

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

Adsorção de fósforo em novas áreas de uso agrícola no Brasil

Pedro Ernesto Ronzani

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

**Piracicaba
2023**

Pedro Ernesto Ronzani
Engenheiro Agrônomo

Adsorção de fósforo em novas áreas de uso agrícola no Brasil

Orientador:
Prof. Dr. **PAULO SERGIO PAVINATO**

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

Piracicaba
2023

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

Ronzani, Pedro Ernesto

Adsorção de fósforo de solos em novas áreas de uso agrícola no Brasil / Pedro Ernesto Ronzani. - Piracicaba, 2023.

76 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

1. Adsorção de fósforo 2. Isoterma de Langmuir 3. Adubação 4. Solos tropicais
L. . I. Título

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Hélio e Bernadete,

pelo exemplo, carinho e dedicação com que criaram a mim e meus irmãos

Aos meus irmãos, João e Estêvão,

que apesar da distância sempre foram grandes companheiros

À minha esposa, Priscila,

por toda paciência, suporte e exemplo que é em minha vida

À minha pequena Catarina,

te esperamos ansiosamente, minha filha

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À sociedade paulista, que possibilita, através de sua incansável força de trabalho, há mais de 100 anos, a existência e manutenção da Universidade de São Paulo e da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, um dos câmpus fundadores da USP e minha alma mater.

À Universidade de São Paulo, que me acolheu há 14 anos atrás, e hoje, novamente, me acolhe em seu campus Luiz de Queiroz.

Ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, que através de todos os seus docentes, funcionários e discentes, me proporcionaram esta oportunidade de crescimento técnico-científico, profissional e pessoal, e especialmente a seus docentes que, após mais de uma década, promoveram significativas melhorias e aproximação com a sociedade no departamento de Ciência do Solo.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Pavinato, por todo o suporte e apoio durante este período, e que, mesmo à distância muitas vezes, sempre esteve disponível e disposto a me auxiliar em todos os temas e fornecer seu suporte e amizade, orientação e aconselhamento sem medir esforços.

Aos companheiros de pós-graduação e laboratório João Henrique Luz, Augusto Leão, Mateus Sangiovo, e especialmente à Ana Paula Bettoni Teles, uma das melhores profissionais com quem tive o prazer de trabalhar e que, assim como os demais, foi fundamental nesta jornada e sem os quais este trabalho jamais seria concluído.

A todos os profissionais que me auxiliaram na busca pelas amostras de solo com as quais a realização deste trabalho foi possível, e também a todos que me ajudaram, direta ou indiretamente, ao longo de todo o percurso que resultou nesta dissertação.

Muito obrigado!

“Quem todo quer, todo perde”

Ditado popular rememorado por Gilberto Freyre e Mary del Priore

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Importância do fósforo para cultivo em solos tropicais	15
2.2. Dinâmica da adsorção de P em solos tropicais.....	17
2.3. Modelagem da adsorção de P em solos tropicais	18
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	21
3.1. Determinação das áreas de estudo e caracterização	21
3.2. Caracterização das amostras de solo	29
3.2.1. Atributos químicos	29
3.2.2. Adsorção de P.....	29
3.2.3. Mineralogia.....	33
3.3. Isoterma de Langmuir.....	33
3.4. Isoterma de Freundlich	36
3.5. Atributos físico-químicos	41
3.6. Adsorção de P.....	50
3.7. Curva de CMAP para as amostras analisadas, segmentadas por classe de uso.....	55
3.8. Correlação do P-rem com o teor de Argila dos solos analisados	57
3.9. Correlação da CMAP com atributos dos solos analisados	57
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
REFERÊNCIAS	68

RESUMO

Adsorção de fósforo em novas áreas de uso agrícola no Brasil

O teor de fósforo (P) disponível nos solos é, sabidamente, um dos principais fatores limitantes à produção agrícola em solos tropicais. O objetivo deste estudo foi compreender e quantificar a capacidade de adsorção e a reatividade de diversos solos brasileiros ao P, com enfoque em novas áreas de abertura distribuídas ao longo de 12 estados brasileiros nas regiões Norte, Centro-Oeste e Nordeste, compreendendo as ordens dos Latossolos, Argissolos, Neossolos e Plintossolos em dois sistemas de manejo, solos cultivados e não cultivados. Foram determinadas as seguintes características de cada amostra: teor de argila, silte e areia; teor de cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), matéria orgânica (M.O.), pH, acidez potencial ($H + Al$), capacidade de troca de cátions (CTC) e saturação da CTC por cátions básicos (V%); e também os teores de Ferro e Alumínio com os extratores oxalato de amônio (Fe_{ox} e Al_{ox}) e ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_{DCB} e Al_{DCB}). Posteriormente, foi determinado o P remanescente (P-rem) no solo, e a partir deste resultado os solos foram classificados em três classes para serem determinadas diferentes concentrações de P em solução para estimativa da capacidade máxima de adsorção de P (CMAP). Os pontos foram então ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich através da linearização das equações e através de método não linear, com o auxílio da ferramenta *solver* do MS Excel. O uso dos modelos não lineares permitiu um ajuste levemente superior das isotermas aos dados experimentais, porém não significativo ($p < 0,05$). O modelo proposto por Freundlich apresentou ajuste também levemente superior aos pontos experimentais, porém não permite, como o modelo de Langmuir, a determinação da CMAP. Os dados de CMAP não apresentaram distribuição normal, e a correlação de Spearman entre a CMAP e os teores de Al_{ox} e Al_{DCB} foi significativa a $p < 0,001$ tanto para solos cultivados como não cultivados, já com o Fe_{DCB} a correlação foi significativa a $p < 0,05$. O teor de argila, a M.O. e o Fe_{ox} apresentaram correlação significativa com a CMAP a $p < 0,001$ para solos cultivados, e a $p < 0,01$ para solos não cultivados.

