al., 1995), observou-se que a adsorção em 90 d é aproximadamente 3 vezes superior a de 1 d. Desta forma, o teor obtido (mg L^{-1}) em 1 d foi multiplicado por 3 alcançando uma concentração de P suficiente para atender a adsorção. Freese et al. (1992, 1995) sugerem que as doses adicionadas devem ter um decréscimo de aproximadamente 30% no final do período de contato, de modo que ainda restem na solução cerca de 70% da concentração adicionada inicialmente. Desta forma, as soluções foram calculadas para que as concentrações em equilíbrio no final do período de contato fossem equivalentes a aproximadamente 70% da quantidade do P adicionado, sendo suficiente para manter uma força iônica constante na solução, induzindo assim a adsorção.

O período máximo de contato das amostras foi de 84 d (12 semanas). Durante esse período, as concentrações de P em solução foram avaliadas com 1, 3, 7, 21, 42 e 84 d. As amostras foram analisadas em triplicatas utilizando bateladas para cada período de reação. Estas receberam agitações diárias de 2 h após agitação das primeiras 24 h, com o uso um agitador horizontal “end-over-end” a 150 osc min^{-1} . Cada lote de amostras permaneceu por um determinado período de contato, e a concentração de P foi determinada no final de cada período. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a $1.844 \times g$ por 15 min, e uma alíquota do extrato foi retirada para determinação do teor de P por colorimetria (BRAGA; DEFELIPO, 1974). O P adsorvido foi calculado como a diferença entre o P adicionado e o P que permaneceu em solução e o ISP calculado (equação 4):

$$\text{ISP} (\text{mg kg}^{-1}) = X/(\log C) \quad (4)$$

sendo: $X = \text{P sorvido} (\text{mg kg}^{-1}) = (P_i - P_f) \times (0,025 \text{ L}) / (0,0025 \text{ kg solo})$; $C = \text{Concentração de P em equilíbrio} (\text{mg L}^{-1})$; e $P_f = \text{Concentração final de P em equilíbrio} (\text{mg L}^{-1})$.

2.2.4 Determinação dos teores Fe e Al por solução ácida de oxalato de amônio

Os teores de Fe e Al mal cristalizados foram extraídos utilizando solução de ácido oxálico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 3 (SCHOUmans, 2009). A solução de oxalato de amônio foi preparada na ausência de luz evitando a redução

fotoquímica do Fe^{3+} para Fe^{2+} e 25 ml foram adicionados a 1,25 g de TSFA (2 mm) em tubos de centrífuga devidamente protegidos da luz (falcon 50 ml). A suspensão foi equilibrada por 2 h no escuro com agitação contínua utilizando um agitador horizontal a 180 osc min^{-1} . Após, o extrato foi centrifugado a $1.844 \times g$ por 15 min. Na sequência, foram pipetados 5 ml do extrato e adicionados em tubos de polietileno de 50 ml. Da mesma forma, foram adicionados 20 ml de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para conservação do extrato. Os teores de Fe e Al foram determinados por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

2.2.5 Determinação dos teores de Al e Fe cristalinos (Fe_{DCB} e Al_{DCB})

Para determinação dos teores de Fe e Al cristalinos, foi utilizado a metodologia descrita por Camargo et al. (1986). Para isso, pesou-se 0,5 g TFSA em tubos falcon (50 ml) e foram adicionados 2,5 ml de H_2O_2 a 30%. As amostras foram mantidas em banho-maria a 40°C por 24 h. Esta etapa teve por objetivo a eliminação da matéria orgânica, que tem forte interação com os óxidos de Fe e de Al. Após as 24 h, foram adicionados 20 ml de citrato de sódio $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,5 ml de NaHCO_3 1 mol L^{-1} . Agitou-se e aqueceu-se a 75°C em banho-maria. Quando a suspensão atingiu a temperatura desejada, foi adicionado 0,5 g de ditionito de sódio e agitou-se vigorosamente com bastão de vidro por 1 min. O aquecimento continuou por 1 h e na sequência adicionou-se uma segunda porção de ditionito de sódio, mantendo o conjunto sob aquecimento e agitação. Solos com elevado teor de óxidos exigiram cerca de três a quatro tratamentos com ditionito de sódio, espaçados de trinta minutos cada um.

Concluídos os tratamentos, foram adicionados 5 ml da solução de cloreto de sódio saturada, misturou-se bem e centrifugou-se por 10 min a $1.844 \times g$. O cloreto de sódio manteve a argila floculada, facilitando a centrifugação. Transferiu-se a solução para balão volumétrico de 100 ml. Após, os resíduos das amostras foram lavados duas vezes com 25 ml de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, centrifugando e coletando o sobrenadante no balão de 100 ml. Depois das duas lavagens, completou-se o volume com água ultrapura. Os teores de Fe e de Al foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

2.2.6 Determinação dos teores de matéria orgânica (MO)

A obtenção dos teores de MO foi realizada seguindo metodologia da Embrapa (1997) utilizando soluções de dicromato de potássio $0,167 \text{ mol L}^{-1}$ e de ácido sulfúrico concentrado. Para tanto, foi pesado 0,5 g de terra fina seca em estufa (TFSE), triturada e peneirada (100 mesh) e adicionados em erlenmeyer de 250 ml. Em seguida, foram adicionados 10 ml da

solução de dicromato de potássio. As amostras foram aquecidas em chapa elétrica por 5 min até fervura branda, que juntamente com o calor liberado pelo ácido sulfúrico concentrado, fornece energia para a oxidação do carbono orgânico. O excesso de dicromato, após a oxidação, foi titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ até a viragem da cor azul para verde, anotando-se o volume gasto da solução. Para isso, foram acrescentados 80 ml de água deionizada, 2 ml de ácido ortofosfórico concentrado e três gotas do indicador difenilamina. Conduziu-se uma prova em branco durante todo o procedimento.

Os teores de carbono (C) foram obtidos pela equação 5:

$$C \text{ (g/kg)} = (40 - \text{volume gasto da solução}) \times f \times 0,6 \quad (5)$$

sendo $f = 40 / \text{volume sulfato ferroso gasto na prova em branco}$. Levando em conta que na composição média do húmus, o carbono participa com 58% da composição, utilizou-se o fator de multiplicação = 1,724 para estimar o teor de MO. Logo, os teores de MO são calculados pela equação 6:

$$\text{MO (g/kg)} = C \text{ (g/kg)} \times 1,724. \quad (6)$$

2.2.7 Forma de análise dos resultados

Valores de ISP e da porcentagem de P adsorvido foram avaliados por meio do teste de comparação de médias (teste de Tukey) utilizando o software SASM AGRI (CANTERI et al., 2001). Pelo baixo desvio padrão dos resultados, foi possível utilizar Tukey a 1%.

2.3 Resultados e Discussão

De maneira geral, a CMAP de cada solo se comportou de acordo com o esperado, variando principalmente em função de atributos como teor de argila, óxidos de Fe, de Al e MO. Devido à grande variação destes atributos (Tabela 2), a CMAP variou de 61,7 no TC até $5.459,5 \text{ mg kg}^{-1}$ no GM (Tabela 3). O GM tem elevados teores de MO e de Al_{ox} (tabela 2). Considerada como ambivalente, a MO é capaz de exercer duplo papel em relação à adsorção de P no solo, seja desfavorecendo por causa do bloqueio dos sítios de adsorção (PAVINATO; ROSOLEM, 2008; GUPPY et al., 2005), seja favorecendo, em função do seu caráter aniônico, pois os sítios atraem eletrostaticamente cátions como Ca, Fe, e Al e estes induzem a retenção do P (NOVAIS; SMYTH 1999).

A fração mal cristalizada dos hidróxidos de Al é a principal responsável pela adsorção do P por apresentar elevada área superficial e, conseqüentemente, elevado número de sítios ativos (PAULTER; SIMS, 2000), o que influencia a grande adsorção de P no GM. Alguns Latossolos como LV_{wf} ($\text{CMAP} = 4.487,2 \text{ mg kg}^{-1}$) e LA_{wf} ($\text{CMAP} = 2.904,1 \text{ mg kg}^{-1}$)

mostraram elevado potencial de adsorção (Tabela 3). Os demais Latossolos, bem como os Nitossolos, também mostraram afinidade em adsorver P, com valores variando de 305,1 no LVA-2 até 2717,3 mg kg⁻¹ no LV_{ef} e de 978,9 a 2129,2 mg kg⁻¹ no NX e NV_{ef} (Tabela 3).

Tabela 2 - Alguns atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos

Solos	MO	Argila	Fe _{ox}	Al _{ox}	Fe _{DCB}	Al _{DCB}	Mineralogia Qualitativa
			----- g kg ⁻¹ -----				
LVA-1	13	181	0,3	0,4	19,0	3,6	Ct, Gt, Hm
LVA-2	24	221	0,4	0,7	13,2	3,2	Ct, Gt, Hm
LVA-3	14	202	0,5	0,6	20,8	4,7	Ct, Gt, Hm
LV-1	18	201	0,6	0,6	52,5	7,4	Ct, Gb, Gt, Hm
LV-2	14	530	1,2	2,0	85,4	10,9	Ct, Gt, Hm
LV _{ef}	87	684	2,1	2,4	183,1	8,4	Ct, Gb, Hm
LV _{wf}	24	716	2,7	2,0	205,5	25,4	Ct, Gb, Gt, Hm
LA-1	41	222	1,0	0,9	18,7	7,0	Ct
LA-2	23	342	0,6	0,9	41,6	8,4	Ct, Gb, Gt
LA _{wf}	41	470	1,3	2,4	111,8	15,3	Ct, Gb, Gt, Hm
PVA-1	6	60	0,1	0,1	3,4	1,5	Ct
PVA-2	6	100	0,1	0,1	5,2	1,1	Ct, Il
PVA-3	35	247	0,8	0,6	32,1	5,5	Ct, Gt, Hm
PVA-4	15	202	0,7	0,4	8,0	2,0	Ct, Il
PVA-5	33	366	1,5	0,5	44,2	1,6	Ct, Il, VHE
PVA-6	39	246	1,3	0,7	31,5	5,5	Ct, Gt, Hm
PV-1	7	100	0,2	0,2	8,3	1,6	Ct, Il
PV-2	37	427	2,5	0,7	48,8	5,8	Ct, Gt, Hm
RQ	9	80	0,2	0,2	2,8	2,3	Ct
RL	23	142	1,1	0,3	6,4	1,3	Il, VHE
RR	13	101	0,4	0,2	10,7	1,2	Ct, Il
NX	51	345	0,8	1,5	83,7	20,7	Ct, Gb
NV _{ef}	51	658	1,9	2,2	190,3	10,2	Ct, Gb, Hm
GX	57	532	6,5	1,3	21,1	40,2	Ct, Gt, Hm
GM	180	476	1,4	9,4	3,5	20,4	Ct
CX	28	243	0,6	1,1	18,7	6,9	Ct
SX	20	204	1,6	0,5	17,0	1,5	Ct, Il
TC	7	40	0,2	0,1	8,0	0,9	Ct, Il, VHE
MT	47	543	6,9	2,0	106,4	7,6	Ct, Gt, Hm

Ct = Caulinita; Gt = Goethita; Hm = Hematita; Gb = Gibbsita; Il = Ilita e VHE = Vermiculita com hidróxi entre camadas; Fe_{ox} e Al_{ox} = Fe e Al extraídos com oxalato de amônio; Fe_{DCB} e Al_{DCB} = Fe e Al extraídos com ditionito citrato bicarbonato

Tabela 3 - Capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), doses calculadas e adicionadas no Índice de sorção de P para os diferentes grupos de solo

Solo	CMAP	Solução de P (1 d) ⁽¹⁾	Solução de P (90 d) ⁽²⁾	Dose calculada ⁽³⁾	Dose adicionada ⁽⁴⁾	Grupos
	mg kg ⁻¹	-----		mg L ⁻¹ -----		mg kg ⁻¹
GM	5459,56	545,96	1637,87	5404,96	3000	> 2000
LV _{wf}	4487,29	448,73	1346,19	4442,42	3000	> 2000
LA _{wf}	2909,17	290,92	872,75	2880,08	3000	>2000
LV _{ef}	2717,33	271,73	815,20	2690,16	3000	>2000
NV _{ef}	2129,22	212,92	638,77	2107,93	1500	1000 - 2000
MT	1462,28	146,23	438,68	1447,66	1500	1000 - 2000
LV-2	1757,73	175,77	527,32	1740,15	1500	1000 - 2000
LA-2	1354,01	135,40	406,20	1340,47	1500	1000 - 2000
GX	1042,57	104,26	312,77	1032,14	1000	500 - 1000
NX	978,90	97,89	293,67	969,11	1000	500 - 1000
LA-1	922,36	92,24	276,71	913,14	1000	500 - 1000
CX	892,81	89,28	267,84	883,88	1000	500 - 1000
PV-2	576,62	57,66	172,99	570,85	1000	500 - 1000
LV-1	565,99	56,60	169,80	560,33	1000	500 - 1000
LVA-3	538,97	53,90	161,69	533,58	1000	500 - 1000
PVA-6	460,49	46,05	138,15	455,89	500	200 - 500
LVA-1	425,61	42,56	127,68	421,35	500	200 - 500
PVA-3	303,03	30,30	90,91	300,00	500	200 - 500
PVA-5	310,93	31,09	93,28	307,82	500	200 - 500
LVA-2	305,14	30,51	91,54	302,09	500	200 - 500
SX	285,43	28,54	85,63	282,57	500	200 - 500
PVA-4	213,57	21,36	64,07	211,43	200	< 200
RQ	213,55	21,35	64,06	211,41	200	< 200
RL	180,86	18,09	54,26	179,05	200	< 200
PVA-1	181,62	18,16	54,49	179,80	200	< 200
PV-1	140,19	14,02	42,06	138,79	200	< 200
PVA-2	121,83	12,18	36,55	120,61	200	< 200
RR	103,31	10,33	30,99	102,27	200	< 200
TC	61,70	6,17	18,51	61,08	200	< 200

(1) Teor de P na solução necessário para adsorção máxima em 1 d (mg L⁻¹); (2) Teor de P na solução necessário para adsorção máxima em 90 d (mg L⁻¹); (3) Dose calculada para manter 70% do P em solução; (4) Dose adicionada para cada grupo de solo

Os Latossolos e Nitossolos apresentaram altos teores de Fe_{DCB} (13,6 no LVA-2 a 208,2 g kg⁻¹ no LV_{wf}) e Al_{DCB} (3,8 no LVA-2 a 27,4 g kg⁻¹ no LV_{wf}). Elevados valores de CMAP são encontrados nesses solos devido ao intenso processo de dessilicatização. Por serem solos bem drenados e situados em regiões tropicais úmidas, eles apresentam acúmulo de óxidos e predominância de minerais silicatados 1:1, nos quais o P é preferencialmente adsorvido (MESQUITA FILHO; TORRENT, 1993). Pinto et al. (2013) avaliaram a capacidade de

adsorção em Latossolos do Cerrado brasileiro e encontraram valores de CMAP variando de 283 a 2635 mg kg⁻¹. Nos demais solos, o Fe_{DCB} variou de 3,5 no PVA-1 a 51,3 mg kg⁻¹ no PV-2 e o Al_{DCB} de 1,2 no PVA-2 a 41,6 no GX.

Os teores de Fe_{ox} variaram de 0,1 no PVA-1 e PVA-2 a 6,5 g kg⁻¹ no GX. Em relação aos teores de Al_{ox}, a variação foi de 0,1 no PVA-1, PVA-2 e TC a 9,4 g kg⁻¹ no GM, o que evidenciou a estreita correlação entre esses teores e o grau de intemperização dos solos. Os Argissolos e os Neossolos apresentaram CMAPs variando de 121,8 no PVA-2 a 576,6 mg kg⁻¹ no PV-2 e de 103,3 no RR a 213,5 mg kg⁻¹ no RQ (tabela 3), respectivamente. Guardini et al. (2012) estudaram a saturação de P em Argissolo Vermelho após aplicação de dejetos de suínos e encontraram CMAPs variando entre 367 a 426 mg kg⁻¹. Esses valores mostram sua baixa capacidade de adsorção, representada principalmente pelos baixos teores dos óxidos cristalinos e não cristalinos (Tabela 2). Em nosso estudo, TC e SX também não foram eficientes na adsorção de P, por se tratarem de solos mais arenosos e de textura média, apresentando baixa concentração de óxidos. Os solos CX e MT obtiveram valores de CMAP intermediários.

As doses utilizadas na determinação do ISP foram calculadas usando como parâmetro os valores da CMAP (FREESE et al., 1992; FREESE et al., 1995) e distribuídas em cada grupo de solo. Os grupos foram divididos como grupo I (GM, LV_{wf}, LA_{wf} e LV_{ef}), grupo II (NV_{ef}, MT, LV-2 e LA-2), grupo III (GX, NX, LA-1, CX, PV-2, LV-1 e LVA-3), grupo IV (PVA-6, LVA-1, PVA-3, PVA-5, LVA-2 e SX) e grupo V (PVA-4, RQ, RL, PVA-1, PV-1, PVA-2, RR e TC), como mostra a tabela 3.

GM e LV_{wf} pertencem ao grupo das maiores doses adicionadas. No entanto, a dose adicionada para esses solos (3.000 mg L⁻¹) foi menor que as doses calculadas (5.404,96 e 4.442,42 mg L⁻¹). Isso porque a dose 3.000 mg L⁻¹ representou uma concentração bastante elevada, e utilizando esta dose foi possível enquadrar quatro solos em um mesmo grupo. Esse fato não trouxe problemas visto que a dose aplicada foi suficiente para manter 50% do P adicionado em solução no final do período de contato. Da mesma forma, NV_{ef}, GX, PVA-4 e RQ tiveram a dose calculada levemente maior do que a adicionada, mas nenhum deles apresentou teores de P em solução tendendo a zero.

Cerca de 30 a 45% do P foi adsorvido no primeiro dia de contato nos solos após adição de 200 mg L⁻¹ (Figura 1). Nos solos com adição intermediária de P, a adsorção no primeiro dia representou de 20 a 30% do total. Já nos grupos I (CMAP > 2000) e II (CMAP entre 1000 e 2000), a adsorção no primeiro dia correspondeu de 30 a 50% da quantidade adsorvida aos 84 d. Isto aconteceu devido à cinética de adsorção do P que ocorre de maneira rápida em um

primeiro momento, seguida por uma reação mais lenta, pela difusão do P ao interior de estruturas adsorventes, caracterizando uma adsorção específica (BARROW; SHAW, 1975; TORRENT et al., 1994; ALLEONI et al., 2009).

A porcentagem média de P adsorvida no final do período de contato variou de 23% até 49% do P adicionado inicialmente (Figura 1). Nos solos dos Grupos I e II, com adição de 1.500 e 3.000 mg L⁻¹ de P aos 84 d de contato, o decréscimo das doses adicionadas foi em média 50%. Já para os Grupos III, IV e V, com adições de 1000, 500 e 200 mg L⁻¹ de P, o decréscimo médio foi de 37, 31 e 23%, respectivamente (anexo A, tabela A1). Freese et al. (1992) e Freese et al. (1995) sugerem que as doses adicionadas devem sofrer decréscimo médio em torno de 30% no final do período de contato. Nosso propósito foi adicionar doses proporcionais à capacidade de adsorção de P dos solos, fazendo com que as concentrações fossem suficientes para manter uma força iônica constante que favorecesse a adsorção a longo prazo.

Em todos os solos, o ISP_{84d} representou, em média, quatro vezes o ISP_{1d}, sendo de 2,2 a 8,9 vezes maior (anexo A, tabela A2). O ISP_{84d} variou de forma crescente em função das doses aplicadas, mostrando que os solos foram corretamente distribuídos dentro dos grupos. Os valores de ISP variaram de maneira similar à CMAP, visto que foram influenciados pelos mesmos atributos no solo. Nos Latossolos, o ISP_{84d} foi de 480 no LVA-2 a 4975,8 mg kg⁻¹ no LV_{wf}. Juntamente com os Latossolos, os Gleissolos (2736,6 no GX e 5691,1 mg kg⁻¹ no GM), os Nitossolos (1894,4 no NX e 2860 mg kg⁻¹ no NV_{ef}), o MT (2675,8 mg kg⁻¹) e o CX (1153,1 mg kg⁻¹) apresentaram os maiores valores de ISP_{84d} (anexo A, tabela A2).

Os Argissolos e os Neossolos apresentaram baixos valores de ISP_{84d}. Nos Argissolos, a variação foi de 169,7 no PVA-1 a 964 mg kg⁻¹ no PV-2, enquanto nos Neossolos foi de 201,9 no RL a 328,6 mg kg⁻¹ no RQ. Da mesma forma, o TC (168,22 mg kg⁻¹) e o SX (466,1 mg kg⁻¹) mostraram baixos valores de ISP_{84d}. A baixa capacidade de adsorção nesses solos, assim como visto para a CMAP, foi influenciada, principalmente, pela textura arenosa e pelos baixos teores de óxidos e de MO (NOVAIS et al., 2007).

Durante as avaliações, o ISP (Figura 2) nem sempre sofreu aumento significativo. Nos solos RR, PVA-1, PVA-2 os valores de ISP apresentaram diferença somente após os 42 d de contato ($p < 0,01$).

Figura 1 - Porcentagem de P adsorvido nas doses de 200 (CMAP <200), 500 (CMAP 200–500), 1000 (CMAP 500–1000), 1500 (CMAP 1000–2000) e 3000 mg L⁻¹ (CMAP >2000) em função do tempo de contato (Tukey, $p < 0,01$). As barras representam o desvio padrão da média

Diferentemente de todos os outros solos, o GM, LV_{wf} , LV_{ef} , e PVA-6, não mostraram diferença nas avaliações entre os 42 e 84 d, caracterizando uma adsorção máxima. Novais; Smyth (1999), Alleoni et al. (2009) citam que uma das atribuições relacionadas com o modelo de adsorção de Langmuir é que esta ocorre em sítios específicos e acontece em uma única camada, tornando-se máxima quando cobre a superfície adsorvente, expressando um número finito de sítios de ligação. A partir disso, os 84 d de contato utilizados podem não ter sido suficientes para se chegar à adsorção máxima, visto que a maioria dos solos parecem continuar retendo P com o aumento do tempo de reação. Indiati e Diana (2005) avaliaram a retenção de P até 180 dias de reação e constataram que em média, 92% do P foi adsorvido aos 90 d de contato; porém a adsorção continuou ao longo de todo o experimento, mesmo que a uma taxa mínima (cerca de 2,5%) em alguns solos nos últimos dias de reação. Maguire et al. (2000), utilizando 252 d de reação, também observaram a adsorção de P de forma contínua. Contudo, nos últimos 60 d, ela representou apenas 3,5% do teor total adsorvido, sugerindo que mesmo num longo prazo, a adsorção continua acontecendo, sendo difícil expressar em testes laboratoriais o que de fato acontece em condições de campo.

De maneira geral, os valores de ISP, no final do período de reação, foram maiores que os valores estimados pela CMAP devido ao maior tempo de contato no ISP. Isso mostra que o tempo de reação do P no solo interfere na adsorção, sendo este um parâmetro importante no manejo do P, seja ele usado como indicador de riscos ambientais, seja como P disponível para as plantas cultivadas.

Figura 2 - Índice de sorção de P (ISP) nas doses de 200 (grupo V), 500 (grupo IV), 1000 (grupo III), 1500 (grupo II) e 3000 mg L^{-1} (grupo I) em função do tempo de contato (Tukey, $p < 0,01$). As barras representam o desvio-padrão da média

2.4 Conclusões

1. O ISP se comportou de maneira similar à CMAP.
2. Os maiores valores de ISP foram encontrados nos solos com elevados teores de argila, MO e óxidos de Fe e de Al cristalinos e mal cristalizados.
3. De forma geral, o ISP foi maior no final do período de contato, realçando a influência do tempo na adsorção do P.
4. O ISP pode ser indicado para estudos de adsorção em solos tropicais altamente intemperizados a longo prazo por ser de fácil determinação.

Referências

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R. Química dos solos altamente intemperizados. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v. 2, p. 381-447, 2009.

ALLEN, B.L.; MALLARINO, A.P.; KLATT, J.G.; BAKER, J.L.; CAMARA, M. Soil and surface runoff phosphorus relationships for five typical USA Midwest soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 35, p. 599–610, 2006.

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

AMARAWANSHA, E.A.G.S.; INDRARATNE, S.P. Degree of phosphorous saturation in intensively cultivated soils in Sri Lanka. **Tropical Agricultural Research**, Peradeniya, v. 22, p. 113-119, 2010.

BACHE, B.W.; WILLIAMS, E.G. A phosphate sorption index for soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 22, p. 289-301, 1971.

BARROW, N.J.; SHAW, T.C. The slow reactions between soil and anions: Effect of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 119, p. 167-177, 1975.

BÖRLING, K. **Phosphorus sorption, accumulation and leaching**. 2003. 39 p. Thesis (Doctoral in Soil Science) - Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, 2003.

BÖRLING, K.; OTABBONG, E.; BARBERIS, E. Phosphorus sorption in relation to soil properties in some cultivated Swedish soils. **Nutrient Cycling in Agroecosystem**, Amsterdam, v. 59, p. 39–46, 2001.

BRAGA, J.M.; DEFELIPO, B.V. Determinação estectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 21, p. 73-85, 1974.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: IAC, 1986. 94 p. (IAC. Boletim Técnico, 106).

CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Determinação da alumínio, cálcio e magnésio trocáveis em extrato de cloreto de potássio. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001. cap. 9, p. 173-180.

GUARDINI, R.; COMIN, J.J.; RHEINHEIMER, D.S.; GATIBONI, L.C.; TIECHER, T.; SCHMITT, D.E.; BENDER, M.A.; BELLI FILHO, P.; OLIVEIRA, P.A.V.; BRUNETTO, G. Phosphorus accumulation and pollution potential in a Hapludult fertilized with pig manure. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 36, p. 1333–1342, 2012.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1997. 212 p.

FREESE, D.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Comparison of different models for phosphate sorption as a function of the iron and aluminium oxides of soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 43, p. 729-738, 1992.

FREESE, D.; VAN RIEMSDIJK, W.H.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. Modelling phosphate-sorption kinetics in acid soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 46, p. 239–245, 1995.

GUPPY, C.N.; MENZIES, N.W.; MOODY, P.W.; BLAMEY, F.P.C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 43, p. 189-202, 2005.

IGE, D.V.; AKINREMI, O.O.; FLATEN, D.N.; AJIBOYE, B.; KASHEM, M.A. Phosphorus sorption capacity of alkaline Manitoba soils and its relationship to soil properties. **Canadian Journal of Soil Science**, Ontario, v. 85, p. 417–426, 2005.

INDIATI, R.; DIANA, G. Evaluating phosphorus sorption capacity of acidic soils by short-term and long-term equilibration procedures. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35, p. 2269–2282, 2005.

MAGUIRE, R.O.; FOY, R.H.; BAILEY, J.S.; SIMS, J.T. Estimation of the phosphorus sorption capacity of acidic soils in Ireland. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 52, p. 479–487, 2001.

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

MOZAFFARI, P.M.; SIMS, J.T. Phosphorus availability and sorption in an Atlantic Coastal Plain watershed dominated by intensive, animal-based agriculture. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 157, p. 97-107, 1994.

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

NOVAIS, R.F.; SMYTH T.J.; NUNES F.N. Fósforo: isotermas de adsorção In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F. de; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. **Fertilidade do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap. 8, p. 472-537.

OLSEN, E.R.; WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 21, p. 144-149, 1957.

PAULTER, M.C.; SIMS, J.T. Relationships between soil test phosphorus, soluble phosphorus, and phosphorus saturation in Delaware soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, p. 765-773, 2000.

PAVINATO, P.S.; ROSOLEM, C.A. Effects of organic compounds produced by plants on soil nutrient availability. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 911-920, 2008.

PIERZYNSKI, G.M.; McDOWELL, R.W.; SIMS, J.T. Chemistry, cycling, and potential movement of inorganic phosphorus in soils. In: SIMS, J.T.; SHARPLEY, A.N.;

PIERZYNSKI, G.M.; WESTERMANN, D.T.; CABRERA, M.L.; POWELL, J.M.; DANIEL, T.C. **Phosphorus, agriculture and the environment**. Madison: American Society of Agronomy, 2005. p. 53-86.

PINTO, F.A.; SOUZA, E.D.; PAULINO, H.B.; CURI, N.; CARNEIRO, M.A.C. P-sorption and desorption in Savanna Brazilian soils as a support for phosphorus fertilizer management. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 37, p. 521-530, 2013.

QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van. Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA H. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001. p. 181-188.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; SILVA, N.M. da. Extraction of phosphorus, potassium, calcium, and magnesium from soils by an ion-exchange resin procedure. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 17, n. 5, p. 547-566, 1986.

SCHOUMANS, O.F. Determination of the degree of phosphorus saturation in non calcareous soils. In: KOVAR J.L.; PIERZYNSKI G.M. (Ed.). **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals and waters**. Blacksburg; Virginia Tech University, 2009. p. 29-33. 2009. (Southern Cooperative Series Bulletin, 408).

SHARPLEY, A.N.; SMITH, S.J.; STEWART, B.A.; MATHERS, A.C. Forms of phosphorus in soils receiving cattle feedlot waste. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 13, p. 211-215, 1984

SIMARD, R.R.; CLUIS, D.; GANGBAZO, G.; PESANT, A. Phosphorus sorption and desorption indices for soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 25, p. 1483-1494, 1994.

SIMS, J.T. A phosphorus sorption index. In: KOVAR, J.L.; PIERZYNSKI, G.M. (Ed.). **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters**. Raleigh: North Carolina State University, 2009. p. 20-22.

SIMS, J.T.; SIMARD, R.R.; JOERN, B.C. Phosphorus loss in agricultural drainage: Historical perspective and current research. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, p. 277-293, 1998.

SOARES, M.R. **Coefficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agronomia "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SOARES, M.R.; ALLEONI, L.R.F. Contribution of soil organic carbon to the ion exchange capacity of tropical soils. **Journal of Sustainable Agriculture**, New York, v. 32, p. 439-462, 2008

SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C. Adsorção e modelos. In: RIBEIRO, M.R.; NASCIMENTO, C.W.A.; CANTALICE, J.R.B.; RIBEIRO FILHO, M.R. **Tópicos em ciência do solo**. 6. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 2009. p. 71-201.

SPARKS, D.L. Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. In: _____. (Ed.). **Soil physical chemistry**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1999. p. 135-191.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 345 p.

TIESSSEN, H. Phosphorus dynamics in tropical soils. In: SIMS, J.T.; SHARPLEY, A.N. (Ed.). **Phosphorus, agriculture and the environment**. Madison: American Society of Agronomy, 2005. p. 253-262.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. Phosphate sorption by natural hematites. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 45, p. 45-51, 1994.

TOWNSEND, A.R.; PORDER, S. Agricultural legacies, food production and its environmental consequences. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington, v. 109, p. 5917-5918, 2012.

VAN DER ZEE, S.E.A.T.M.; VAN RIEMSDIJK W.H. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 17, p. 35-41, 1988.

XUE, Q.; LU, L.; ZHOU, Y.; QI, L.; DAI, P.; LIU, X.; SUN, C.; LIN, X. Deriving sorption indices for the prediction of potential phosphorus loss from calcareous soils. **Environmental Science and Pollution Research**, New York, v. 21, p. 1564-1571, 2014.

3 FATOR DE ESCALA E GRAU DE SATURAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS TROPICAIS

Resumo

O Grau de Saturação de Fósforo (GSP) é um indicador do potencial de risco de perdas de P a partir de fontes não pontuais, como os solos, por meio do escoamento superficial e lixiviação. O fator de escala (α) é utilizado para se estimar a capacidade de adsorção dos solos, sendo utilizado como fator de correção no cálculo do GSP. Em regiões de clima temperado, o valor de $\alpha = 0,5$ é largamente utilizado. No entanto, o uso de um mesmo valor de α pode não estimar a capacidade de adsorção de maneira correta, o que traz a necessidade de obter um α em condições experimentais para determinados conjuntos ou tipos de solos. Neste trabalho, objetivou-se calcular os parâmetros fator de escala α , capacidade de sorção de P (CSP) e o GSP para solos tropicais altamente intemperizados com diferentes atributos químicos, físicos e mineralógicos. O fator de escala α e o GSP foram calculados em diversos períodos de contato (1, 3, 7, 21, 42 e 84 d), e o período maior foi utilizado por representar a capacidade de adsorção dos solos num maior prazo. Os valores de α aumentaram e os de GSP diminuíram em função do período de contato devido à maior interação do P com o solo ao longo do tempo. Dos dez Latossolos estudados, seis apresentaram valor de $\alpha > 1$, o que indica que os óxidos mal cristalizados de Fe e de Al não representam de forma efetiva os principais agentes relacionados a adsorção. Nos demais solos, o valores de α foram menores que um. Os menores valores de GSP foram encontrados nos solos com alta capacidade de adsorção de P, ao passo que os maiores valores de GSP foram nos solos com menor capacidade de adsorção. O maior GSP (31%) foi do Neossolo Litólico (RL). Valores críticos de GSP são determinados para enquadrar quais solos tem potencial de perda. Nesse trabalho foi considerado o valor limite de 23%. Concluiu-se que os teores mal cristalizados dos óxidos não foram adequados para se obter o fator de escala α para maioria dos Latossolos e que apenas o RL ultrapassou o limite crítico de 23%, mostrando-se assim o mais suscetível a perdas de P.