Palavras-chave: Fósforo; CMAP; Solos tropicais; Latossolos

ABSTRACT

Phosphorus adsorption in new areas of agriculture in Brazil

Phosphorus (P) content in soils is known to be one of the main limiting factors to agricultural production in tropical and humid soils. This study aims to better understand and quantify the adsorption capacity and reactivity of several Brazilian soils with P, focusing on a wide territorial reach distributed throughout 12 Brazilian states in the North, Midwest and Northeast regions and comprising the orders of the Latosols, Argisols, Neosols and Plinthssols in two management systems, cultivated and uncultivated soils. The remaining phosphorous (P-rem) was determined in each sample extracted from the first 20 centimeters of the soil, and, based on these results the soils were classified into three classes to, subsequently, have 11 well distributed points of initial and final P concentration determined. The soil was stirred for 24 hours with the P solution for subsequent centrifugation and determination of the P content in the supernatant solution. The points were adjusted to the Langmuir and Freundlich isotherms by linearization of equations or by nonlinear method, using MS Excel solver tool. The use of nonlinear models allowed a slightly superior adjustment of isotherms to experimental data, but not significant ($p < 0.05$). The model proposed by Freundlich presented adjustment also slightly superior to the experimental points, but does not allow, as the Langmuir model, the determination of the Maximum Phosphorus Adsorption Capacity (CMAP). The following characteristics of each sample were also determined: clay, silt and sand content; calcium (Ca), magnesium (Mg), potassium (K), organic matter (O.M.), pH, potential acidity (H + Al), cation exchange capacity (CTC) and CTC saturation by basic cations (V%); and finally, the iron and aluminum contents with the extractors ammonium oxalate (Fe_{ox} and Al_{ox}) and dithionite-citrate-bicarbonate (Fe_{DCB} and Al_{DCB}). The CMAP data did not present normal distribution, and Spearman's correlation between CMAP and Al_{ox} and Al_{DCB} contents was significant at $p < 0.001$ for both cultivated and uncultivated soils, while with Fe_{DCB} the correlation was significant at $p < 0.05$ and was not significant with pH. The clay content, O.M. and Fe_{ox} showed significant correlation with CMAP at $p < 0.001$ for cultivated soils, and $p < 0.01$ for non-cultivated soils.

Keywords: Phosphorus; CMAP; Tropical soils; Latosols

1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um elemento essencial para todas as formas de vida conhecidas e um suprimento adequado é necessário nos solos agrícolas para atender às demandas das culturas e manutenção da saúde dos animais em pastejo (DALY et al., 2015). Solos brasileiros tropicais possuem, geralmente, teores disponíveis de P muito baixos para as culturas em condições naturais, sendo que a partir desta deficiência se dá a necessidade de correção dos teores deste nutriente.

Em regiões com agricultura consolidada, os solos normalmente apresentam teores de nutrientes adequados para as culturas, porém, em regiões onde ainda se pratica a pecuária extensiva, geralmente os teores são ainda muito próximos dos naturais do solo ou mesmo inferiores aos teores encontrados antes da conversão em pastagem (LANGE et al., 2019). Esta pecuária é feita sob pastagens manejadas de forma muito pouco intensiva e com baixa capacidade de produção de forragem de qualidade. Fatores como os cultivares adotados, manejo de piquetes e, principalmente, teores de nutrientes no solo e adubação são os principais limitantes a esta produção.

Segundo Novais & Smyth (1999), com o aumento do grau de intemperismo, o solo tende a se tornar mais eletropositivo, sua capacidade de troca catiônica efetiva cai junto com a saturação por cátions básicos, e a adsorção aniônica aumenta, tendo como resultado solos como os Latossolos, que são ácidos, lixiviados e muito pobres em P disponível. Uma vez que solos intemperizados representam a maioria dos solos agricultáveis no Brasil o entendimento da dinâmica do P nos solos brasileiros se mostra muito relevante pela limitação que este nutriente imprime à produtividade das culturas quando em solos intemperizados não corrigidos. Ainda, de acordo com o mapeamento de solos do Brasil, a ordem dos Latossolos, sozinha, compreende mais de 32% de toda a extensão do território brasileiro com solos, sendo a ordem mais expressiva, seguida pelos Argissolos, que representa pouco mais de 27% (Embrapa Solos, 2020). Nos biomas Cerrado e Amazônia, locais do presente estudo, se concentram solos com níveis de correção ainda baixos para o P, que apresentam o maior potencial de resposta à adubação corretiva com este nutriente. Dentro deste contexto, Demattê et al. (2022) afirma que a compreensão do espaço é primordial para pensar nas melhores estratégias de manejo para a agricultura brasileira, e que o foco em fertilizantes, sem considerar outras variáveis do solo, está mudando para um novo, mais holístico, paradigma.

A determinação da quantidade de P necessária a ser aplicada via adubação para que se chegue a um teor adequado no solo pode ser feita através do conhecimento da relação de equilíbrio entre a fração adsorvida e a fração disponível. Uma das características utilizadas para mensurar o grau de interação entre o P e a matriz mineral dos solos é a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), que pode ser calculada através da isoterma de adsorção de Langmuir (SOUZA et al., 2017). Há ainda a possibilidade de descrever o comportamento da adsorção de P no solo ajustando dados experimentais a outros modelos com excelentes performances, como a isoterma de Freundlich, que segundo Farias et al. (2009) prevê a energia de adsorção do P à uma superfície sólida decrescendo de maneira logarítmica à medida que a superfície é coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir, que modela o comportamento soluto-superfície com a premissa de uma energia de adsorção constante.

Dados do MapBiomias (2020) mostram que hoje o bioma Amazônico e o Cerrado, possuem uma área de uso agrícola, pecuário ou silvícola de mais de 150 milhões de hectares, representando cerca de 25% da área somada destes dois biomas (619 milhões de hectares). Considerando esta ocupação desde 1985 e utilizando dados (já à época disponíveis) do satélite Landsat 5, podemos observar a transição do tipo de cobertura vegetal nestes dois biomas para áreas de exploração agrosilvipastoril ao longo de toda esta série histórica, com uma expansão da ordem de 2,15 vezes. Em 1985, a região apresentava uma área total com este uso de cerca de 69,8 milhões de hectares. Grande parte desta expansão se deu em áreas de formação florestal (55,5 milhões de hectares convertidos, ou cerca de 69% da expansão) e de formação savânica (18,5 milhões de hectares, ou 23%). É importante destacar que desta área transformada, apenas uma parcela hoje tem uso agrícola, o maior vetor de transformação do uso do solo é a conversão em pastagens. De toda a área que foi convertida em uso agrosilvipastoril nestes últimos 37 anos, 75% foram transformadas em pastagens e apenas 18% em agricultura. Ainda, dentro deste período, cerca de 7,7 milhões de hectares foram convertidos de pastagens para agricultura.

Estes mais de 100 milhões de hectares de pastagens nestes dois biomas compõem um grande banco de terras parcialmente sub-explorado. Dados, também do MapBiomias (2020), nos ajudam a entender a qualidade destas pastagens através de três níveis de degradação (severa, moderada e sem degradação) cabendo destacar que, para estes dois biomas (Amazônia e Cerrado), 13% do total da área de pastagem está no nível de degradação severa (13 milhões de hectares), 37% no nível moderado (38 milhões de hectares) e 50% no nível sem degradação (51,6 milhões de hectares). Estas áreas altamente degradadas estão concentradas em regiões com baixa capacidade produtiva, com destaque para o estado do Mato Grosso do Sul. As

limitações produtivas destes locais estão associadas principalmente à textura dos solos (muito arenosa), baixa capacidade de retenção de água, temperaturas elevadas e alta incidência de veranicos (períodos sem precipitação dentro da janela de cultivo).