Palavras-chave: Perda de P; Fator de escala α ; Grau de saturação de P; Capacidade de sorção de P

Abstract

The Degree of Phosphorus Saturation (DPS) is an indicator of the potential risk of P loss from non-point sources, such as the soil, through runoff and leaching. The scaling factor (α) estimates the adsorption capacity of the soil and is used as a correction factor in the calculation of the DPS. In soils from temperate regions, the value of $\alpha = 0.5$ is widely used. However, using the same value of α can not estimate the adsorption capacity correctly, which brings the need to obtain a correction factor α for either groups or types of soils under experimental conditions. In this study, the objective was to calculate the scaling factor α , P sorption capacity (PSC) and the DPS for highly weathered tropical soils with different chemical, physical and mineralogical attributes. The scale factor α and the DPS were calculated at various contact periods (1, 3, 7, 21, 42 and 84 d), the highest one being used to represent the adsorption capacity of the soils in a longer term. The values of α increased with increasing contact period while DPS decreased because of the greater interaction with soil P over time. Out of ten Oxisols studied, six of them had α lower than 1. Values of $\alpha > 1$ indicate that the poorly crystalline oxides do not represent effectively the main agents related to adsorption. In other soils, the values of α were less than one. Smaller values of DPS were obtained in soils with high P adsorption capacity whereas the highest values of DPS were in

soils with lower adsorption capacity. The largest DPS (31%) was assigned to the Typic Udorthent (RL). The threshold value of 23% was assigned in our study. The contents of poorly crystalline oxides were not suitable for the scale factor α for most Oxisols, and only the RL exceeded the critical threshold of 23%, so being more susceptible to P losses.

Keywords: Loss of P; Scaling factor α ; Degree of P saturation; Sorption capacity of P

3.1 Introdução

O Grau de Saturação de Fósforo (GSP) é um indicador do potencial de risco de perdas de P a partir de fontes não pontuais, como os solos, por meio do escoamento superficial e lixiviação, e tem sido utilizado em vários países como Holanda (VAN DER ZEE; VAN RIEMSDIJK, 1988), Alemanha (FREESE et al., 1992; FREESE et al. 1995), Bélgica (LOOKMAN et al., 1995; LOOKMAN et al., 1996), Irlanda (MAGUIRE et al., 2001), Estados Unidos (PAULTER; SIMS, 2000; NAIR et al., 2004), Canadá (IGE et al., 2005), entre outros. O GSP é utilizado levando-se em conta que os solos possuem um nível de saturação crítica que quando atingido oferece riscos de contaminação (PAULTER; SIMS, 2000). Para isso, o cálculo leva em consideração o teor de P já retido no solo (P_{ox}) em relação a sua capacidade máxima de retenção, e correlaciona-se positivamente com o teor de P dissolvido em escoamento superficial e em soluções lixiviadas (LIU et al., 2012; WANG et al., 2010).

A capacidade de sorção de P (CSP) é calculada pela soma do Índice de sorção de P (ISP) com o teor P extraído com oxalato de amônio (P_{ox}). Esse procedimento é geralmente substituído pela utilização de um índice de saturação ou também denominado fator de escala α . Este fator é calculado pela relação molar entre a CSP (mmol kg^{-1}) e a soma dos teores de Fe e Al extraídos com oxalato de amônio (Fe_{ox} e Al_{ox} , em mmol kg^{-1}) e é utilizado como fator de correção no cálculo do GSP (MAGUIRE et al., 2001). Em solos de regiões de clima temperado, o valor de $\alpha = 0,5$ tem se mostrado eficiente e é largamente utilizado (SCHOUMANS, 2009). No entanto, o uso de um mesmo valor de α implica que todos os solos teriam uma relação molar similar ($CSP / Fe_{ox} + Al_{ox}$). Claramente, isso não acontece para todos os solos, o que traz a necessidade de obter um α para determinados conjuntos ou tipos de solos em condições experimentais (BEAUCHEMIN; SIMARD, 1999).

No Brasil, são escassas as pesquisas relacionadas ao GSP, e não há registros de valores de α para diferentes tipos de solos e seu uso como indicador de riscos ambientais. Sendo assim, a obtenção do GSP em solos tropicais úmidos pode viabilizar sua utilização como ferramenta de análise de riscos de modo a aperfeiçoar o uso do P na agricultura. A partir do

proposto, objetivou-se calcular os parâmetros: (i) fator de escala α , (ii) CSP e (iii) GSP para solos tropicais altamente intemperizados com diferentes atributos químicos, físicos e mineralógicos.

3.2 Material e Métodos

Foram utilizadas amostras descritas em detalhe por Soares (2004) e Soares; Alleoni (2008). As amostras foram coletadas em fragmentos de matas, matas nativas e ciliares e reflorestamentos antigos que não receberam fontes fosfatadas. As classes de solos utilizadas foram: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho (LV), Latossolo Amarelo (LA), Latossolo Vermelho Eutroférico (LV_{ef}), Latossolo Vermelho Acriférico (LV_{wf}), Latossolo Amarelo Acriférico (LA_{wf}), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Argissolo Vermelho (PV), Neossolo Quartzarênico (RQ), Neossolos Litólico (RL), Neossolo Regolítico (RR), Nitossolo Háplico (NX), Nitossolo Vermelho Eutroférico (NV_{ef}), Gleissolo Háplico (GX), Gleissolo Melânico (GM), Cambissolo Háplico (CX), Planossolo Háplico (SX), Luvisolo Crômico (TC) e Chernossolo Argilúvico (MT), totalizando 29 amostras (EMBRAPA, 1999), cujos principais atributos constam da Tabela 1. As amostras foram coletadas na camada superficial (0-0,2m) utilizando um trado de material inoxidável de forma a evitar contaminações. O material foi espalhado e seco em casa de vegetação. Após a secagem, os solos foram peneirados (2 mm) e acondicionados para posteriores análises.

3.2.1 Índice de Sorção de P (ISP)

O ISP foi calculado a partir da adição de uma única quantidade de P (BACHE; WILLIAMS, 1971). Para isso, 2,5 g de terra fina seca ao ar peneirados a 2 mm foram adicionados a 25 ml de solução contendo $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} como eletrólito de suporte e doses de P (KH_2PO_4) que foram calculadas a partir da CMAP dos solos, como visto no capítulo 1. Desta forma, as amostras foram divididas em cinco grupos e os solos de cada grupo receberam uma concentração de P ideal.

Os grupos foram divididos como:

- Grupo I – Capacidade de adsorção muito alta ($CMAP > 2000 \text{ mg kg}^{-1}$);
- Grupo II – Capacidade de adsorção alta ($CMAP$ entre 1000 - 2000 mg kg^{-1});
- Grupo III – Capacidade de adsorção média ($CMAP$ entre 500 - 1000 mg kg^{-1});
- Grupo IV – Capacidade de adsorção baixa ($CMAP$ entre 200 - 500 mg kg^{-1});
- Grupo V – Capacidade de adsorção muito baixa ($CMAP < 200 \text{ mg kg}^{-1}$).

Tabela 1 - Atributos químicos dos solos (SOARES, 2004)

Solos	pH		P _{M1}	P _r	K	Ca	Mg	Al	H+Al
	H ₂ O	CaCl ₂ 0,01M							
mg kg ⁻¹									
LVA-1	4,5	4,0	5,7	2,0	0,5	1,3	0,7	9,8	14,4
LVA-2	4,2	3,9	11,5	3,9	0,6	1,8	1,0	12,0	26,4
LVA-3	4,3	4,0	6,3	2,1	0,6	1,5	0,6	8,6	17,9
LV-1	6,4	5,6	12,5	3,0	1,5	16,1	9,6	1,2	9,7
LV-2	4,6	4,2	5,9	5,8	1,8	9,3	6,4	13,1	41,8
LV _{ef}	7,3	7,2	19,0	49,2	5,2	28,8	25,2	1,2	3,0
LV _{wf}	4,7	4,8	3,7	13,3	2,9	10,1	4,9	5,9	40,6
LA-1	4,8	4,6	13,6	7,6	1,7	11,8	6,5	3,4	24,2
LA-2	4,4	4,0	4,5	2,0	1,1	1,7	1,0	6,7	19,7
LA _{wf}	4,7	4,4	5,3	3,3	1,1	5,0	3,9	6,9	37,9
PVA-1	5,3	5,2	6,1	1,8	0,3	2,6	0,9	1,1	3,2
PVA-2	5,4	5,1	19,8	3,3	1,0	4,7	2,1	0,9	4,8
PVA-3	5,4	5,6	47,3	22,8	2,8	32,7	8,3	0,8	15,5
PVA-4	5,1	5,2	9,7	3,2	1,0	14,5	5,2	1,0	10,6
PVA-5	5,6	6,0	32,3	22,5	3,6	50,3	14,0	0,8	14,2
PVA-6	6,1	5,7	9,2	7,5	3,8	27,1	11,8	0,8	13,2
PV-1	5,3	4,5	6,6	1,6	1,2	3,4	1,9	3,0	6,7
PV-2	5,7	5,4	6,3	8,1	1,2	38,1	14,2	1,0	18,7
RQ	4,4	4,0	6,2	1,1	0,4	2,2	0,9	4,2	9,2
RL	5,9	5,0	22,5	6,7	1,0	22,9	8,1	1,0	10,6
RR	6,2	5,7	12,2	4,0	1,1	13,1	4,4	0,7	7,4
NX	6,1	5,4	5,1	9,4	1,6	45,9	18,2	1,3	22,2
NV _{ef}	5,5	5,5	6,0	10,3	4,5	41,0	14,3	1,3	36,4
GX	4,7	4,2	35,3	34,0	2,2	28,2	11,9	10,1	42,7
GM	4,9	4,0	27,9	14,8	1,2	5,1	3,1	41,0	124,2
CX	4,3	3,9	7,1	4,6	1,2	3,3	2,0	16,2	28,3
SX	5,6	5,0	8,7	3,0	1,3	13,4	7,8	1,5	12,1
TC	5,8	4,7	8,7	1,6	1,1	3,5	1,4	1,3	5,7
MT	5,8	5,7	12,3	19,2	2,4	82,1	20,1	1,1	33,3

P_r , K, Ca e Mg extraídos pela resina trocadora de íons (van RAIJ et al., 1986); P_{M1} extraído por Mehlich 1 (HCl 0,05 M + H₂SO₄ 0,0125 M) (Embrapa 1997); Al³⁺ trocável extraído com KCl 1 mol L⁻¹ (CANTARELLA et al, 2001); H+Al em solução tamponada a pH 7 de acetato de cálcio 1 mol L⁻¹ (QUAGGIO; VAN RAIJ, 2001)

O período máximo de contato das amostras foi de 84 d (12 semanas). Durante esse período, as concentrações de P em solução foram avaliadas com 1, 3, 7, 21, 42 e 84 d. As amostras foram analisadas em triplicatas utilizando bateladas para cada período de reação. Estas foram agitadas diariamente por 2 h após agitação das primeiras 24 h, com o uso um agitador horizontal a 150 osc min⁻¹. Cada lote de amostras permaneceu por um determinado

período de contato, e a concentração de P foi determinada no final de cada período. Após agitação, foram centrifugadas a $1844 \times g$ por 15 min, e uma alíquota do extrato foi retirada para determinação do teor de P por colorimetria (BRAGA; DEFELIPO, 1974). O P adsorvido foi determinado como a diferença entre o P adicionado e o P que permaneceu em solução, e o ISP calculado utilizando a equação 1:

$$\text{ISP (mg kg}^{-1}\text{)} = X/(\log C) \quad (1)$$

sendo: $X = \text{P adsorvido (mg kg}^{-1}\text{)} = (P_i - P_f) \times (0.025 \text{ L}) / (0.0025 \text{ kg solo})$; $C = \text{Concentração de P em equilíbrio (mg L}^{-1}\text{)}$; $P_i = \text{Concentração inicial de P (mg L}^{-1}\text{)}$ e $P_f = \text{Concentração final de P na solução em equilíbrio (mg L}^{-1}\text{)}$.

3.2.2 Determinação dos teores de P, Fe e Al por solução ácida de oxalato de amônio

Os teores de P, Fe e Al mal cristalizados foram extraídos utilizando solução de ácido oxálico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 3 (SCHOUmans, 2009). A solução de oxalato de amônio foi preparada na ausência de luz evitando a redução fotoquímica do Fe^{3+} para Fe^{2+} , e 25 ml foram adicionados a 1,25 g de terra fina seca em estufa (2 mm) em tubos de centrífuga devidamente protegidos da luz (falcon 50 ml). A suspensão foi equilibrada por 2 h no escuro com agitação continua utilizando um agitador horizontal a 180 osc min^{-1} . Após, o extrato foi centrifugado a $1.844 \times g$ por 15 min. Na sequência, foram pipetados 5 ml do extrato e adicionados em tubos de polietileno de 50 ml. Da mesma forma, foram adicionados 20 ml de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para conservação do extrato. Os teores de P, Fe e Al foram determinados por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

3.2.3 Determinação dos teores de Al e Fe cristalinos (Fe_{DCB} e Al_{DCB})

Para determinação dos teores de Fe e Al cristalinos, foi utilizado o método descrito por Camargo et al. (1986). Para isso, pesou-se 0,5 g TFSA em tubos falcon (50 ml) e foram adicionados 2,5 ml de H_2O_2 a 30%. As amostras foram mantidas em banho-maria a 40°C por 24 h. Esta etapa teve por objetivo a eliminação da matéria orgânica, que tem forte interação com os óxidos de Fe e de Al. Após as 24 h, foram adicionados 20 ml de citrato de sódio $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,5 ml de NaHCO_3 1 mol L^{-1} . Agitou-se e aqueceu-se a 75°C em banho-maria. Quando a suspensão atingiu a temperatura desejada, foi adicionado 0,5 g de ditionito de sódio e agitou-se vigorosamente com bastão de vidro por 1 min. O aquecimento continuou por 1 h e na sequência adicionou-se uma segunda porção de ditionito de sódio, mantendo o conjunto

sob aquecimento e agitação. Solos com elevado teor de óxidos exigiram cerca de três a quatro tratamentos com ditionito de sódio, espaçados de trinta minutos cada um.

Concluídos os tratamentos, foram adicionados 5 ml da solução saturada de cloreto de sódio, misturou-se bem e centrifugou-se por 10 min a $1.844 \times g$. O cloreto de sódio manteve a argila floculada, facilitando a centrifugação. Transferiu-se a solução para balão volumétrico de 100 ml. Após, os resíduos das amostras foram lavados duas vezes com 25 ml de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, centrifugando e coletando o sobrenadante no balão de 100 ml. Depois das duas lavagens, completou-se o volume com água ultrapura. Os teores de Fe e de Al foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

3.2.4 Determinação dos teores de matéria orgânica (MO)

A determinação da matéria orgânica foi realizada seguindo metodologia da Embrapa (1997) utilizando dicromato de potássio $0,167 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido sulfúrico concentrado. Para a determinação, foi pesado 0,5 g de terra fina seca em estufa (TFSE), triturada, peneirada (100 mesh) e adicionados em Erlenmeyer de 250 ml. Em seguida, foram adicionados 10 ml da solução de dicromato de potássio. As amostras foram aquecidas em chapa elétrica por 5 min até fervura branda, que juntamente com o calor liberado pelo ácido sulfúrico concentrado, fornece energia para a oxidação do carbono orgânico. O excesso de dicromato, após a oxidação, foi titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ até a viragem da cor azul para verde, anotando-se o volume gasto da solução. Para isso, foram acrescentados às amostras 80 ml de água deionizada, 2 ml de ácido ortofosfórico concentrado e 3 gotas do indicador difenilamina. Conduziu-se uma prova em branco durante todo o procedimento. Os teores de carbono (C) foram obtidos pela equação 2:

$$C \text{ (g/kg)} = (40 - \text{volume gasto da solução}) \times f \times 0,6 \quad (2)$$

sendo $f = 40 / \text{volume sulfato ferroso gasto na prova em branco}$. Levando em conta que na composição média do húmus, o carbono participa com 58% da composição, para estimar o teor de MO, utilizou-se o fator de multiplicação = 1,724. Logo, os teores de MO foram calculados pela equação 3:

$$MO \text{ (g/kg)} = C \text{ (g/kg)} \times 1,724 \quad (3)$$

1. Cálculo do Fator de escala (α) e do Grau de Saturação de Fósforo (GSP)

O fator de escala α foi estimado pela equação 4 (van der ZEE; van RIEMSDIJK, 1988):

$$\alpha = (ISP_{84d} + P_{ox}) / (Al_{ox} + Fe_{ox}) \quad (4)$$

em que ISP_{84d} é o índice de sorção de P aos 84 d de reação, $Al_{ox} + Fe_{ox}$ correspondem à quantidade dos óxidos mal cristalizados de Fe e de Al e P_{ox} é o teor de P ligado aos óxidos.