Apesar de muitas vezes apresentarem limitações para intensificação através da agricultura, estas áreas têm potencial para ampliar a produção agrícola brasileira, e por isso a melhor compreensão das regiões onde este tipo de uso do solo mais se concentra é imperativa como arcabouço técnico para sua intensificação. Portanto, a determinação da CMAP permite um entendimento bastante prático do potencial de adsorção de P destes solos e pode auxiliar na geração de recomendação de uso racional do nutriente para correção de seus teores no solo até níveis considerados suficientes, o que impacta diretamente no potencial produtivo destas regiões. Desta maneira, um estudo amplo em termos territoriais é uma importante fonte de informação para tomada de decisão e auxílio na intensificação do uso do solo.

O presente trabalho focou na coleta de amostras de solo sob diferentes tipos de uso, em diversas regiões do centro-norte brasileiro, possibilitando estudar o comportamento do P nestas amostras, bem como mensurar outras características do solo do ponto de vista físico, químico e mineralógico que possam afetar a disponibilidade deste nutriente às plantas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Importância do fósforo para cultivo em solos tropicais

O P é um macronutriente fundamental para as culturas, sendo constituinte da membrana fosfolipídica das células vegetais, do DNA e RNA, das moléculas de ATP e ADP, entre outras inúmeras funções (TAIZ; ZEIGER, 2013). Boa parte do território brasileiro está sob condições de forte intemperismo (condições de elevadas temperaturas e precipitação), com exceções no semiárido nordestino e regiões de elevadas altitudes do sul e sudeste, segundo mapeamento feito por Fontes (2015). Este mesmo autor ainda conclui que é de se esperar solos intensamente lixiviados e mais desenvolvidos nestas regiões de intemperismo forte, como Latossolos e Argissolos.

Segundo Novais e Smyth (1999), solos intensamente intemperizados apresentam uma dinâmica particular com o P, uma vez que a forma disponível para as plantas, os íons H_2PO_4^- , e HPO_4^{2-} , apresentam forte interação com a fração coloidal, notadamente os óxidos de ferro e alumínio. Os mesmos autores ainda consideram que esta interação se dá de forma mais ou menos intensa, e é regulada por fatores como a própria mineralogia do solo, pH, teor de P aportado, e tempo de reação. A tendência, com o passar do tempo, é que o fosfato forme ligações cada vez mais fortes com a fração argila, que passam a ser irreversíveis em condições naturais. É comum que cerca de 90% do P seja fixado logo na primeira hora de contato com o solo, embora a reação possa durar ainda por dias ou meses (SANCHEZ; UEHARA, 1980). Esta interação faz com que o P aplicado no solo possua baixa eficiência agronômica, e quanto maior a superfície de contato, mais rápida é a reação de adsorção. Solos com baixos teores de P disponível apresentam esta característica como um dos principais fatores limitantes à produtividade das culturas.

O manejo de P em solos tropicais pode ser subdividido em práticas corretivas, que seriam necessárias apenas uma única vez caso a estratégia adotada seja de correção total, e práticas de manutenção, feitas geralmente de forma anual nas culturas. Solos sem correção de P apresentam, muitas vezes, um baixo estímulo ao crescimento e multiplicação de raízes, por isso práticas corretivas são importantes, a fim de garantir uma maior exploração inicial do volume de solo pelas culturas e, conseqüentemente, melhorando a disponibilidade de outros nutrientes e também de água (AMY BONSER; LYNCH, 1996; DREW, 1975; GERSANI; SACHS, 1992; LYNCH; BEEBE, 1995; LYNCH; BROWN, 2001).

Nas regiões dos biomas Cerrado e Amazônia, além dos solos altamente intemperizados, o regime pluviométrico apresenta sazonalidade semelhante, com períodos de seca e de chuvas bem definidos. A safra ocorre durante o período úmido, e este período é caracterizado pela ocorrência de intervalos sem precipitação, os chamados veranicos, em maior ou menor intensidade e frequência de acordo com a localidade dentro do bioma (ALBUQUERQUE; SILVA, 2008). Durante estes períodos, uma exploração adequada do perfil do solo pelas raízes permite um melhor uso da água disponível e constitui estratégia para mitigar o impacto de períodos sem precipitação.

Uma dimensão da preponderância de solos altamente intemperizados no território brasileiro pode ser observada na tabela 1, onde foi calculada a área de cada ordem de solo de acordo com o mapeamento exploratório de solos da Embrapa. Nesta tabela vemos que quase um terço de todo o território nacional coberto por solos tem como ordem dominante os Latossolos, seguida por proporção quase igual para Argissolos. Estes são solos que, por definição, apresentam baixa fertilidade química, o que os classifica como distróficos, característica fruto de seu alto nível de intemperismo.

Tabela 1 - Área coberta por cada ordem de solo no Brasil.

ORDEM	Área (ha)	%
LATOSSOLOS	268.156.980 ha	32,2%
ARGISSOLOS	228.537.327 ha	27,4%
NEOSSOLOS	112.259.415 ha	13,5%
PLINTOSSOLOS	58.970.137 ha	7,1%
CAMBISSOLOS	44.654.435 ha	5,4%
GLEISSOLOS	39.764.164 ha	4,8%
LUVISSOLOS	24.190.800 ha	2,9%
PLANOSSOLOS	22.655.986 ha	2,7%
ESPODOSSOLOS	16.750.652 ha	2,0%
NITOSSOLOS	9.653.248 ha	1,2%
CHERNOSSOLOS	3.720.603 ha	0,4%
VERTISSOLOS	1.763.087 ha	0,2%
AFLORAMENTOS DE ROCHAS	1.082.755 ha	0,1%
DUNAS	430.103 ha	0,1%
ORGANOSSOLOS	223.132 ha	0,0%
TOTAL	832.812.823 ha	100,0%

Fonte: Embrapa Solos (2020)

2.2. Dinâmica da adsorção de P em solos tropicais

A disponibilidade de P nos solos é regulada por inúmeros fatores, como: material de origem, estágio de intemperismo (NOVAIS; SMYTH, 1999), mineralogia, pH, teor de matéria orgânica, entre outros (DE CAMARGO et al., 2010; NOVAIS et al., 2007). O fator intemperismo contribui para a remoção de elementos químicos e para a formação de novos materiais, sendo comum a perda de compostos mais facilmente solubilizados, contendo silício e cátions básicos (RAIJ, 2011). Segundo Kämpf, Curi, e Marques (2019) o processo de remoção de silício dos minerais do solo através da hidrólise faz com que os minerais primários sejam despolimerizados, ocasionando a liberação de H_4SiO_4 e cátions básicos. Sob condições intensas de intemperismo, boa parte do Si é lixiviado, e a fração que precipita o faz sob a forma de caulinita, além da formação de óxidos e hidróxidos de Fe e Al, sendo a natureza e a frequência dos minerais precipitados diretamente dependentes das condições de pluviometria e drenagem. Estes minerais formadas sob forte intemperismo possuem sítios de ligação com forte afinidade pelo fosfato (SPOSITO, 2008).

A área específica dos argilominerais é fator determinante para a densidade de sítios com atividade iônica e, conseqüentemente, capacidade de adsorção. Em revisão publicada por Gérard (2016), foram levantados dados de área superficial específica para a caulinita variando entre 9,1 e 44 $m^2 g^{-1}$, predominando valores próximos ao limite inferior, e valores entre 40 e 120 $m^2 g^{-1}$ para óxidos e hidróxidos de Fe e Al (Gibbsita, Goethita e Hematita). Esta grande área superficial específica dos sesquióxidos os faz ter uma capacidade de adsorção de fosfato muito superior à da caulinita, o que explica uma variabilidade na CMAP mesmo em situações com teor de argila semelhantes em solos muito intemperizados. Se o solo tiver um caráter mais oxidico tenderá a ter uma CMAP maior do que a de um solo com caráter mais caulínico, porém de teor de argila semelhante. Ainda, foram encontrados valores de capacidade de ligação de fosfato (em $mg P mg^{-1}$) até mil vezes superiores em óxido pouco cristalinos de Al (Bohemita) quando comparado com caulinita (GÉRARD, 2016).

Complementarmente, o fator tempo promove uma ligação mais forte entre o fosfato e a fração argila do solo. Mais de 90% do P aplicado pode ser fixado logo na primeira hora de contato com o solo (GONÇALVES et al., 1989), e esta primeira fase é seguida, então, por uma segunda, bem mais lenta (NOVAIS et al., 2007). Esta cinética de adsorção do P foi estudada por diversos autores e, segundo Novais, Smyth e Nunes, (2007), esta adsorção em fases é caracterizada por uma atração eletrostática inicial bastante rápida do ânion fosfato à superfície

dos argilominerais e que com a aproximação do P à superfície adsorvente, ocorre uma troca de ligantes com a formação de ligações coordenadas simples. A segunda fase, mais lenta, envolve a formação de uma ligação adicional à primeira, chamada de ligação bidentada ou binuclear, pela troca de mais um ligante OH^- da superfície do mineral por um oxigênio do fosfato, formando uma ligação irreversível e compondo a fração de P não-lábil do solo (HINGSTON; POSNER; QUIRK, 1974; MUNNS; FOX, 1976; PARFITT; RUSSELL, 1977).

2.3. Modelagem da adsorção de P em solos tropicais

A cinética de interação entre o P e os argilominerais é frequentemente descrita através das isotermas propostas por Langmuir (1918) e Freundlich et al. (1906). Segundo Olsen e Watanabe (1957), a isoterma de Langmuir se ajustou melhor à experimentos para avaliação da adsorção de P com soluções diluídas e permite uma abordagem teórica sobre indicadores de retenção de P no solo. Dentre estes fatores, os autores citam a possibilidade de determinação de uma constante relacionada à capacidade máxima de adsorção de P (CMAP). Holford, Wedderburn e Mattingly (1974), chegaram a conclusão semelhante estudando solos da Inglaterra e do leste australiano, onde a isoterma de Langmuir foi um excelente modelo para descrever o processo de adsorção de P ao solo utilizando soluções de baixa concentração e assumindo que o processo acontece em duas fases com energias de ligação contrastantes.

A isoterma de Langmuir é uma função hiperbólica descrita pela equação $Q = \frac{abC}{1 + aC}$, em que C é a concentração de P na solução de equilíbrio (mg L^{-1}), Q é a quantidade de P adsorvido ao solo (mg g^{-1}), b é a capacidade máxima de adsorção de P (mg g^{-1}) e a é a constante relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1}) de P ao solo (DE FARIAS et al., 2009).

Dentre os principais indicadores utilizados para caracterizar o comportamento adsorativo do solo, podemos destacar a CMAP e a capacidade tampão do solo (CT) ou fator capacidade de P (FCP). O FCP ou poder tampão de fosfato, é definido pela razão de equilíbrio entre a quantidade de P-lábil (Q) e o P em solução (I) e representa uma medida da capacidade do solo em manter um nível determinado de P em solução. As características e o teor dos constituintes minerais da fração argila são responsáveis pela velocidade do processo de passagem do P lábil para o P não-lábil (NOVAIS; SMYTH, 1999). Os autores, citando Novais e Kamprath (1978) e Ozanne (1980), ainda consideram que este equilíbrio entre as duas frações de P (relação Q/I) é razoavelmente constante, sendo uma propriedade intrínseca do solo. Segundo Broggi et al.

(2011), as características dos solos que melhor refletem o FCP foram o P remanescente (P-rem), CMAP e teor de argila.

A CMAP é um parâmetro bastante útil para caracterizar a capacidade total de adsorção de P de um solo (MENOTTI et al., 2014). A quantidade máxima de adsorção de P de um dado solo é interpretada, geralmente, como uma constante, e trata-se do máximo da fração P-lábil (Q) do solo.

Isotermas de adsorção de P têm sido amplamente utilizadas para caracterizar o status do P e para estabelecer a necessidade de fertilizantes fosfatados nos solos (ANGHINONI; BALIGAR; WRIGHT, 1996). Com base nisto, a modelagem do comportamento adsorativo do P em solos é imprescindível para uma boa compreensão da dinâmica deste nutriente em diferentes faixas de concentração, o que permite entender qual o comportamento esperado para o P ao longo de diversas concentrações iniciais.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Determinação das áreas de estudo e caracterização

A determinação das áreas de interesse para este estudo seguiu uma avaliação do mapeamento de uso da terra no Brasil (IBGE, 2020a), onde 15 classes de uso do solo são determinadas pelo processamento de diversas imagens do sensor OLI/Landsat-8 associadas a insumos complementares, como a Base Cartográfica Contínua do IBGE (BC250) e o mapa de vegetação do IBGE (IBGE, 2020b), para se chegar à classificação final revisada. Regiões onde se encontra uma associação de bioma Cerrado ou Amazônia com a presença de pastagem são as mais propensas à intensificação, uma vez que boa parte da exploração pecuária se dá em áreas sob manejo pouco intensivo.