Uma vez obtidos os valores de α , pode-se então calcular o GSP, definido como a razão entre o teor de P_{ox} acumulado superficialmente no solo (0,0-0,2 m) e a capacidade de sorção de P ($CSP = \alpha (Al_{ox} + Fe_{ox})$) na mesma profundidade, podendo ser calculada a partir da equação 5 (van der ZEE; van RIEMSDIJK, 1988):

$$GSP (\%) = 100 * P_{ox} / CSP \quad (5)$$

3.3 Resultados e Discussão

O fator de escala α e o GSP foram obtidos em todos os períodos de contato (figuras 1 e 2). No cálculo do α , o ISP_{84d} foi utilizado para representar a capacidade de adsorção dos solos num maior prazo. Além do ISP_{84d} , os teores de P_{ox} também são usados na estimativa da capacidade de sorção de P ($CSP = ISP_{84d} + P_{ox}$). O uso do P_{ox} na soma expressa a quantidade de P já ligada às estruturas pouco cristalinas, representando assim o máximo da adsorção do P. McGechan; Lewis (2002) citam que o ISP a CMAP representam a adsorção a curto prazo, não levando em conta o P já adsorvido de forma específica nas estruturas do solo.

Os valores de α aumentaram em função do período de contato (Figuras 1 e 2). Isso ocorreu devido ao aumento nos valores do ISP (Capítulo 1) pela maior interação do P com o solo ao longo do tempo. Os valores de α obtidos no maior período de contato variaram de 0,29 no RL a 1,77 no LA-2 (Tabela 2). Nos Latossolos, o α variou de 0,53 no LVA-2 a 1,77 no LA-2. Os Latossolos apresentaram alta capacidade de adsorção de P devido aos elevados teores de Fe_{DCB} e de Al_{DCB} (Tabela 3). Dos dez Latossolos estudados, seis apresentaram valor de $\alpha > 1$ para 84 d de contato. Valores de $\alpha > 1$ indicam que os óxidos mal cristalizados não representaram de forma efetiva os principais agentes relacionados a adsorção, o que mostra que a capacidade de adsorção nos Latossolos é representada principalmente por óxidos cristalinos e minerais silicatados do tipo 1:1. Além disso, a análise de difratometria de raios X indicou a presença de caulinita, argilomineral 1:1 muito comum em solos tropicais úmidos, e da gibbsita, hidróxido de Al com elevada afinidade em adsorver P (FONTES; WEED, 1996), além de hematita e de goethita (Tabela 3).

Figura 1 - Valores de α e Grau de saturação de P (GSP) nas doses de 3000 (grupo I), 1500 mg L⁻¹ (grupo II) e 1000 mg L⁻¹ (grupo III) em função do tempo de contato

Figura 2 - Valores de α e Grau de saturação de P (GSP) nas doses de 500 (grupo IV) e 200 mg L⁻¹ (grupo V) em função do tempo de contato.

Nos demais solos, o valores de α foram menores que 1. Valores de $\alpha < 1$ são comumente encontrados em solos nos quais o GSP tem sido utilizado (PAUTLER; SIMS, 2000; MAGUIRE et al., 2001). Diferentemente do valor padrão $\alpha = 0,5$ normalmente utilizado (DE SMET et al., 1996; LOOKMAN et al., 1995a; LOOKMAN et al., 1996; SCHOUmans, 2009; BORDA et al., 2011; DE BOLLE et al., 2013; ALLEONI et al., 2014), os valores de α para solos da região tropical úmida apresentaram grande diferença devido às variações nos teores de P_{ox}, Fe_{ox} e Al_{ox}.

Nos Argissolos, o α foi de 0,39 no PVA-4 a 0,96 no PVA-2. Já nos Neossolos, a variação foi de 0,29 no RL a 0,87 no RQ. Isso mostra a grande diferença até dentro da mesma classe de solo, o que dificulta a adoção de um valor padrão. Nos Nitossolos (0,8 no NV_{ef} a 0,91 no NX) e nos Gleissolos (0,55 no GM a 0,60 no GX), os valores α variaram menos.

Tabela 2 - Índice de sorção de P aos 84 d (ISP_{84d}), teores de P_{ox} e soma dos teores de Fe_{ox} e Al_{ox}, Capacidade de sorção de P (CSP), fator de escala α e Grau de saturação de P

Solos	ISP _{84d}	P _{ox}	Fe _{ox} + Al _{ox}	CSP	α	GSP
		----- mmol kg ⁻¹ -----				%
LVA-1	31,1	0,4	19	31,5	1,66	1
LVA-2	15,5	1,2	31,8	16,7	0,53	7
LVA-3	26,1	0,6	29,8	26,7	0,90	2
LV-1	41,0	0,6	33,9	41,6	1,22	1
LV-2	78,9	1,2	97,3	80,1	0,82	2
LVef	137,8	4,3	127,5	142,0	1,11	3
LVwf	160,7	0,3	123	161,0	1,31	0
LA-1	32,6	2,1	52,8	34,6	0,66	6
LA-2	75,6	0,6	43	76,2	1,77	1
LAwf	126,7	0,3	112,8	126,9	1,13	0
PVA-1	5,5	0,4	6,7	5,9	0,89	7
PVA-2	6,0	1,0	7,3	7,0	0,96	15
PVA-3	19,8	3,2	35,9	23,0	0,64	14
PVA-4	9,4	1,2	27,3	10,7	0,39	11
PVA-5	19,5	4,6	44,4	24,1	0,54	19
PVA-6	25,1	0,8	49,5	25,9	0,52	3
PV-1	7,2	0,4	11,5	7,6	0,66	5
PV-2	31,1	1,1	71	32,3	0,45	4
RQ	10,6	0,4	12,8	11,1	0,87	4
RL	6,5	2,9	32,8	9,4	0,29	31
RR	7,8	1,2	14,3	8,9	0,63	13
NX	61,2	0,9	68,5	62,0	0,91	1
NVef	92,4	0,2	115,4	92,5	0,80	0
GX	88,4	11,7	166,6	100,0	0,60	12
GM	183,8	21,4	372,4	205,2	0,55	10
CX	37,2	0,8	51,9	38,0	0,73	2
SX	15,1	0,8	46,3	15,9	0,34	5
TC	5,4	0,7	8,7	6,1	0,70	11
MT	86,4	9,1	197,7	95,5	0,48	10

P_{ox}, Fe_{ox} e Al_{ox} = P, Fe e Al extraídos com oxalato de amônio

Com aumento do tempo de contato, os valores médios de α também aumentaram, passando de 0,25 com 1 d de contato para 0,80 aos 84 d (Anexo B, tabela B1). van der Zee; van Riemsdijk, (1988) avaliaram 84 solos ácidos, arenosos e com baixo teor de MO na Holanda e reportaram um valor médio de $\alpha = 0,48$ com 40 h de contato e $\alpha = 0,61$ após 249 d. Maguire et al. (2001) encontraram valores médios de α variando de 0,31 a 0,65 para 18 h e 252 d de contato em solos ácidos, arenosos e de textura média na Irlanda.

Tabela 3 - Teores de Fe e de Al extraídos com oxalato de amônio (Fe_{ox} e Al_{ox}) e com ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_{DCB} e Al_{DCB}), relação entre os óxidos e mineralogia dos solos

Solos	Fe_{ox}	Al_{ox}	Fe_{DCB}	Al_{DCB}	$\text{Fe}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$	$\text{Al}_{\text{ox}}/\text{Al}_{\text{DCB}}$	Mineralogia Qualitativa
	----- mmol kg ⁻¹ -----				----- % -----		
LVA-1	4,7	14,3	340,9	134,9	1	11	Ct, Gt, Hm
LVA-2	6,8	25,0	236,7	116,8	2	21	Ct, Gt, Hm
LVA-3	8,3	21,5	373,1	172,6	1	12	Ct, Gt, Hm
LV-1	10,9	23,0	939,8	274,2	1	8	Ct, Gb, Gt, Hm
LV-2	21,5	75,8	1529,1	405,5	1	19	Ct, Gt, Hm
LVef	38,1	89,4	3277,9	311,2	1	29	Ct, Gb, Hm
LVwf	47,7	75,3	3680,1	940,3	1	8	Ct, Gb, Gt, Hm
LA-1	18,3	34,5	334,4	259,6	3	13	Ct
LA-2	10,4	32,6	745,2	309,7	1	11	Ct, Gb, Gt
LWwf	23,9	88,9	2001,2	568,6	1	16	Ct, Gb, Gt, Hm
PVA-1	1,7	5,0	61,0	55,6	2	9	Ct
PVA-2	2,3	5,0	92,6	40,9	1	12	Ct, Il
PVA-3	13,8	22,1	575,3	202,9	1	11	Ct, Gt, Hm
PVA-4	13,0	14,3	142,8	72,8	5	20	Ct, Il
PVA-5	26,3	18,1	792,0	57,6	2	32	Ct, Il, VHE
PVA-6	22,9	26,6	564,4	204,9	2	13	Ct, Gt, Hm
PV-1	3,9	7,6	148,3	57,8	1	13	Ct, Il
PV-2	45,0	26,0	873,5	214,4	3	12	Ct, Gt, Hm
RQ	4,0	8,8	49,7	85,6	4	10	Ct
RL	20,5	12,3	113,8	49,1	9	25	Il, VHE
RR	6,3	8,0	192,4	44,6	2	18	Ct, Il
NX	14,5	54,0	1498,5	767,3	1	7	Ct, Gb
NVef	33,7	81,7	3407,7	379,9	1	22	Ct, Gb, Hm
GX	116,8	49,8	377,4	1490,6	13	3	Ct, Gt, Hm
GM	25,6	346,8	62,1	754,8	16	46	Ct
CX	10,3	41,6	335,3	257,0	2	16	Ct
SX	29,4	16,9	303,6	56,4	5	30	Ct, Il
TC	4,2	4,5	142,6	33,4	2	14	Ct, Il, VHE
MT	123,4	74,3	1905,2	281,7	3	26	Ct, Gt, Hm

Ct = Caulinita; Gt = Goethita; Hm = Hematita; Gb = Gibbsita; Il = Ilita e VHE = Vermiculita com hidróxi entre camadas

Fonte: Adaptado de Soares (2004)

O uso de um valor padrão facilita muito o cálculo do GSP visto que este somente dependerá da determinação dos teores de P_{ox} , de Fe_{ox} e de Al_{ox} . No entanto, um valor padrão de α pode não representar corretamente todos os solos, visto que utilizar um mesmo valor implica que todos os solos teriam relações molares entre a capacidade de adsorção e os teores de óxidos bastante próximas ($\text{CSP} / \text{Fe}_{\text{ox}} + \text{Al}_{\text{ox}}$). A figura 3a mostra a correlação entre soma dos óxidos ($\text{Fe}_{\text{ox}} + \text{Al}_{\text{ox}}$) e a CSP de todos os solos. No entanto, como discutido anteriormente, os óxidos mal cristalizados não representaram os valores de α de forma efetiva para os

Latossolos. Desta forma, a figura 3b apresenta a correlação entre a soma dos óxidos ($\text{Fe}_{\text{ox}} + \text{Al}_{\text{ox}}$) e a CSP sem os Latossolos.

Figura 3 - Regressão linear entre (a) soma dos óxidos ($\text{Fe}_{\text{ox}} + \text{Al}_{\text{ox}}$) e a CSP com os Latossolos e (b) soma dos óxidos ($\text{Fe}_{\text{ox}} + \text{Al}_{\text{ox}}$) e a CSP sem os Latossolos

Quando os demais solos foram tratados separadamente, o ajuste da reta foi superior. O coeficiente de determinação na figura 3b ($R^2 = 0,96$) mostrou melhor ajuste dos pontos quando os Latossolos não estiveram presentes. Isso reforça o fato de que os óxidos mal cristalizados não foram os principais representantes na adsorção do P nos Latossolos, principalmente os óxidos de Fe, pela baixa porcentagem em relação aos óxidos cristalinos (Tabela 3). Na figura 3b, o fator que determina o intercepto da linha no eixo y foi positivo e próximo de zero (2,21). Devido a isso, iniciou-se a linha de tendência na origem do gráfico e utilizou-se o fator relacionado com a declividade da reta (0,56) na representação do α para os demais solos estudados. A reta mostrou um excelente ajuste no cálculo da CSP (Figura 4).

Figura 4 - Regressão linear entre soma dos óxidos ($\text{Fe}_{\text{ox}} + \text{Al}_{\text{ox}}$) e a CSP sem os Latossolos e com a reta originando na origem do gráfico.

Ao utilizar regressão para avaliar a correlação entre o GSP determinado e o GSP calculado pelo α predito ($\alpha = 0,56$), observa-se na figura 5 um bom ajuste ($R^2 = 0,70$). Nota-se, no entanto, que dois dos 29 pontos estiveram muito afastados. Esses solos foram RL e o PVA-2, que apresentaram os maiores valores de GSP (RL = 31 no GSP determinado e PVA-2 = 25 no GSP calculado) e baixos teores de óxidos.

Figura 5 - Regressão linear entre o GSP calculado e GSP determinado

Os menores valores de GSP foram obtidos nos grupos que apresentaram alta capacidade de adsorção de P (grupos I e II). Os Latossolos e os Nitossolos demonstram baixa suscetibilidade de perda de P devido ao elevado potencial de adsorção, ao passo que os Argissolos e os Neossolos se mostraram mais suscetíveis a perdas de P. Para os Latossolos e os Nitossolos, o GSP não ultrapassou os 7%. Já na classe dos Argissolos e dos Neossolos, o GSP chegou a 31% no RL (Tabela 2).

Os Latossolos e os Nitossolos tiveram alta capacidade de adsorção, sendo que o ISP_{84d} variou de 15,5 a 160,7 mmol kg^{-1} de P, enquanto nos Argissolos e nos Neossolos, o valor máximo chegou a 31,1 mmol kg^{-1} (Tabela 2). Isso explica a diferença entre o grau de suscetibilidade de perda de P nesses solos e mostra que para Latossolos e Nitossolos o GSP pode ser um parâmetro possivelmente dispensável. Os Gleissolos e o MT, apesar de apresentarem valores de ISP_{84d} semelhantes aos Latossolos e Nitossolos, obtiveram valores de GSP maiores devido aos elevados teores de P_{ox} , Fe_{ox} e Al_{ox} . Por se tratarem de solos menos intemperizados, os Gleissolos e o MT apresentaram maiores concentrações de óxidos mal cristalizados e P ligado aos óxidos. As classes CX, SX e TC mostraram valores intermediários de GSP, variando de 2 a 11%.

Após calcular o GSP, os resultados são enquadrados em um nível crítico. O nível ou valor crítico de P é determinado correlacionando o GSP com o P dissolvido em uma solução lixiviada ou escoada, e tende a aumentar rapidamente com o aumento no valor do GSP (CASSON, 2006). Em países cujos pesquisadores e órgãos ambientais utilizam o GSP, são encontrados valores de níveis críticos variando de 20 a 45% (BREEUWSMA; SILVA, 1992; SCHOUMANS, 1995; DE SMET et al., 1996; NAIR et al. 2004; BUTLER; COALE 2005; NELSON et al. 2005; XU et al., 2014), sendo 25% um dos mais utilizados. Nair et al. (2004) determinaram o nível crítico para uma gama de solos na Flórida-USA e concluíram que acima dos 20% o teor de P dissolvido aumentou rapidamente, tornando-se suscetível a perdas. Esse limite também pode ser usado para amostras de camadas subsuperficiais do solo (NAIR et al., 2004). Também nos Estados Unidos, Pautler; Sims (2000) estabeleceram o nível crítico em 30%. Na Holanda, é considerado nível crítico de 25%, levando em conta que para manter a qualidade da água, a concentração de P dissolvido não pode exceder $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ de P (BREEUWSMA; SILVA, 1992).

No Brasil, estudos relacionados com GSP ainda são escassos. Gosh et al. (2011) avaliaram o impacto da aplicação de biosólidos na qualidade da água e GSP em Latossolos do Cerrado brasileiro e estabeleceram que o nível crítico foi 23%. Por se tratar de um parâmetro calculado no Brasil e por ser muito próximo aos 25% determinado por Breeuwsma; Silva, (1992), este valor foi escolhido como nível crítico para este trabalho. Considerando este índice, apenas o Neossolo Litólico (RL) apresentou-se preocupante em relação aos teores de P no solo adequados para manter um status de qualidade da água.

Solos altamente intemperizados, na maioria dos casos, mostraram elevada capacidade de adsorção de P (Capítulo 1) e seguramente as perdas mais importantes de P em solos tropicais úmidos serão via escoamento superficial e não lixiviação. As enxurradas nas áreas agrícolas transportam elementos presentes na superfície do solo, partículas de solo e material orgânico que poderão atingir superfícies aquáticas (DALLA COSTA, 2004; DENARDIN et al., 2008). Hartikainen et al. (2010) citam que a principal forma de perda de P na água de escoamento é representada pelo transporte com o material erodido em forma de partículas. A concentração e a forma de P no solo, o volume de escoamento e a profundidade da mistura do solo com o escoamento são os principais fatores envolvidos na perda de P do solo para o ambiente (SHARPLEY, 1995). Além disso, a quantidade e a solubilidade do P presente em fertilizantes, o tempo entre a aplicação e o escoamento e o método superficial de aplicação exercem grande influência na perda do nutriente (WITHERS et al., 2001).

3.4 Conclusões

1. Os teores dos óxidos de Fe e de Al mal cristalizados não foram adequados na obtenção do fator de escala α para a maioria dos Latossolos.
2. Nos demais solos, o valor de $\alpha = 0,56$ foi eficiente na representação da CSP, e o GSP calculado a partir deste índice apresentou boa correlação com o GSP determinado.
3. Excluídos os Latossolos, o GSP pode ser utilizado em solos tropicais úmidos como estimativa de risco, principalmente em solos arenosos.
4. Apenas o RL ultrapassou o limite crítico de 23% e se mostrou mais suscetível a perdas de P.

Referências

- ALLEONI, L.R.F.; FERNANDES, A.R.; CAMPOS, M. Degree of phosphorus saturation of an Oxisol amended with biosolids in a long-term field experiment. **Environmental Science and Pollution Research International**, New York, v. 21, p. 5511–5520, 2014.
- BACHE, B.W.; WILLIAMS, E.G. A phosphate sorption index for soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 22, p. 289-301, 1971.
- BEAUCHEMIN, S.; SIMARD, R.R. Soil phosphorus saturation degree: review of some indices and their suitability for P management in Québec. **Canadian Journal of Soil Science**, Ontario, v. 79, p. 615-625, 1999.
- BORDA, T.; CELI, L.; ZAVATTARO, L.; SACCO, D.; BARBERIS, E. Effect of agronomic management on risk of suspended solids and phosphorus losses from soil to waters. **Journal of Soils and Sediments**, New York, v. 11, p. 440–451, 2011.
- BRAGA, J.M.; DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 21, p. 73-85, 1974.
- BREEUWSMA, A.; SILVA, S. **Phosphorus fertilization and environmental effects in the Netherlands and the Po region (Italy)**. Wageningen: Winand Staring Centre for Integrated Land, Soil and Water Research, 1992. 39 p. (Report, 57).
- BUTLER, J.S.; COALE, F.J. Phosphorus leaching in manure-amended Atlantic Coastal Plain soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 34, p. 370-381, 2005.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: IAC, 1986. 94 p. (IAC. Boletim Técnico, 106).
- CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Determinação da alumínio, cálcio e magnésio trocáveis em extrato de cloreto de potássio. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001. cap. 9, p. 173-180.

CASSON, J.P.; BENNETT, D.R.; NOLAN, S.C.; OLSON, B.M.; ONTKEAN, G.R. Degree of phosphorus saturation thresholds in manure-amended soils of Alberta. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 35, p. 2212–2221, 2006.

DE BOLLE, S.; DE NEVE, S.; HOFMAN, G. Rapid redistribution of P to deeper soil layers in P saturated acid sandy soils. **Soil Use and Management**, London, v. 29, p. 76-82, 2013.

DE SMET, J.; HOFMAN, G.; VANDERDEELEN, J.; VAN MEIRVENNE, M.; BAERT, L. Phosphate enrichment in the sandy loam soils of West-Flanders, Belgium. **Fertilizer Research**, New York, v. 43, p. 209–215, 1996.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1997. 212 p.

_____. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: SPI; Rio de Janeiro: CNPS, 1999. 412 p.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 72, p. 37-51, 1996.

FREESE, D.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Comparison of different models for phosphate sorption as a function of the iron and aluminium oxides of soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 43, p. 729-738, 1992.

FREESE, D.; VAN RIEMSDIJK, W.H.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. Modelling phosphate-sorption kinetics in acid soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 46, p. 239–245, 1995.

GHOSH, A.K.; BARBOSA, J.; SILVA, I.R. An environmental threshold of soil test P and degree of P saturation of Brazilian Oxisols. **Clean Soil, Air, Water**, Weinheim, v. 39, p. 421-427, 2011.

IGE, D.V.; AKINREMI, O.O.; FLATEN, D.N.; AJIBOYE, B.; KASHEM, M.A. Phosphorus sorption capacity of alkaline Manitoba soils and its relationship to soil properties. **Canadian Journal of Soil Science**, Ontario, v. 85, p. 417–426, 2005.

KOOPMANS, G.F.; SCHOUMANS, O.F.; CHARDON, W.J. **The use of indicators for the identification of phosphorus transfer from agricultural land to surface waters**. Wageningen, Alterra-rapport 793, 2003, 54 pp.

LIU, C.; KROEZE, C.; HOEKSTRA, A.Y.; GERBENS-LEENES W. Past and future trends in grey water footprints of anthropogenic nitrogen and phosphorus inputs to major world rivers. **Ecological Indicators**, Amsterdam, v. 18, p. 42–49, 2012.

LOOKMAN, R.; JANSEN, K.; MERCKX, R.; VLASSAK, K. Relationship between soil properties and phosphate saturation parameters: a transect study in northern Belgium. **Geoderma**, Amsterdam, v. 69, p. 265–274, 1996.

LOOKMAN, R.; FREESE, D.; MERCKX, R.; VLASSAK, K.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Long-term kinetics of phosphate release from soil. **Environmental Science & Technology**, Iowa City, v. 29, p. 1569–1575, 1995.

MAGUIRE, R.O.; FOY, R.H.; BAILEY, J.S.; SIMS, J.T. Estimation of the phosphorus sorption capacity of acidic soils in Ireland. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 52, p. 479–487, 2001.

MCGECHAN, M.B.; LEWIS, D.R. Sorption of phosphorus by soil, part 1: principles, equations and models. **Biosystems Engineering**, Amsterdam, v. 82, p. 1–24, 2002.

NAIR, V.D.; PORTIER, K.M.; GRAETZ, D.A.; WALKER, M.L. An environmental threshold for degree of phosphorus saturation in sandy soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, p. 107–113, 2004.

NELSON, N.O.; PARSONS, J.E.; MIKKELSEN, R.L. Field-scale evaluation of phosphorus leaching in acid sandy soils receiving swine waste. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 34, p. 2024–2035, 2005.

PAULTER, M.C.; SIMS, J.T. Relationships between soil test phosphorus, soluble phosphorus, and phosphorus saturation in Delaware soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, p. 765–773, 2000.

QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van. Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001. p. 181–188.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; SILVA, N.M. da. Extraction of phosphorus, potassium, calcium, and magnesium from soils by an ion-exchange resin procedure. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 17, n. 5, p. 547–566, 1986.

_____. Determination of the degree of phosphorus saturation in non-calcareous soils. In: KOVAR, J.L.; PIERZYNSKI, G.M. (Ed.). **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals and waters**. Blacksburg: Virginia Tech University, 2009. p. 29–33. (Southern Cooperative Series Bulletin, 408).

SOARES, M.R. **Coeficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agronomia “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SOARES, M.R.; ALLEONI, L.R.F. Contribution of soil organic carbon to the ion exchange capacity of tropical soils. **Journal of Sustainable Agriculture**, New York, v. 32, p. 439–462, 2008.

VAN DER ZEE, S.E.A.T.M.; VAN RIEMSDIJK W.H. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 17, p. 35–41, 1988.

XU, G.; SUN, J.; ,C, SHAO, H.; CHANG, S.X. Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity. **Ecological Engineering**, Amsterdam, v. 62, p. 54–60, 2014.

WANG, Y.T.; ZHANG, T.O.; HU, S.C.; TAN, C.S.; O'HALLORAN, I.P.; DRURY, C.F.; REID, D.K.; MA, B.L.; BALL-COELHO, B.; LAUZON, J.D.; REYNOLDS, W.D.; WELACKY, T. Estimating dissolved reactive phosphorus concentration in surface runoff water from major Ontario soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 39, p. 1771-1781, 2010.

4 CORRELAÇÕES DO GRAU DE SATURAÇÃO DE FÓSFORO COM ATRIBUTOS DE SOLOS TROPICAIS ÚMIDOS

Resumo

O conteúdo de P no solo e consequente perda deste para as águas superficiais afetam a eutrofização de ambientes aquáticos. O excesso de P no sistema é estudado principalmente em solos da Europa e América do Norte devido ao impacto do acúmulo de P em águas superficiais e ao alto risco de contaminação. Ao contrário de regiões temperadas, regiões tropicais úmidas possuem solos altamente intemperizados com elevada afinidade em adsorver o P diminuindo a preocupação em relação às perdas. Objetiva-se neste estudo identificar quais atributos dos solos estão relacionados com o Grau de saturação de P (GSP), capacidade de sorção de P (CSP) e índice de sorção de P (ISP), selecionar quais solos oferecem um potencial risco de perda de P e estabelecer equações que possam prever o GSP, a CSP e o ISP de forma rápida e precisa. As relações entre variáveis GSP, CSP, ISP e alguns atributos dos solos foram abordadas por meio da análise de componentes principais. Com o agrupamento de todos os solos, os atributos Al_{ox} , argila, MO e Al_{DCB} , formam os que melhor se correlacionam. Avaliando somente os Latossolos, os atributos Fe_{ox} , Al_{ox} , argila, Fe_{DCB} e Al_{DCB} representaram os componentes principais relacionados com a adsorção de P. Com os demais solos, P_{ox} , Al_{ox} , argila e MO formaram os componentes principais. A partir do dendograma com as mesmas variáveis ativas dos componentes principais, pela correlação de Pearson, os solos foram separados em dois grupos. O grupo I separa os solos que não se mostraram suscetíveis a perdas em função da CSP e do GSP. Já o grupo II, reuniu os solos que se mostraram mais suscetíveis. Equações de regressão linear múltipla foram utilizadas na predição do ISP e CSP e duas delas obtiveram um coeficiente de determinação ótimo ($R^2 = 0,94$ para ambas) podendo ser utilizadas para estimar a CSP e o ISP nos solos.

Palavras-chave: Grau de saturação de P; Atributos dos solos; Correlação; Análise de componentes principais

Abstract

The content of P in the soils and its loss to surface water affect the eutrophication of aquatic environments. The excess P in the system is a subject addressed mainly in European and North American soils because of the impact of the accumulation of P in surface waters and the high risk of contamination. Unlike temperate regions, humid tropical regions have highly weathered soils with high affinity to adsorb P, so decreasing the concern about P losses. In this study, the objective was (i) to identify which soil attributes has been related to the degree of P saturation (DPS), the P sorption capacity (PSC) and the P sorption index (PSI), (ii) to select which soils that have a potential risk of P losses, and (iii) to provide equations that can predict the DPS, the PSC and the PSI quickly and accurately. Correlations among variables DPS, PSC, PSI and some soil attributes were addressed by principal component analysis. By grouping all soils, the attributes Al oxalate (Al_{ox}), clay, OM and Al crystalline (Al_{DCB}) were that best correlated. When evaluating only the Oxisols, the Fe oxalate (Fe_{ox}), Al_{ox} , clay, Fe crystalline (Fe_{DCB}) and Al_{DCB} represented the main components related to P adsorption. When taking all the other soils into account, P oxalate (P_{ox}), Al_{ox} , OM and clay were the main components. From the dendrogram with the same active variables of the main components, by Pearson correlation, soils have been separated into two groups. Based on PSC and DPS values, group I had soils that were not susceptible to P losses, while the group II met the soils that were more susceptible to P losses. Multiple linear regression

equations were used to predict the PSI and PSC, and two of them presented a good determination coefficient ($R^2 = 0.94$ for both) and can be used to estimate both soils' CSP and ISP.

Keywords: Degree of P saturation; Characteristics of the soils; Correlation; Principal component analysis

4.1 Introdução

O conteúdo de fósforo (P) no solo e sua eventual perda para águas superficiais contribuem para a eutrofização de ambientes aquáticos (EDWARDS; WITHERS, 1998). Essa eutrofização acontece pela adição de elementos orgânicos e inorgânicos, responsáveis pelo aumento da fotossíntese e da respiração nos corpos d'água, sendo causada, principalmente, pela poluição do ar e por despejos de esgotos domésticos e de atividades agrícolas (BEYERS; ODUM, 1993).

O excesso de P no sistema é estudado principalmente em solos da Europa e América do Norte, devido ao impacto do acúmulo de P em águas superficiais e ao alto risco de contaminação (BEAUCHEMIN; SIMARD, 1999; INDIATI; DIANA, 2005). Ao contrário de regiões temperadas com solos menos intemperizados, regiões tropicais úmidas possuem solos altamente intemperizados que expressam uma estrutura oxídica, com elevado conteúdo de óxidos de Fe, Al, e Mn quando presente, além de minerais silicatados da fração argila do tipo 1:1 (ALLEONI et al., 2009; KÄMPF et al., 2009) que possuem alta afinidade em adsorver o P (MESQUITA FILHO; TORRENT, 1993), o que diminui a preocupação em relação às perdas.

O Grau de Saturação de Fósforo (GSP) é um indicador do potencial de risco de perdas de P pelo solo. Este fator prediz quais solos oferecem um potencial risco de perda de P em casos de enxurradas por meio do escoamento superficial (DALLA COSTA, 2004; DENARDIN et al., 2008) ou até mesmo por lixiviação (SANCHEZ VALERO et al., 2007; ALLEONI et al., 2008). Para cálculo do GSP, utiliza-se como parâmetro a capacidade de sorção de P ($CSP = ISP + P_{ox}$) e o P já adsorvido ao solo, representado pelo P extraído com oxalato de amônio (VAN DER ZEE; VAN RIEMSDIJK, 1988). O ISP é obtido através de testes laboratoriais de adsorção (BACHE; WILLIAMS, 1971).

O GSP é utilizado principalmente em regiões de clima temperado, havendo carência de estudos em solos de regiões tropicais úmidas. Nesse contexto, é interessante relacionar o GSP com alguns atributos dos solos de regiões tropicais úmidas de forma a identificar possíveis classes com potencial de perda de P e que oferecem riscos ambientais.

A partir do proposto, objetivou-se neste estudo (i) identificar quais atributos dos solos estão relacionados com o GSP, CSP e índice de sorção de P (ISP) utilizando a técnica de análise de componentes principais, (ii) selecionar quais solos oferecem um potencial risco de perda de P e (iii) a partir do resultado da análise dos componentes principais, estabelecer equações que possam prever o GSP, a CSP e o ISP de forma rápida e precisa.