As áreas selecionadas ficam em novas frentes de expansão agrícola nos biomas Cerrado e Amazônia, em pontos onde hoje temos pastagem sob manejo extensivo ou vegetação nativa, além de agricultura consolidada. Estas regiões estão mapeadas e descritas na figura 1a e 1b, onde é possível observar sua sobreposição com duas camadas. Na figura 1a pode ser observada a distribuição dos pontos em comparação com o uso do solo em parte do território nacional, o que ajuda a ilustrar a distribuição das áreas de pastagens em relação aos pontos amostrados. Já na figura 1b, temos a mesma sobreposição dos pontos amostrados, porém com os diferentes biomas brasileiros.

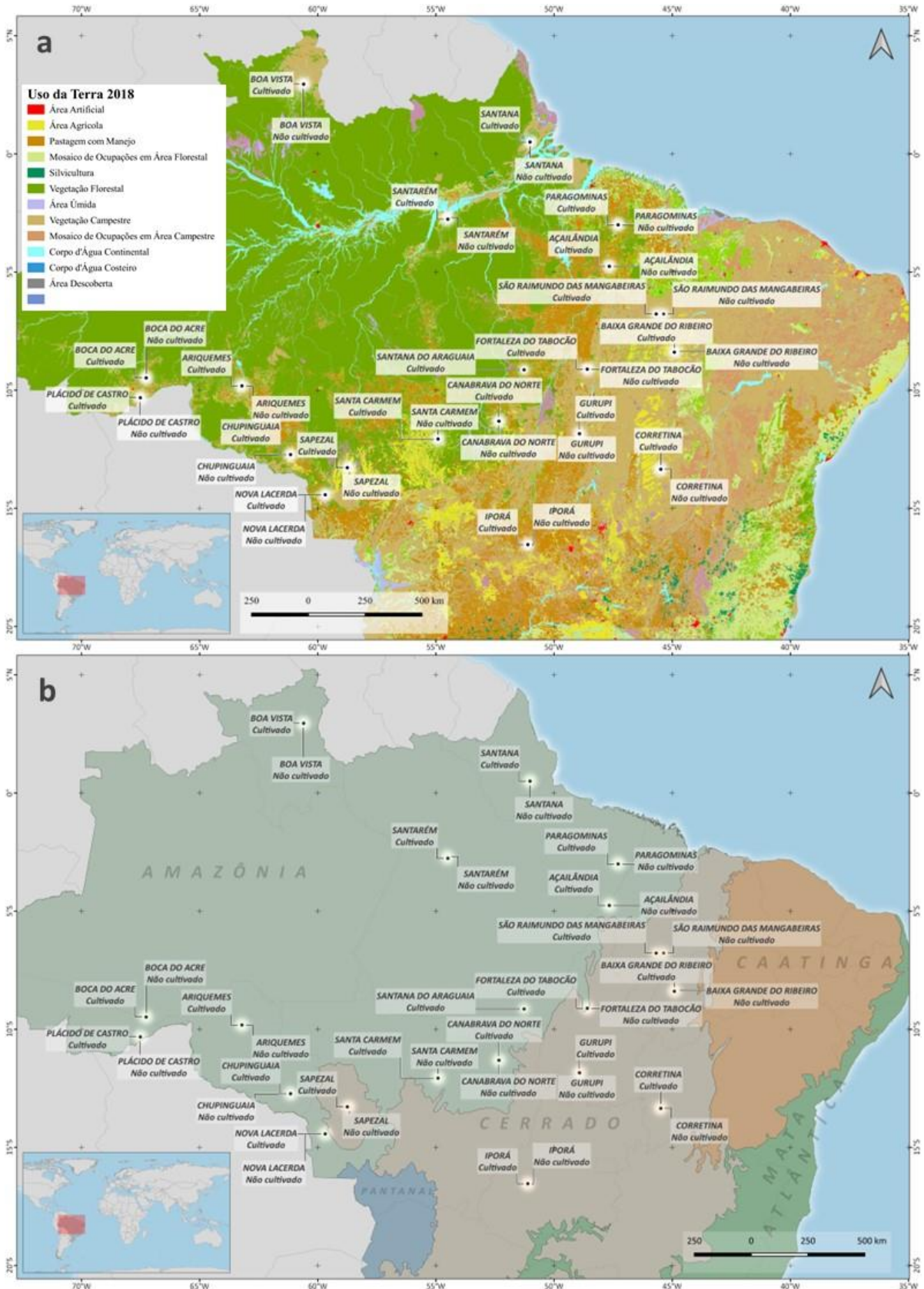


Figura 1 - Distribuição dos pontos amostrados em relação à classificação de uso do solo no Brasil (1a) e em relação aos biomas brasileiros (1b)

Fonte: IBGE (2018)

Após a determinação das áreas de interesse seguiu-se a amostragem através de parceria com inúmeras instituições e profissionais que auxiliaram a execução desta fase do projeto. Todos foram orientados quanto à metodologia de coleta de subamostras para compor cada ponto amostral e determinação da coordenada do local.

As amostras foram coletadas com o uso de uma pá de corte e retiradas da camada superficial de 0-20 cm (Figura 2). Cada amostra foi composta por oito subamostras coletadas todas a distâncias próximas entre si, com a finalidade de melhor representar a região e minimizar potenciais fontes de contaminação. As subamostras foram homogeneizadas em um balde e posteriormente acondicionadas em embalagem plástica com identificação de: nome do amostrador; município da coleta; coordenadas geográficas; tipo de uso do solo; observações. A metodologia se embasou no que está preconizado no *Manual de descrição e coleta do solo no campo* (SANTOS et al., 2005).

Na figura 2 podem ser observadas algumas fotos dos locais de coleta em diferentes regiões, com diferentes tipos de uso do solo. Na tabela 2 está uma descrição detalhada de todos os pontos amostrados, com município, UF, o responsável pela amostragem e também as coordenadas geográficas (latitude e longitude) de cada ponto.



Figura 2 - Detalhe de alguns pontos onde foram coletadas as amostras dos municípios de Iporá - GO e Gurupi - TO.

Tabela 2 - Descrição geral e localização dos pontos amostrados.

MUNICÍPIO	UF	RENSPONSÁVEL	USO DO SOLO			
			Sem cultivo		Cultivo	
			Lat	Long	Lat	Long
CANABRAVA DO NORTE	MT	José Maurício de Oliveira	-10,3238	-67,5187	-10,3242	-67,5134
SANTA CARMEM	MT	Vinicius Polese	-12,0603	-54,9082	-12,0698	-54,9103
SAPEZAL	MT	Rafael Vinícius Balestreri	-13,2939	-58,6547	-13,2856	-58,7517
NOVA LACERDA	MT	Rafael Vinícius Balestreri	-14,4347	-59,6808	-14,4308	-59,6851
CHUPINGUAIA	RO	Lucas Martins Siqueira	-12,7396	-61,1530	-12,7295	-61,1531
ARIQUEMES	RO	Lucas Martins Siqueira	-9,8240	-63,2172	-9,8196	-63,2130
PLÁCIDO DE CASTRO	AC	Prof Elizio Junior	-10,3238	-67,5187	-10,3242	-67,5134
BOA VISTA	RR	Edirceu Maciel	2,9384	-60,6292	2,9532	-60,5999
SANTANA	AP	Amcel Papel e Celulose	0,1541	-51,3614	0,1404	-51,3799
SANTARÉM	PA	Prof Iolanda Soares Reis	-2,6850	-54,5293	-2,7637	-54,4948
SANTANA DO ARAGUAIA	PA	Agro Santa Barbara	-9,1410	-51,2671	-9,1410	-51,2671
FORTALEZA DO TABOCÃO	TO	Altieres Nascimento	-9,1115	-48,5908	-9,1120	-48,5959
GURUPI	TO	João Henrique Luz	-11,8466	-48,9224	-11,8451	-48,9228
IPORÁ	GO	Prof Tiago Paim	-16,5428	-51,1195	-16,5398	-51,1109
CORRENTINA	BA	Maikon Meira	-13,3454	-45,5005	-13,3498	-45,4830
BAIXA GRANDE DO RIBEIRO	PI	Brasil Agro	-8,3463	-44,8633	-8,3936	-44,9098
SÃO RAIMUNDO DAS MANGABEIRAS	MA	Brasil Agro	-6,7768	-45,3656	-6,7779	-45,6797
AÇAILÂNDIA	MA	Eduardo Maia de Sousa	-4,7589	-47,6614	-4,7589	-47,6614
PARAGOMINAS	PA	Eduardo Maia de Sousa	-3,0007	-47,2881	-3,0007	-47,2881
BOCA DO ACRE	AM	Prof Elizio Júnior	-9,4836	-67,2669	-9,4836	-67,2669

Cada ponto de área cultivada foi submetido a uma análise de padrão de comportamento temporal de vegetação, com a utilização de dados processados do sensor MODIS para os últimos dez anos a fim de se detectar quando o padrão de uso do solo mudou de vegetação nativa ou pastagem para agricultura. A metodologia utilizada consistiu na comparação das séries temporais obtidas com a biblioteca de padrões disponível no Sistema de Análise Temporal da Vegetação (SATVeg) da Embrapa e a metodologia descrita por Galford et al. (2008). O método consiste na extração de uma série temporal dos valores de NDVI (*normalized difference vegetation index*) quinzenais obtidos pelo satélite MODIS e disponibilizado pela NASA, para posterior processamento desta série de modo a indicar, para cada um dos anos que a compõe, se houve cultura agrícola na área ou não. O padrão de mudança de uso do solo de vegetação nativa ou pastagem para agricultura é bem definido, conforme a figura 3, a seguir:

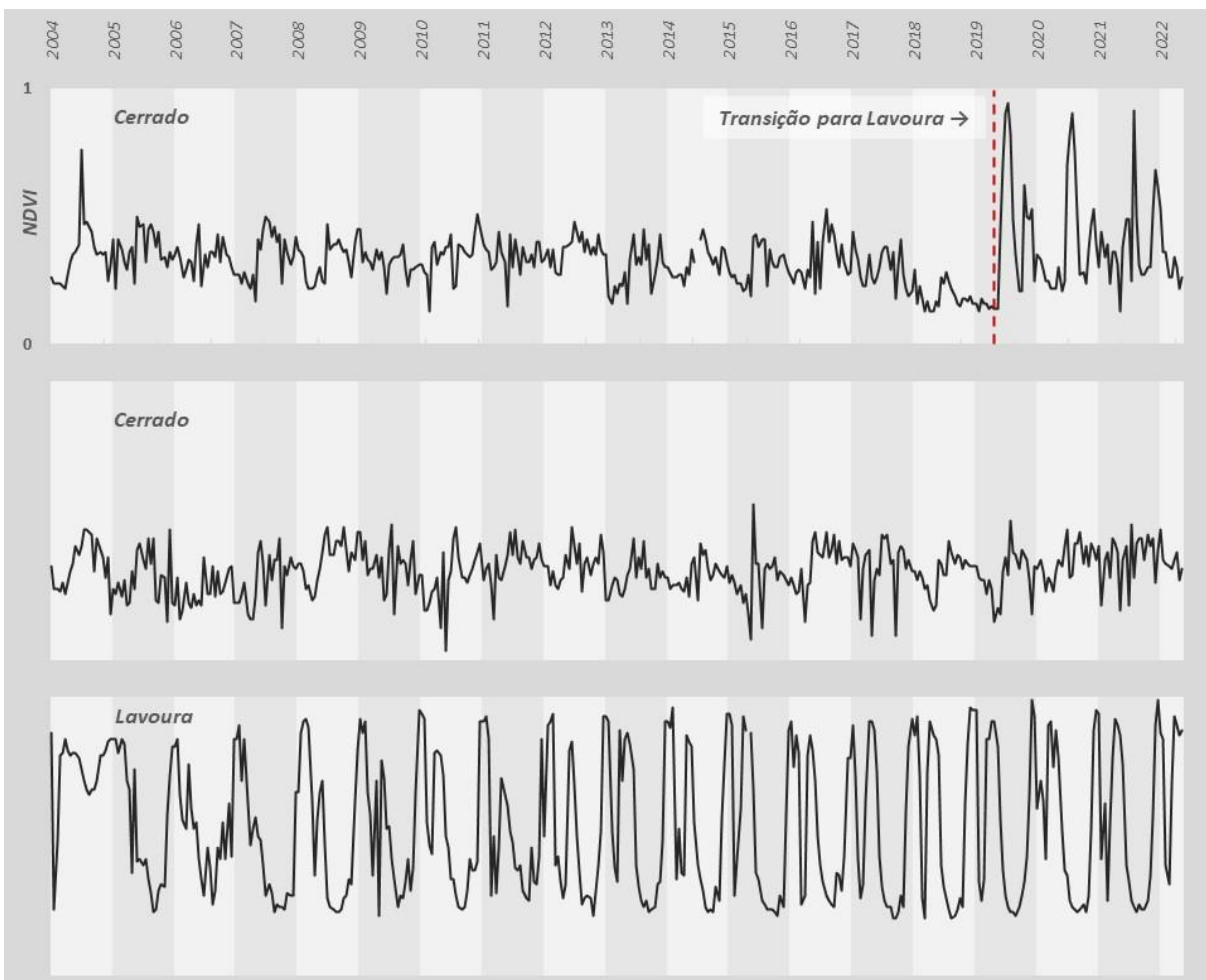


Figura 3 - Padrões de comportamento temporal da cobertura vegetal de diferentes tipos de uso do solo.