4.2 Material e Métodos

Visando à variação nos atributos químicos, físicos e mineralógicos de solos paulistas, foram utilizadas amostras descritas em detalhes por Soares (2004) e Soares; Alleoni (2008). As amostras foram coletadas em fragmentos de matas, matas nativas e ciliares e reflorestamentos antigos que não receberam fontes fosfatadas. As classes de solos utilizadas foram: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho (LV), Latossolo Amarelo (LA), Latossolo Vermelho Eutroférico (LV_{ef}), Latossolo Vermelho Acriférico (LV_{wf}), Latossolo Amarelo Acriférico (LA_{wf}), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Argissolo Vermelho (PV), Neossolo Quartzarênico (RQ), Neossolos Litólico (RL), Neossolo Regolítico (RR), Nitossolo Háplico (NX), Nitossolo Vermelho Eutroférico (NV_{ef}), Gleissolo Háplico (GX), Gleissolo Melânico (GM), Cambissolo Háplico (CX), Planossolo Háplico (SX), Luvisolo Crômico (TC) e Chernossolo Argilúvico (MT), totalizando 29 amostras (EMBRAPA, 1999), cujos principais atributos constam da Tabela 1. As amostras foram coletadas na camada superficial (0-0,2m) utilizando um trado de material inoxidável de forma a evitar contaminações. O material foi espalhado e seco em casa de vegetação. Após a secagem, os solos foram peneirados (2 mm) e acondicionados em embalagens rotuladas

4.2.1 Índice de Sorção de P (ISP)

O ISP foi calculado pela adição de uma única quantidade de P (BACHE; WILLIAMS, 1971). Para isso, 2,5 g de terra fina seca ao ar peneirados a 2 mm foram adicionados a 25 ml de solução contendo $CaCl_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte e doses de P (KH_2PO_4) que foram calculadas a partir da CMAP dos solos, como visto no capítulo 1. Desta forma, as amostras foram divididas em 5 grupos e os solos de cada grupo receberam uma concentração de P ideal. Os grupos foram divididos como:

Tabela 3 - Atributos químicos dos solos (SOARES, 2004)

Solos	pH		P _{M1}	P _r	P-H ₂ O	K	Ca	Mg	Al	H+Al
	H ₂ O	CaCl ₂ 0,01M								
			----- mg kg ⁻¹ -----			----- mmol _c kg ⁻¹ -----				
LVA-1	4,5	4,0	5,7	2,0	1,0	0,5	1,3	0,7	9,8	14,4
LVA-2	4,2	3,9	11,5	3,9	1,3	0,6	1,8	1,0	12,0	26,4
LVA-3	4,3	4,0	6,3	2,1	1,0	0,6	1,5	0,6	8,6	17,9
LV-1	6,4	5,6	12,5	3,0	2,8	1,5	16,1	9,6	1,2	9,7
LV-2	4,6	4,2	5,9	5,8	2,8	1,8	9,3	6,4	13,1	41,8
LV _{ef}	7,3	7,2	19,0	49,2	5,0	5,2	28,8	25,2	1,2	3,0
LV _{wf}	4,7	4,8	3,7	13,3	0,7	2,9	10,1	4,9	5,9	40,6
LA-1	4,8	4,6	13,6	7,6	1,8	1,7	11,8	6,5	3,4	24,2
LA-2	4,4	4,0	4,5	2,0	1,0	1,1	1,7	1,0	6,7	19,7
LA _{wf}	4,7	4,4	5,3	3,3	3,7	1,1	5,0	3,9	6,9	37,9
PVA-1	5,3	5,2	6,1	1,8	1,4	0,3	2,6	0,9	1,1	3,2
PVA-2	5,4	5,1	19,8	3,3	2,6	1,0	4,7	2,1	0,9	4,8
PVA-3	5,4	5,6	47,3	22,8	4,8	2,8	32,7	8,3	0,8	15,5
PVA-4	5,1	5,2	9,7	3,2	1,7	1,0	14,5	5,2	1,0	10,6
PVA-5	5,6	6,0	32,3	22,5	6,8	3,6	50,3	14,0	0,8	14,2
PVA-6	6,1	5,7	9,2	7,5	3,4	3,8	27,1	11,8	0,8	13,2
PV-1	5,3	4,5	6,6	1,6	1,2	1,2	3,4	1,9	3,0	6,7
PV-2	5,7	5,4	6,3	8,1	2,5	1,2	38,1	14,2	1,0	18,7
RQ	4,4	4,0	6,2	1,1	0,9	0,4	2,2	0,9	4,2	9,2
RL	5,9	5,0	22,5	6,7	2,9	1,0	22,9	8,1	1,0	10,6
RR	6,2	5,7	12,2	4,0	2,0	1,1	13,1	4,4	0,7	7,4
NX	6,1	5,4	5,1	9,4	3,2	1,6	45,9	18,2	1,3	22,2
NV _{ef}	5,5	5,5	6,0	10,3	6,0	4,5	41,0	14,3	1,3	36,4
GX	4,7	4,2	35,3	34,0	2,6	2,2	28,2	11,9	10,1	42,7
GM	4,9	4,0	27,9	14,8	0,9	1,2	5,1	3,1	41,0	124,2
CX	4,3	3,9	7,1	4,6	0,7	1,2	3,3	2,0	16,2	28,3
SX	5,6	5,0	8,7	3,0	1,4	1,3	13,4	7,8	1,5	12,1
TC	5,8	4,7	8,7	1,6	1,8	1,1	3,5	1,4	1,3	5,7
MT	5,8	5,7	12,3	19,2	3,1	2,4	82,1	20,1	1,1	33,3

P_r, K, Ca e Mg extraídos pela resina trocadora de íons (RAIJ et al., 1986); P_{M1} extraído por Mehlich 1 (HCl 0,05 M + H₂SO₄ 0,0125 M) (EMBRAPA, 1997); P extraído em H₂O (KUO, 1996) Al³⁺ trocável extraído com KCl 1 M (CANTARELLA et al., 2001); H+Al em solução tamponada a pH 7 de acetato de cálcio 1 M (QUAGGIO; RAIJ, 2001).

- Grupo I – Capacidade de adsorção muito alta (CMAP >2000 mg kg⁻¹);
- Grupo II – Capacidade de adsorção alta (CMAP entre 1000 - 2000 mg kg⁻¹);
- Grupo III – Capacidade de adsorção média (CMAP entre 500 - 1000 mg kg⁻¹);
- Grupo IV – Capacidade de adsorção baixa (CMAP entre 200 - 500 mg kg⁻¹);
- Grupo V – Capacidade de adsorção muito baixa (CMAP < 200 mg kg⁻¹).

O período máximo de contato das amostras foi de 84 d (12 semanas). Durante esse período, as concentrações de P em solução foram avaliadas com 1, 3, 7, 21, 42 e 84 d. As amostras foram analisadas em triplicatas utilizando bateladas para cada período de reação. Estas foram agitadas diariamente por 2 h após agitação das primeiras 24 h, com o uso um agitador horizontal a 150 osc min⁻¹. Cada lote de amostras permaneceu por um determinado período de contato, e a concentração de P foi determinada no final de cada período. Após agitação foram centrifugadas a 1844 x g por 15 min, e uma alíquota do extrato foi retirada para determinação do teor de P por colorimetria (BRAGA; DEFELIPO, 1974). O P adsorvido foi determinado como a diferença entre o P adicionado e o P que permaneceu em solução, e o ISP calculado utilizando a equação 1:

$$\text{ISP (mg kg}^{-1}\text{)} = X/(\log C) \quad (1)$$

sendo: $X = P \text{ adsorvido (mg kg}^{-1}\text{)} = (P_i - P_f) \times (0.025 \text{ L}) / (0.0025 \text{ kg solo})$; $C = \text{Concentração de P em equilíbrio (mg L}^{-1}\text{)}$; $P_i = \text{Concentração inicial de P (mg L}^{-1}\text{)}$ e $P_f = \text{Concentração final de P na solução em equilíbrio (mg L}^{-1}\text{)}$.

4.2.2 Determinação do teor de P extraído com água

Para extração do teor de P em água foi utilizado o método proposto por KUO (1996). Assim, 2,5 g de terra fina seca ao ar peneirada em malha 2 mm foram adicionados a 25 ml de água deionizada. A suspensão foi agitada por 1 h em agitador horizontal a 150 osc min⁻¹ e centrifugada a 1844 x g por 15 min. O teor de P foi determinado por colorimetria (BRAGA; DEFELIPO, 1974).

4.2.3 Determinação dos teores P, Fe e Al por solução ácida de oxalato de amônio

Os teores de P, Fe e Al mal cristalizados foram extraídos utilizando solução de ácido oxálico 0,1 mol L⁻¹ + oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ a pH 3 (SCHOUmans, 2009). A solução de oxalato de amônio foi preparada na ausência de luz evitando a redução fotoquímica do Fe³⁺ para Fe²⁺, e 25 ml foram adicionados a 1,25 g de terra fina seca em estufa (2 mm) em tubos de centrífuga devidamente protegidos da luz (falcon 50 ml). A suspensão foi equilibrada por 2 h no escuro com agitação continua utilizando um agitador horizontal a 180 osc min⁻¹. Após, o extrato foi centrifugado a 1.844 x g por 15 min. Na sequência, foram pipetados 5 ml do extrato e adicionados em tubos de polietileno de 50 ml. Da mesma forma, foram adicionados 20 ml de HCl 0,01 mol L⁻¹ para conservação do extrato. Os teores de P, Fe

e Al foram determinados por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente. ICP-OES.

4.2.4 Determinação dos teores de Al e Fe cristalinos (Fe_{DCB} e Al_{DCB})

Para determinação dos teores de Fe e Al cristalinos, foi utilizado o método descrito por Camargo et al. (1986). Para isso, pesou-se 0,5 g TFSA em tubos falcon (50 ml) e foram adicionados 2,5 ml de H₂O₂ a 30%. As amostras foram mantidas em banho-maria a 40°C por 24 h. Esta etapa teve por objetivo a eliminação da matéria orgânica, que tem forte interação com os óxidos de Fe e de Al. Após as 24 h, foram adicionados 20 ml de citrato de sódio 0,3 mol L⁻¹ e 2,5 ml de NaHCO₃ 1 mol L⁻¹. Agitou-se e aqueceu-se a 75°C em banho-maria. Quando a suspensão atingiu a temperatura desejada, foi adicionado 0,5 g de ditionito de sódio e agitou-se vigorosamente com bastão de vidro por 1 min. O aquecimento continuou por 1 h e na sequência adicionou-se uma segunda porção de ditionito de sódio, mantendo o conjunto sob aquecimento e agitação. Solos com elevado teor de óxidos exigiram cerca de três a quatro tratamentos com ditionito de sódio, espaçados de trinta minutos cada um.

Concluídos os tratamentos, foram adicionados 5 ml da solução saturada de cloreto de sódio, misturou-se bem e centrifugou-se por 10 min a 1.844 x g. O cloreto de sódio manteve a argila floculada, facilitando a centrifugação. Transferiu-se a solução para balão volumétrico de 100 ml. Após, os resíduos das amostras foram lavados duas vezes com 25 ml de NaCl 0,5 mol L⁻¹, centrifugando e coletando o sobrenadante no balão de 100 ml. Depois das duas lavagens, completou-se o volume com água ultrapura. Os teores de Fe e de Al foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

4.2.5 Determinação dos teores de matéria orgânica (MO)

Obtiveram-se os teores de MO segundo metodologia da Embrapa (1997) utilizando dicromato de potássio 0,167 mol L⁻¹ e ácido sulfúrico concentrado. Para a determinação, foi pesado 0,5 g de terra fina seca em estufa, triturada e peneirada (100 mesh) e adicionados em Erlenmeyer de 250 ml. Em seguida, foram adicionados 10 ml da solução de dicromato de potássio. As amostras foram aquecidas em chapa elétrica por 5 min até fervura branda, que juntamente com o calor liberado pelo ácido sulfúrico concentrado, fornece energia para a oxidação do carbono orgânico. O excesso de dicromato, após a oxidação, foi titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal 0,4 mol L⁻¹ até a viragem da cor azul para verde, anotando-se o volume gasto da solução. Para isso, foram acrescentados às amostras 80 ml de

água deionizada, 2 ml de ácido ortofosfórico concentrado e 3 gotas do indicador difenilamina. Conduziu-se uma prova em branco durante todo o procedimento. Os teores de carbono (C) foram obtidos pela equação 2:

$$C \text{ (g/kg)} = (40 - \text{volume gasto da solução}) \times f \times 0,6 \quad (2)$$

sendo $f = 40 / \text{volume sulfato ferroso gasto na prova em branco}$. Levando em conta que na composição média do húmus, o carbono participa com 58% da composição, para estimar o teor de MO, utilizou-se o fator de multiplicação = 1,724. Logo, os teores de MO foram calculados pela equação 3:

$$MO \text{ (g/kg)} = C \text{ (g/kg)} \times 1,724 \quad (3)$$

4.2.6 Cálculo da Capacidade de Sorção de P (CSP) e Grau de Saturação de Fósforo (GSP)

A CSP foi estimada pela equação 4 (VAN DER ZEE; VAN RIEMSDIJK, 1988):

$$CSP = (ISP_{84d} + P_{ox}) \quad (4)$$

em que ISP_{84d} é o índice de sorção de P aos 84 d de reação e P_{ox} é o teor de P ligado à fração pouco cristalina.

Uma vez obtida a CSP, pode-se então calcular o GSP, definido como a razão entre o teor de P_{ox} acumulado superficialmente no solo (0,0-0,2 m) e a CSP na mesma profundidade, podendo ser calculada a partir da equação 5 (VAN DER ZEE; VAN RIEMSDIJK, 1988):

$$GSP (\%) = 100 * P_{ox} / CSP \quad (5)$$

4.2.7 Forma de análise dos resultados

A correlação dos atributos dos solos com o GSP, ISP e a CSP foi avaliada por meio da análise de componentes principais. A análise dos componentes principais, conhecida como PCA, é um método da estatística multivariada que tem como objetivo explicar a maior parte da variância dos dados a partir de um número menor de componentes (ANDERSON, 2003). Através desta análise, pode-se demonstrar os atributos do solo que são responsáveis em explicar as variáveis estudadas. Os critérios adotados para determinação dos fatores utilizados segue a Regra de Kaiser, que leva em conta os autovalores ≥ 1 ou que expliquem acima de 85% da variancia total (Kaiser, 1958). Em relação as correlações, serão consideradas aquelas $\geq |0,70|$ (Manly, 1994). As análises multivariadas e as regressões lineares múltiplas foram feitas com auxílio do pacote estatístico computacional Statistica® (STATSOFT, 2005). A

Tabela 2 apresenta os atributos utilizados na análise de componentes principais. Maiores informações sobre esses resultados são encontradas no capítulo 2.

Tabela 2 - Atributos dos solos utilizados na análise de componentes principais

Solos	MO	Argila	P _{ox}	Fe _{ox}	Al _{ox}	Fe _{DCB}	Al _{DCB}	ISP _{84d}	CSP	GSP
	--- g kg ⁻¹ ---		----- mmol kg ⁻¹ -----				-----			%
LVA-1	13	181	0,4	4,7	14,3	340,9	134,9	31,1	31,5	1
LVA-2	24	221	1,2	6,8	25,0	236,7	116,8	15,5	16,7	7
LVA-3	14	202	0,6	8,3	21,5	373,1	172,6	26,1	26,7	2
LV-1	18	201	0,6	10,9	23,0	939,8	274,2	41,0	41,6	1
LV-2	14	530	1,2	21,5	75,8	1529,1	405,5	78,9	80,1	2
LVef	87	684	4,3	38,1	89,4	3277,9	311,2	137,8	142,0	3
LVwf	24	716	0,3	47,7	75,3	3680,1	940,3	160,7	161,0	0
LA-1	41	222	2,1	18,3	34,5	334,4	259,6	32,6	34,6	6
LA-2	23	342	0,6	10,4	32,6	745,2	309,7	75,6	76,2	1
LWwf	41	470	0,3	23,9	88,9	2001,2	568,6	126,7	126,9	0
PVA-1	6	60	0,4	1,7	5,0	61,0	55,6	5,5	5,9	7
PVA-2	6	100	1,0	2,3	5,0	92,6	40,9	6,0	7,0	15
PVA-3	35	247	3,2	13,8	22,1	575,3	202,9	19,8	23,0	14
PVA-4	15	202	1,2	13,0	14,3	142,8	72,8	9,4	10,7	11
PVA-5	33	366	4,6	26,3	18,1	792,0	57,6	19,5	24,1	19
PVA-6	39	246	0,8	22,9	26,6	564,4	204,9	25,1	25,9	3
PV-1	7	100	0,4	3,9	7,6	148,3	57,8	7,2	7,6	5
PV-2	37	427	1,1	45,0	26,0	873,5	214,4	31,1	32,3	4
RQ	9	80	0,4	4,0	8,8	49,7	85,6	10,6	11,1	4
RL	23	142	2,9	20,5	12,3	113,8	49,1	6,5	9,4	31
RR	13	101	1,2	6,3	8,0	192,4	44,6	7,8	8,9	13
NX	51	345	0,9	14,5	54,0	1498,5	767,3	61,2	62,0	1
NVef	51	658	0,2	33,7	81,7	3407,7	379,9	92,4	92,5	0
GX	57	532	11,7	116,8	49,8	377,4	1490,6	88,4	100,0	12
GM	180	476	21,4	25,6	346,8	62,1	754,8	183,8	205,2	10
CX	28	243	0,8	10,3	41,6	335,3	257,0	37,2	38,0	2
SX	20	204	0,8	29,4	16,9	303,6	56,4	15,1	15,9	5
TC	7	40	0,7	4,2	4,5	142,6	33,4	5,4	6,1	11
MT	47	543	9,1	123,4	74,3	1905,2	281,7	86,4	95,5	10

4.3 Resultados e Discussão

A Figura 1 representa a projeção das variáveis (a) e dos casos (b) para todos os solos estudados (PC1) e os valores são expressos na Tabela 3. O fator 1 (eixo horizontal na Figura 1a) apresentou autovalor acima ≥ 1 , explicou 72,43% da variação dos resultados e foi influenciado pelo ISP e pela CSP. Neste caso, os atributos Al_{ox}, argila, MO e Al_{DCB} foram os que melhor se correlacionam com essas variáveis ($\geq |0,70|$). Esses resultados foram esperados devido à forte relação desses atributos com a adsorção de P. Mesquita Filho; Torrent (1993) demonstraram que a influência dos minerais da fração argila na adsorção do P está

relacionada com a área superficial específica das estruturas, sendo maior na gibbsita, seguida pela caulinita, goethita e hematita, o que explica o importante papel dos óxidos de Al com a adsorção do P.