Fonte: Autor

Foi feito o cálculo do desvio padrão dos valores de NDVI observados nesta série temporal, ano a ano, a partir de 2004, obtendo-se ao final uma distribuição bimodal de frequência de valores de desvio padrão (Figura 4b), e uma distribuição bimodal dos valores de amplitude anual do NDVI (valor máximo observado ao longo do ano subtraído do valor mínimo), que pode ser observado no histograma da figura 4a.

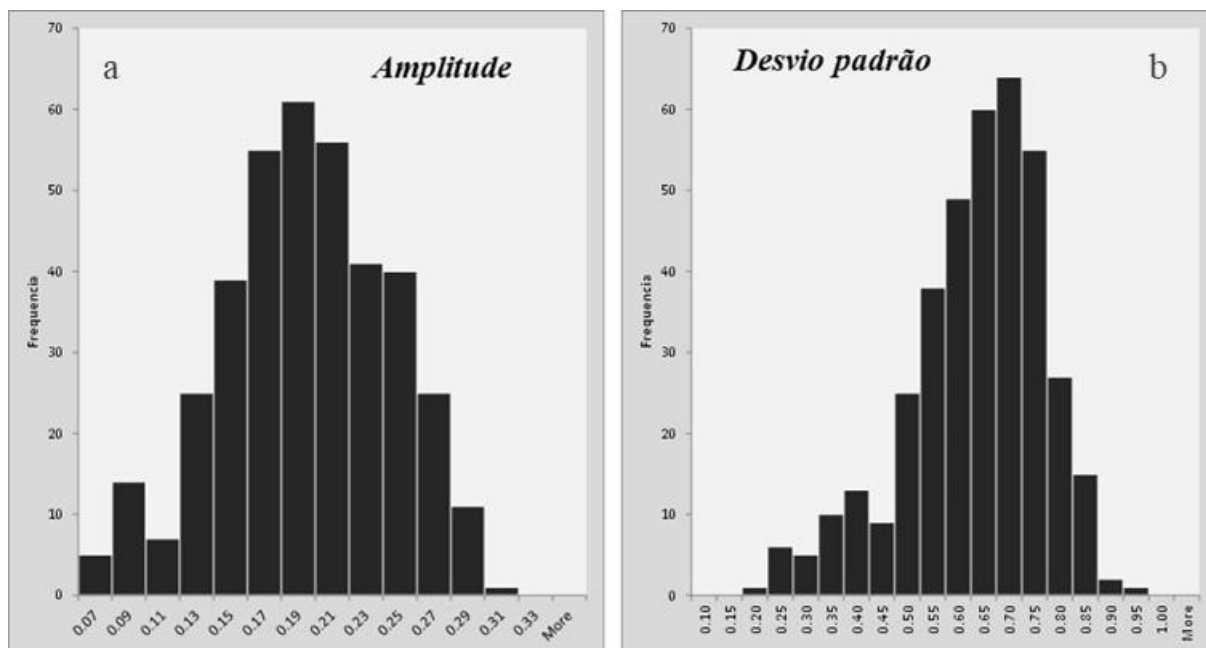


Figura 4 - Histograma do desvio padrão e amplitude anual dos pontos de amostras de lavoura.

Fonte: Autor

Foi analisada toda a série histórica disponível e foi considerado o ano inicial da transição do uso do solo (de área de mata ou de pastagem) o ano que apresentou um desvio padrão dos valores quinzenais de NDVI superior a 0,13, e amplitude (valor máximo observado subtraído do valor mínimo) superior a 0,45. Caso um determinado ano tenha atendido estas duas condições, ele é considerado como um ano agrícola. Houve cinco casos em que um ano de agricultura foi seguido por um ou mais anos de outro uso do solo. Isso pode ocorrer devido ao baixo potencial produtivo da lavoura em um dado ano. Nestes casos, foi feita uma correção nos dados de maneira manual com observação de imagens de satélites de média resolução. O tempo de cultivo obtido para cada ponto de área cultivada está descrito na tabela 3.

Tabela 3 - Tempo de cultivo de cada um dos pontos com uso do solo agrícola consolidado.

MUNICÍPIO	UF	1º Ano	Idade
CANABRAVA DO NORTE	MT	2012	11
SANTA CARMEM	MT	2006	17
SAPEZAL	MT	2006	17
NOVA LACERDA	MT	2006	17
CHUPINGUAIA	RO	2009	14
ARIQUEMES	RO	2019	17
PLÁCIDO DE CASTRO	AC	2021	16
BOA VISTA	RR	2021	2
SANTANA	AP	2006	17
SANTARÉM	PA	2006	17
SANTANA DO ARAGUAIA	PA	2015	12
FORTALEZA DO TABOCÃO	TO	2006	17
GURUPI	TO	2016	17
IPORÁ	GO	2016	17
CORRENTINA	BA	2006	17
BAIXA GRANDE DO RIBEIRO	PI	2013	10
SÃO RAIMUNDO DAS MANGABEIRAS	MA	2006	17
AÇAILÂNDIA	MA	2006	17
PARAGOMINAS	PA	2006	17
BOCA DO ACRE	AM	2010	13

Os pontos amostrados têm idade de cultivo variando entre 2 e 17 anos, sendo que o limite superior de idade pode ser ainda maior, uma vez que os dados utilizados para cálculo existem de forma consistente a partir de 2003. Mesmo tratando as regiões amostradas como “novas fronteira”, observamos o predomínio de áreas com mais de 10 anos de cultivo, o que permite inferir que áreas ainda sub-exploradas provavelmente têm outras restrições de uso, seja de ordem ambiental ou pedológica.

3.2. Caracterização das amostras de solo

3.2.1. Atributos químicos

As amostras coletadas tiveram suas características químicas e físicas determinadas seguindo metodologia recomendada para o estado de São Paulo, descritas em Raij et al. (2001), realizadas nos laboratórios de rotina de análises de solo da ESALQ-USP.

Foram determinados: pH em CaCl_2 ; Ca, Mg e Al por KCl 1 mol L^{-1} ; P e K por resina; H + Al pelo método SMP; Saturação por Al = m%; Matéria Orgânica pelo método colorimétrico; CTC pelo somatório de cátions e H^+ do solo (K + Ca + Mg + H + Al); e V% = porcentagem da CTC ocupada por K, Mg e Ca trocável.