Tabela 3 - Resultados das análises de componentes principais para todos os solos (PC1)

n	Autovalores	Variância Total %	Autovalores Acumulativo	Acumulativos %
1	2,17	72,43	2,17	72,43
2	0,83	27,52	3,00	99,95
3	0,00	0,05	3,00	100,00
Autovetores		Correlações ⁽¹⁾		
	Fator1	Fator 2	Fator 1	Fator 2
ISP	0,66	0,23	0,98	0,21
GSP	-0,36	0,93	-0,53	0,85
CSP	0,66	0,28	0,97	0,25
Correlações entre as propriedades dos solos				
	Fator 1	Fator 2		
P _{ox}	0,43	0,63		
Fe _{ox}	0,39	0,32		
Al _{ox}	0,75	0,36		
Argila	0,83	0,16		
P _{M1}	-0,10	0,69		
P-H ₂ O	0,04	0,28		
MO	0,70	0,41		
Fe _{DCB}	0,67	-0,07		
Al _{DCB}	0,70	0,14		

⁽¹⁾ Correlações $\geq |0,70|$ são significativos (MANLY, 1994)

Eberhardt et al. (2008) estudaram a disponibilidade e a retenção de P em Latossolos do cerrado brasileiro sob pastagens utilizando a PCA para avaliar a influência dos atributos do solo na dinâmica do P e concluíram que os óxidos cristalinos e pouco cristalinos de Fe e de Al, teores de argila e de C total foram os que melhor representaram a adsorção. Eberhardt et al. (2008) ainda citaram que a relação do C total com adsorção do P pode estar ligada ao fato de que o teor de C no solo aumenta em função do teor de argila e que a argila estaria influenciando na adsorção do P. O Fe_{ox} não apresentou correlação significativa. Valladares et al. (2003) também não encontraram correlação significativa entre as formas de Fe de baixa cristalinidade e a adsorção de P em Latossolos, Argissolos e Cambissolos brasileiros e atribuíram isso aos baixos teores de Fe_{ox} nos solos estudados.

O fator 2 na Figura 1a explicou 27,52% da variação dos resultados, sendo influenciado pelo GSP. Este fator não apresentou correlações significativas com os atributos. No entanto, o

P_{MI} se mostrou bastante próximo, visto que seus valores expressam o P lábil em equilíbrio com a solução do solo e varia positivamente com o GSP. O P_{H_2O} representa o P em solução e esperava-se que este poderia correlacionar com o GSP, no entanto o coeficiente de correlação foi muito pequeno, não expressando relação entre as variáveis.

A Figura 1b mostra o agrupamento dos solos em função das variáveis que mais influenciam. Os solos são representados por números com legenda. À esquerda do eixo estão os solos mais influenciados pelo GSP (mesma posição na Figura 1a). O RL (amostra 20) é o que está mais próximo do GSP (mais afastado da origem) por ter o maior valor de GSP (Tabela 2). Os solos que apresentaram maiores valores de GSP são aqueles com baixa capacidade de adsorção do elemento, geralmente representados por solos de textura arenosa. Solos arenosos ácidos são os mais suscetíveis a perdas de P quando submetidos a elevadas aplicações de produtos fosfatados, o que pode ocasionar riscos ambientais (NAIR et al., 2004; DE BOLLE et al., 2013). À direita do eixo estão os solos com maiores valores de ISP e CSP (Tabela 2). Isso mostra que a Figura está representando de maneira correta a distribuição dos solos.

Visando a mostrar melhor representatividade no conjunto dos solos, as variáveis GSP, CSP e ISP também foram avaliadas separadamente nos Latossolos (Figura 2, PC2) e para os demais solos (Figura 3, PC3). Nos Latossolos, o fator 1 foi responsável por explicar 80,6% da variação dos resultados também sendo influenciado pelo ISP e pela CSP (Figura 2a). Os atributos Fe_{ox} , Al_{ox} , argila, Fe_{DCB} e Al_{DCB} representaram os componentes principais relacionados com a adsorção de P. Fontes e Weed (1996) estudaram a relação da adsorção de P com a constituição mineralógica de Latossolos Brasileiros e concluíram que os principais atributos ligados à adsorção do P foram os teores de Fe_{DCB} , Al_{DCB} e Al_{ox} , o que está em concordância com os resultados deste trabalho.

Diferentemente de quando todos os solos estavam agrupados, agora o Fe_{DCB} também influenciou na adsorção, provavelmente pelos elevados teores nos Latossolos (Tabela 2). No capítulo 2 ficou evidente a participação dos óxidos cristalinos na adsorção de P dos Latossolos que mesmo com baixos teores de óxidos mal cristalizados, adsorveram altas quantidades de P. Essa característica se torna muito importante nos Latossolos, que representam cerca de 60% das áreas de aptidão agrícola no Brasil (SOARES; ALLEONI, 2008) e recebem elevadas quantidades de adubos fosfatados.

Ainda em relação ao fator 1, o teor de MO não apresentou correlação significativa com a CSP e o ISP. Por se tratarem de solos altamente intemperizados, Latossolos contêm teores naturalmente baixos de MO (Tabela 2) e sua participação não se mostrou eficiente na sorção

de P. Vendrame et al. (2011) estudaram a correlação das formas de óxidos de ferro e de alumínio com a textura, mineralogia e carbono orgânico (CO) em Latossolos do Cerrado Brasileiro e notaram por meio da PCA que houve maior interação dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade com o CO, em relação aos óxidos de Fe cristalinos, podendo ser explicado pela maior superfície específica dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade, o que favoreceu a correlação com o teor de MO do solo. Ibraimo et al (2004), destacam que a interação da MO com óxidos pouco cristalinos retarda sua cristalização, evidenciando os maiores teores de óxidos pouco cristalinos em solos com elevado teor de MO. Nesse estudo os Gleissolos apresentaram os maiores teores de MO e de Fe_{ox} e Al_{ox} (Tabela 2), concordando com Ibraimo et al. (2004).

O fator 2 explicou somente 19,3% da variação dos resultados e foi influenciado pelo GSP. Porém, nenhum dos atributos se correlacionou de maneira significativa (Tabela 4).

Tabela 4 - Resultados das análises de componentes principais para os Latossolos (PC2)

n	Autovalores		Autovalores	
	Autovalores	Variância Total %	Acumulativo	Acumulativos %
1	2,42	80,60	2,42	80,60
2	0,58	19,39	3,00	100,00
3	0,00	0,00	3,00	100,00
	Autovetores		Correlações ⁽¹⁾	
	Fator 1	Fator 2	Fator 1	Fator 2
ISP	0,62	0,33	0,97	0,25
GSP	-0,48	0,88	-0,74	0,67
<u>CSP</u>	0,62	0,35	0,96	0,26
Correlações entre as propriedades dos solos				
	Fator 1	Fator 2		
P_{ox}	0,03	0,68		
Fe_{ox}	0,81	0,48		
Al_{ox}	0,81	0,40		
Argila	0,87	0,39		
P_{M1}	-0,25	0,61		
$P-H_2O$	0,37	0,33		
MO	0,39	0,64		
Fe_{DCB}	0,90	0,33		
Al_{DCB}	0,84	0,11		

⁽¹⁾ Correlações $\geq |0,70|$ são significativos (MANLY, 1994)

Figura 1 - Projeção das variáveis (a) e dos casos (b) submetidas a análise de componentes principais com alguns atributos em todos os solos estudados (PC1)

Nos demais solos, a MO voltou a fazer parte dos componentes principais (Tabela 5). Isso provavelmente devido ao fato de que os Gleissolos, Nitossolos, alguns Argissolos e o MT apresentaram altos teores de MO.

O fator 1 explicou 68,38% da variação dos resultados, e os atributos que apresentaram correlações significativas com os demais solos foram P_{ox} , Al_{ox} , argila e MO (Figura 3). Nota-se que as estruturas cristalinas deixaram de ser componentes principais nos demais solos, porém o Al_{DCB} está muito próximo de mostrar correlação $\geq |0,70|$ (Tabela 5). Como visto anteriormente, os óxidos de Al se destacam na adsorção do P por apresentar superfície específica maior que a dos óxidos de Fe (MESQUITA FILHO; TORRENT, 1993), o que possibilita sua maior interação com o P.

O fator 2 foi representado pelo GSP e mais uma vez não houve correlação significativa com os atributos (Tabela 5).

Tabela 5 - Resultados das análises de componentes principais para os demais solos (PC3)

n	Autovalores		Autovalores	
	Autovalores	Variância Total %	Acumulativo	Acumulativos %
1	2,05	68,38	2,05	68,38
2	0,95	31,59	3,00	99,97
3	0,00	0,03	3,00	100,00
	Autovetores		Correlações ⁽¹⁾	
	Fator 1	Fator 2	Fator 1	Fator 2
ISP	0,69	0,13	0,99	0,13
GSP	-0,22	0,98	-0,31	0,95
CSP	0,69	0,18	0,99	0,17
Correlações entre as propriedades dos solos				
	Fator 1	Fator 2		
P_{ox}	0,79	0,49		
Fe_{ox}	0,47	0,18		
Al_{ox}	0,90	0,22		
Argila	0,77	0,03		
P_{M1}	0,14	0,67		
$P-H_2O$	0,00	0,22		
MO	0,91	0,25		
Fe_{DCB}	0,40	-0,24		
Al_{DCB}	0,69	0,07		

⁽¹⁾ Correlações $\geq |0,70|$ são significativos (MANLY, 1994)

Figura 2 - Projeção das variáveis (a) e dos casos (b) submetidas a análise de componentes principais com alguns atributos somente nos Latossolos (PC2)

Apesar de não serem significativos na análise de componentes principais, os teores de P_{M1} e de P_{ox} mostraram as melhores correlações simples com o GSP. Mesmo não sendo utilizado nesse estudo, o P_{M1} já foi testado por outros pesquisadores e foi eficiente no cálculo do GSP (NAIR; HARRIS, 2004; GHOSH et al., 2011; ALLEONI et al., 2014). Na equação original, utiliza-se o P_{ox} , pois se considera que este ocupa os sítios de ligação por adsorção específica, mantendo maiores concentrações de P em solução (MCGECHAN; LEWIS, 2002). A concentração de P foi diretamente proporcional ao GSP e inversamente ao ISP e a CSP, como visto nas projeções das variáveis, em que o ISP e a CSP influenciaram os autovetores no fator 1 enquanto o GSP influenciou o fator 2. Nesse estudo, os baixos teores de P_{ox} podem ter influenciados na falta de correlação com o GSP.

Com intuito de apresentar a distribuição dos solos em função da suscetibilidade de perdas de P, construiu-se um dendograma dos solos com as mesmas variáveis ativas dos componentes principais, pela correlação de Pearson, utilizando todos os solos (Figura 4). A linha fenon (linha média) é a linha de corte traçada na metade da distância euclidiana máxima (RODRIGUES, 2012). Esta linha separa as classes estudadas e delimita o número de grupos a se formarem. Nesse caso, o dendograma foi separado formando dois grupos (I e II). O grupo I separa os solos que não se mostraram suscetíveis a perdas em função da CSP e do GSP. Já o grupo II reuniu os solos que se mostraram mais suscetíveis.

No capítulo 2 dessa dissertação essa distribuição ficou evidente (capítulo 2, Tabela 2). Observa-se que os solos dispostos no grupo I apresentaram baixos valores de GSP e consequentemente altos valores de CSP, significando que a capacidade de adsorção ainda é muito grande. No entanto, os solos do grupo II mostraram valores contrários, ou seja, maiores GSPs e menores CSPs, apresentando maior suscetibilidade a perdas de P. O uso do dendograma permitiu uma boa visibilidade da projeção dos solos determinada pela análise de componentes principais.

Figura 3 - Projeção das variáveis (a) e dos casos (b) submetidas a análise de componentes principais com alguns atributos nos demais solos estudados (PC3)

Figura 4 - Análise de Agrupamentos (*Cluster*) dos solos em função do ISP, CSP e GSP conforme a distância euclidiana pelo método da correlação de Pearson

Como visto na PCA, o GSP foi um parâmetro que não se correlacionou bem com os atributos dos solos, pois além de depender da concentração dos óxidos pouco cristalinos, ainda dependeu da capacidade de adsorção dos solos. Para facilitar a estimativa do valor do GSP, foram obtidas equações derivadas de regressões lineares múltiplas calculadas a partir dos atributos determinados pelas PCAs (Tabela 6). No capítulo 2 utilizou-se regressão linear simples para calcular a CSP dos solos. No entanto o coeficiente de determinação não mostrou um ajuste satisfatório ($R^2 = 0,76^{***}$) quando usada a soma dos teores dos óxidos ($Fe_{ox} + Al_{ox}$). A partir disso, testou-se a correlação múltipla com os óxidos de forma separada (Fe_{ox} e Al_{ox}) no intuito de melhorar o ajuste, porém o coeficiente continuou o mesmo ($R^2 = 0,76^{***}$, equação II). Maguire et al. (2000) também avaliaram as variáveis Fe e Al separadamente, e o coeficiente de determinação com a CSP aumentou de 0,89 para 0,91, mostrando pouca alteração em relação a soma dos óxidos.

Quando o teor de P_{ox} foi introduzido na equação, o ajuste melhorou ($R^2 = 0,87^{***}$, equação III). Na equação IV, além dos teores de óxidos pouco cristalinos, utilizaram-se também os teores cristalinos pela melhor representação dos Latossolos, o que levou a uma correlação bastante alta ($R^2 = 0,94^{***}$), e tornou possível uma predição mais precisa da CSP.

Mais uma vez notou-se a influência dos óxidos cristalinos nos Latossolos e a baixa representatividade dos pouco cristalinos. Outra variável testada foi o ISP_{84d} (Tabela 5, equação V), a qual apresentou um ótimo ajuste utilizando apenas o Fe_{ox} e o Al_{ox} ($R^2 = 0,94^{***}$).

Tabela 6 - Coeficientes para regressões lineares múltiplas de atributos do solo em relação à capacidade de sorção P (CSP) e índice de sorção de P aos 84 d de contato (ISP_{84d})

Parâmetro	Intercepto	Atributos		R^2
(I) CSP	+ 10,29	+ 0,60 Fe_{ox} + Al_{ox}^{***}		0,76 ^{***}
(II) CSP	+ 11,24	+ 0,52 Fe_{ox}^{**}	+ 0,62 Al_{ox}^{***}	0,76 ^{***}
(III) CSP	+ 3,99	+ 0,51 Fe_{ox}^{***}	+ 1,22 Al_{ox}^{***} - 0,63 P_{ox}^{***}	0,87 ^{***}
(IV) CSP	-0,17	+ 0,49 Al_{ox}^{***}	+ 0,01 Fe_{DCB}^{***} + 0,04 Al_{DCB}^{***}	0,94 ^{***}
(V) ISP_{84d}	+ 1,96	+ 0,32 Fe_{ox}^{***}	+ 0,85 Al_{ox}^{***}	0,94 ^{***}

^{**} $p < 0,01$; ^{***} $p < 0,001$

Utilizando da equação IV e V, pôde-se correlacionar o GSP observado com o GSP calculado a partir dos atributos acima (Figura 5a e 5b). O grau de correlação foi elevado ($R^2 = 0,98$) quando a equação IV foi utilizada para cálculo do GSP (Figura 5a), o que sugere a alta representatividade das estruturas cristalinas na adsorção do P em solos tropicais úmidos, bem como a influência dos óxidos mal cristalizados de Al. Na Figura 5b o GSP calculado pela equação V teve um coeficiente de determinação inferior ao da Figura 5a, e mostra que o ajuste não foi eficiente para alguns pontos. O uso da equação IV, além de possuir melhor ajuste que a equação V, fornece diretamente a CSP, o que viabiliza o uso do GSP.

Figura 5 - Relação entre o GSP observado e estimado pela equação IV (a) e V (b) para todos os solos

4.4 Conclusões

1. Quando utilizados todos os solos (PC1), os atributos Al_{ox} , argila, MO e Al_{DCB} foram os principais componentes relacionados à retenção de P.
2. O GSP não se correlacionou significativamente com nenhum dos atributos estudados.
3. Nos Latossolos (PC2), os componentes principais relacionados à adsorção de P foram o Al_{ox} , argila, Fe_{DCB} e Al_{DCB} . Sem a presença dos Latossolos (PC3), o teor de MO foi incluído, e os atributos P_{ox} , Al_{ox} , argila e MO foram os componentes principais nessa situação.
4. Os solos foram separados em dois grupos, e sete (PVA-1, PVA-2, PVA-4, PVA-5, TC, RR e RL) dos 29 solos apresentaram elevada suscetibilidade a perdas de P.

Referências

- ALLEONI, L.R.F.; BRINTON, S.R.; O'CONNOR, G.A. Runoff and leachate losses of phosphorus in a sandy Spodosol amended with biosolids. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 37, p. 259-265, 2008.
- ALLEONI, L.R.F.; FERNANDES, A.R.; CAMPOS, M. Degree of phosphorus saturation of an Oxisol amended with biosolids in a long-term field experiment. **Environmental Science and Pollution Research International**, New York, v. 21, p. 5511–5520, 2014.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R. Química dos solos altamente intemperizados. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v. 2, p. 381-447.
- ANDERSON, T.W. **An introduction to multivariate statistical analysis**. New York: Hoboken: John Wiley, 2003. 721 p.
- BACHE, B.W.; WILLIAMS, E.G. A phosphate sorption index for soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 22, p. 289-301, 1971.
- BEAUCHEMIN, S.; SIMARD, R.R. Soil phosphorus saturation degree: review of some indices and their suitability for P management in Québec. **Canadian Journal of Soil Science**, Ontario, v. 79, p. 615-625, 1999.
- BEYERS, R.J.; ODUM, H.T. **Ecological microcosms**. New York: Springer Verlag, 1993. 557 p.
- BRAGA, J.M.; DEFELIPO, B.V. Determinação estectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 21, p. 73-85, 1974.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: IAC, 1986. 94 p. (IAC. Boletim Técnico, 106).

CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Determinação da alumínio, cálcio e magnésio trocáveis em extrato de cloreto de potássio. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.;

CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001. cap. 9, p. 173-180.

DALLA COSTA, R. **Nutrientes na água de escoamento superficial em sistema plantio direto com mulching vertical**. 2004. 63 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

DE BOLLE, S.; DE NEVE, S.; HOFMAN, G. Rapid redistribution of P to deeper soil layers in P saturated acid sandy soils. **Soil Use and Management**, London, v. 29, p. 76-82, 2013.

DENARDIN, J.E.; KOCHHANN, R.A.; FAGANELLO, A.S.A.; MANHAGO, D.D. Vertical mulching" como prática conservacionista para manejo de enxurrada em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2847-2852, 2008.

EBERHARDT, D.N.; VENDRAME, P.R.S.; BECQUER, T.; GUIMARÃES, M.F. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em Latossolos sob pastagens no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1009-1016, 2008.

EDWARDS, A.C.; WITHERS P.J.A. Soil phosphorus management and water quality: a UK perspective. **Soil Use and Management**, Oxford, v. 14, p. 124-130, 1998.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212 p.

_____. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: SPI; Rio de Janeiro: CNPS, 1999. 412 p.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 72, p. 37-51, 1996.

GHOSH, A.K.; BARBOSA, J.; SILVA, I.R. An environmental threshold of soil test P and degree of P saturation of Brazilian Oxisols. **Clean Soil, Air, Water**, Weinheim, v. 39, p. 421-427, 2011.

IBRAIMO, M.M.; SCHAEFER, C.E.G.R.; KER, J.C.; LANI, J.L.; ROLIM-NETO, F.C.; ALBUQUERQUE, M.A.; MIRANDA, V.J. Gênese e micromorfologia de solos sob vegetação xeromórfica (Caatinga) na Região dos Lagos (RJ). **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 695-712, 2004.

INDIATI, R.; DIANA, G. Evaluating phosphorus sorption capacity of acidic soils by short-term and long-term equilibration procedures. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35, p. 2269-2282, 2005.

KAISER, H.F. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. **Psychometrika**, New York, v. 23, p. 187-200, 1958.

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J.J. Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v. 2, p. 381-447.

MAGUIRE, R.O.; FOY, R.H.; BAILEY, J.S.; SIMS, J.T. Estimation of the phosphorus sorption capacity of acidic soils in Ireland. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 52, p. 479-487, 2001.

MANLY, B.F.J. **Multivariate statistical methods: a primer**. 2nd ed. New York: Chapman & Hall, 1994. 215 p.

MCGECHAN, M.B.; LEWIS, D.R. Sorption of phosphorus by soil, part 1: principles, equations and models. **Biosystems Engineering**, Amsterdam v. 82, p. 1-24, 2002.

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

NAIR, V.D.; HARRIS, W.G. A capacity factor as an alternative to soil test phosphorus in phosphorus risk assessment **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 47, p. 491-497, 2004.

QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van. Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001. p. 181-188.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; SILVA, N.M. Extraction of phosphorus, potassium, calcium, and magnesium from soils by an ion-exchange resin procedure. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 17, p. 547-566, 1986.

RODRIGUES, A.L. **Dinâmica e correlações ambientais em um remanescente de Floresta Ombrófila Mista aluvial em Guarapuava**. 2012. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati, 2012.

SANCHEZ VALERO, C.; MADRAMOOTOO, C.A.; STÄMPFLI, N. Water table management impacts on phosphorus loads in tile drainage. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 89, p. 71-80, 2007.

SCHOUMANS, O.F. Determination of the degree of phosphorus saturation in non-calcareous soils. In: KOVAR J.L.; PIERZYNSKI G.M. (Ed.). **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals and waters**. Blacksburg: Virginia Tech University, 2009. p. 29-33. (Southern Cooperative Series Bulletin, 408)

SOARES, M.R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agronomia "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SOARES, M.R.; ALLEONI, L.R.F. Contribution of soil organic carbon to the ion exchange capacity of tropical soils. **Journal of Sustainable Agriculture**, New York, v. 32, p. 439-462, 2008.

STATSOFT. **Statistica 7.0 software**. Tucksá, 2005.

VAN DER ZEE, S.E.A.T.M.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 17, p. 35-41, 1988.

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

VENDRAME, P.R.S.; EBERHARDT, D. N.; BRITO, O.R.; MARCHÃO, R. L.; BECQUER, C.Q.T. Formas de ferro e alumínio e suas relações com textura, mineralogia e carbono orgânico em Latossolos do Cerrado. **Semina**, Londrina, v. 32, p. 1657-1666, 2011.

ANEXOS

Anexo A

Figura A1 - Isotermas de adsorção de P nos 29 solos estudados

Figura A2 - Isotermas de adsorção de P nos 29 solos estudados

Figura A3 - Isotermas de adsorção de P nos 29 solos estudados

Figura A4 - Isothermas de adsorção de P nos 29 solos estudados

Tabela A1 - Porcentagem de P adsorvido em função dos diferentes períodos de reação

Solos	1 d		3 d		7 d		21 d		42 d		84 d	
	-----		-----		-----		-----		-----		-----	
						%						
GM	31	e	35	d	42	c	47	b	47	b	58	a
LV _{wf}	23	e	30	d	37	c	48	b	51	a	51	a
LA _{wf}	15	e	19	d	32	c	35	c	38	b	42	a
LV _{ef}	13	f	20	e	33	d	37	c	43	b	45	a
NV _{ef}	17	f	26	e	28	d	38	c	43	b	52	a
MT	17	f	28	e	31	d	39	c	43	b	50	a
LV-2	13	e	22	d	23	d	36	c	35	b	46	a
LA-2	14	d	14	d	14	d	24	c	28	b	44	a
NX	18	f	19	e	26	d	54	c	63	b	67	a
GX	9	f	3	e	26	d	37	c	41	b	50	a
LA-1	9	d	11	c	15	b	16	b	17	b	28	a
CX	12	e	16	d	16	d	21	c	24	b	32	a
PV-2	7	e	13	d	15	d	20	c	23	b	27	a
LV-1	6	f	10	e	14	d	21	c	25	b	35	a
LVA-3	5	e	8	d	8	d	12	c	14	b	23	a
PVA-6	5	e	14	d	17	c	31	b	37	a	38	a
LVA-1	6	d	7	d	7	d	23	c	29	b	46	a
PVA-3	7	e	10	d	13	c	22	b	22	b	31	a
PVA-5	6	d	9	c	10	c	17	b	18	b	30	a
LVA-2	6	e	8	d	9	cd	10	c	14	b	24	a
SX	5	c	6	c	6	c	15	b	14	b	24	a
PVA-4	14	d	14	d	17	c	18	c	25	b	31	a
RQ	9	e	9	e	11	d	15	c	25	b	34	a
RL	10	e	13	d	13	d	14	c	20	b	22	a
PVA-1	5	c	5	c	5	c	6	c	14	b	19	a
PV-1	8	e	9	e	10	cd	10	c	21	b	24	a
PVA-2	6	c	6	c	6	c	7	c	14	b	20	a
RR	9	c	9	c	9	c	10	c	15	b	26	a
TC	7	c	10	b	10	b	11	b	11	b	18	a

Teste Tukey (SASM AGRI). Valores seguidos da mesma letra na linha não diferem ($p < 0,01$). As linhas tracejadas dividem os grupos pela dose de P adicionada

Tabela A2 - Índice de sorção de P (ISP) com diferentes períodos de reação

Solos	ISP _{1d}		ISP _{3d}		ISP _{7d}		ISP _{21d}		ISP _{42d}		ISP _{84d}	
----- mg kg ⁻¹ -----												
GM	2811	e	3231	d	4002	c	4481	b	5694	a	5691	a
LV _{wf}	2115	e	2785	d	3469	c	4580	b	4960	a	4976	a
LA _{wf}	1350	e	1755	d	2995	c	3223	c	3560	b	3924	a
LV _{ef}	1163	e	1815	d	3056	c	3411	b	4233	a	4266	a
NV _{ef}	812	f	1293	e	1393	d	1972	c	2273	b	2860	a
MT	824	f	1393	e	1527	d	2045	c	2283	b	2676	a
LV-2	608	e	1078	d	1120	d	1690	c	1834	b	2443	a
LA-2	670	d	672	d	678	d	1229	c	1426	b	2341	a
NX	297	f	859	e	940	d	1377	c	1538	b	1895	a
GX	621	e	688	e	929	d	2102	c	2509	b	2737	a
LA-1	313	d	390	c	537	b	574	b	592	b	1009	a
CX	406	e	555	d	557	d	762	c	851	b	1153	a
PV-2	257	e	467	d	512	d	697	c	808	b	964	a
LV-1	223	f	335	e	508	d	743	c	891	b	1269	a
LVA-3	176	e	261	d	273	d	428	c	487	b	809	a
PVA-6	99	e	276	d	342	c	609	b	751	a	777	a
LVA-1	107	d	129	d	143	d	456	c	582	b	963	a
PVA-3	130	e	198	d	250	c	426	b	432	b	613	a
PVA-5	109	d	176	c	184	c	323	b	353	b	604	a
LVA-2	106	d	159	c	169	c	186	c	266	b	481	a
SX	91	c	115	c	122	c	271	b	286	b	466	a
PVA-4	126	d	132	d	163	c	162	c	231	b	292	a
RQ	87	e	88	e	102	d	137	c	237	b	329	a
RL	91	d	118	c	121	c	130	c	179	b	202	a
PVA-1	49	c	50	c	49	c	56	c	127	b	170	a
PV-1	70	d	79	d	89	c	90	c	191	b	223	a
PVA-2	52	c	56	c	58	c	59	c	123	b	186	a
RR	80	c	80	c	86	c	91	c	138	b	241	a
TC	63	c	89	b	91	b	95	b	96	b	168	a

Teste Tukey (SASM AGRI). Valores seguidos da mesma letra na linha não diferem (p<0,01). As linhas tracejadas dividem os grupos pela dose de P adicionada

Anexo B

Tabela B1- Grau de saturação de P (GSP) e fator de escala α em função do tempo de contato

Solos	ISP _{1d}		ISP _{3d}		ISP _{7d}		ISP _{21d}		ISP _{42d}		ISP _{84d}	
	α	GSP	α	GSP	α	GSP	α	GSP	α	GSP	α	GSP
		%		%		%		%		%		%
LVA-1	0,20	10	0,24	9	0,26	8	0,80	3	1,01	2	1,66	1
LVA-2	0,15	26	0,20	19	0,21	18	0,23	17	0,31	12	0,53	7
LVA-3	0,21	10	0,30	7	0,32	7	0,48	4	0,55	4	0,90	2
LV-1	0,23	8	0,34	5	0,50	4	0,72	2	0,86	2	1,22	1
LV-2	0,21	6	0,37	3	0,38	3	0,57	2	0,62	2	0,82	2
LVef	0,33	10	0,49	7	0,81	4	0,90	4	1,11	3	1,11	3
LVwf	0,56	0	0,73	0	0,91	0	1,20	0	1,30	0	1,31	0
LA-1	0,23	17	0,28	14	0,37	11	0,39	10	0,40	10	0,66	6
LA-2	0,52	3	0,52	3	0,52	3	0,94	1	1,09	1	1,77	1
LAwf	0,39	1	0,50	0	0,86	0	0,93	0	1,02	0	1,13	0
PVA-1	0,30	20	0,30	20	0,30	20	0,33	18	0,68	9	0,89	7
PVA-2	0,37	38	0,39	37	0,40	36	0,40	35	0,68	21	0,96	15
PVA-3	0,21	43	0,27	33	0,31	28	0,47	19	0,48	19	0,64	14
PVA-4	0,19	23	0,20	22	0,24	19	0,24	19	0,32	14	0,39	11
PVA-5	0,18	57	0,23	45	0,24	44	0,34	31	0,36	29	0,54	19
PVA-6	0,08	21	0,20	9	0,24	7	0,41	4	0,51	3	0,52	3
PV-1	0,23	14	0,25	12	0,28	11	0,29	11	0,57	6	0,66	5
PV-2	0,13	12	0,23	7	0,25	6	0,33	5	0,38	4	0,45	4
RQ	0,25	14	0,26	14	0,29	12	0,38	9	0,63	5	0,87	4
RL	0,18	50	0,21	43	0,21	43	0,22	41	0,27	34	0,29	31
RR	0,26	31	0,26	31	0,28	30	0,29	28	0,39	21	0,63	13
NX	0,15	8	0,42	3	0,46	3	0,66	2	0,74	2	0,91	1
NVef	0,23	1	0,36	0	0,39	0	0,55	0	0,64	0	0,80	0
GX	0,19	37	0,20	34	0,25	28	0,48	15	0,56	13	0,60	12
GM	0,30	19	0,34	17	0,40	14	0,45	13	0,55	10	0,55	10
CX	0,27	5	0,36	4	0,36	4	0,49	3	0,54	3	0,73	2
SX	0,08	22	0,10	18	0,10	17	0,22	8	0,21	9	0,34	5
TC	0,31	25	0,41	19	0,41	19	0,43	18	0,43	18	0,70	11
MT	0,18	26	0,27	17	0,30	16	0,38	12	0,42	11	0,48	10
Médias	0,25		0,32		0,37		0,50		0,61		0,80	
Desvio Padrão	0,11		0,13		0,19		0,25		0,27		0,36	
CV (%)	43,73		39,77		50,42		48,99		44,83		44,75	