3.2.2. Adsorção de P

As amostras foram submetidas a análise de P-rem com a finalidade de segmentá-los em classes de adsorção de P através de metodologia mais simples, para que então fossem estimados os pontos de concentração de P para determinação da CMAP. A metodologia proposta por Alvarez et al. (2000) foi modificada e utilizada para determinação de 3 classes de solos com base em similaridade dos resultados do P-rem, conforme descrito na tabela 4, na coluna “grupos”.

Tabela 4 - Resultados de P-rem e agrupamento das amostras de áreas cultivadas e não cultivadas para posterior determinação da CMAP.

MUNICÍPIO	P-rem (mg dm ⁻³) ARGILA (g kg ⁻¹) GRUPO ^(a)			P-rem (mg dm ⁻³) ARGILA (g kg ⁻¹) GRUPO ^(a)		
	Áreas não cultivadas			Áreas cultivadas		
AÇAILÂNDIA	37,2	831,4	2	34,3	874,3	2
ARIQUEMES	28,2	502,5	2	34,8	554,2	2
BAIXA GRANDE DO RIBEIRO	35,9	333,9	2	44,2	267,1	1
BOA VISTA	53,2	125,2	1	57,7	80,8	1
BOCA DO ACRE	31,0	302,3	2	43,9	228,0	2
CANABRAVA DO NORTE	14,6	458,8	3	26,0	386,4	2
CHUPINGUAIA	35,7	138,2	2	41,7	139,1	2
CORRENTINA	37,7	240,4	2	46,8	144,6	1
FORTALEZA DO TABOCÃO	4,6	511,1	3	8,1	581,4	3
GURUPI	35,3	278,8	2	58,1	64,7	1
IPORÁ	27,9	329,7	2	33,4	275,9	2
NOVA LACERDA	40,9	278,9	2	40,6	302,8	2
PARAGOMINAS	26,7	861,6	2	32,2	826,4	2
PLÁCIDO DE CASTRO	24,3	633,5	2	30,4	587,5	2
SANTA CARMEM	20,4	430,5	2	26,5	419,3	2
SANTANA	15,0	443,6	3	30,6	259,9	2
SANTANA DO ARAGUAIA	-	-	-	42,0	202,8	2
SANTARÉM	29,0	533,1	2	38,1	840,6	2
SÃO RAIMUNDO DAS MANGABEIRAS	20,0	309,5	2	29,5	533,4	2
SAPEZAL	2,2	531,5	3	31,0	622,0	2

^(a) Os grupos correspondem a diferentes intervalos de concentração de P máxima utilizada na determinação da curva da CMAP, sendo: Grupo 1, concentração máxima de 60 mg.L⁻¹; Grupo 2, concentração máxima de 150 mg.L⁻¹; Grupo 3, concentração máxima de 400 mg.L⁻¹

O primeiro grupo compreende solos de baixa reatividade com P, onde o resultado do P-rem ficou entre 44 e 60 mg L⁻¹, e a concentração máxima inicial de P adotada para calcular as isotermas de adsorção foi de 60 mg L⁻¹, os demais pontos de concentração inicial foram calculados como frações deste concentração máxima e estão descritos na tabela 5. Já o segundo grupo é composto pelos solos com resultados de P-rem variando entre 19 e 44 mg L⁻¹, e com concentração inicial máxima de 150 mg L⁻¹ de P, e por fim o terceiro grupo é composto pelos solos mais reativos ao P, com resultados de P-rem variando entre 0 e 19 mg L⁻¹, e com concentração inicial de P máxima de 400 mg L⁻¹.

Estes grupos foram modificados da proposta de Alvarez et al. (2000) com a finalidade de uma melhor determinação experimental do comportamento do solo com relação a adsorção de P. Os pontos ficaram melhor ajustados a um espectro maior de concentrações de P, o que permite uma boa verificação da qualidade dos modelos utilizados para descrever a capacidade de adsorção em função da concentração inicial de P na solução utilizada. A metodologia previu três classes de concentração máxima de P na solução inicial, e para cada uma destas classes os pontos intermediários entre a concentração de 0 mg P kg⁻¹ e a concentração máxima foram determinados como relativos à concentração máxima nas seguintes proporções: 5, 10, 15, 25, 35, 45, 55, 70 e 85% da concentração máxima, resultando em 11 pontos para cada amostra, conforme descrito na tabela 5.

Os pontos foram determinados em triplicata, utilizando 1,0 g de solo transferido para tubos Falcon de 15 mL de capacidade. Posteriormente foram adicionados 10 mL de solução de CaCl₂ a 0,005 mol L⁻¹, contendo concentrações crescentes de P na forma de KH₂PO₄, conforme descrito anteriormente, e na relação solo:solução 1:10. Posteriormente os tubos foram mantidos em agitador por 24h, e após este período, foram centrifugados por 15 minutos a 3.000 rotações por minuto. A solução sobrenadante foi então analisada para determinação da concentração de P, a fim de se determinar a quantidade adsorvida pelo solo.

A análise do sobrenadante seguiu a metodologia proposta por Murphy & Riley (1962), a diferentes níveis de diluição do extrato, para que a absorbância fosse lida em espectrofotômetro. As leituras foram feitas ao longo de oito dias, sendo sempre precedidas pela leitura de uma curva de calibração para posterior cálculo da concentração de P no extrato.

Os resultados experimentais obtidos foram posteriormente ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich pelo método de ajuste linear e não linear.

Tabela 5 - Concentrações de P utilizadas em solução para a determinação da curva de adsorção para cada uma das classes de solos estudados.

% da concentração máxima de P	Classe 1	Classe 2 ---- mg.L ⁻¹ P ----	Classe 3
0%	0	0	0
5%	3	7,5	20
10%	6	15	40
15%	9	22,5	60
25%	15	37,5	100
35%	21	52,5	140
45%	27	67,5	180
55%	33	82,5	220
70%	42	105	280
85%	51	127,5	340
100%	60	150	400

^(a) P remanescente mg L⁻¹; ^(b) Concentração máxima de P na solução utilizada para a determinação da capacidade máxima de adsorção de P (CMAP)

A linearização adotada para os modelos propostos por Langmuir (1918) e Freundlich (1906) foi a de região única, baseando-se nos resultados de Menotti et al. (2014) para a isoterma de Langmuir, que mostraram a melhor correlação entre a CMAP estimada. Os resultados foram também utilizados para o cálculo das isotermas pelo ajuste não linear, utilizando a função SOLVER do Microsoft Excel e organizada em uma planilha eletrônica disponível através do seguinte endereço web: <https://bit.ly/3zeYQHA> e disponível como material suplementar a esta dissertação. Este modelo tende a melhorar levemente o ajuste quando comparado com o modelo linear. Todos os quatro modelos avaliados tiveram o seu ajuste aos dados experimentais calculado a partir do R², definido como a equação 1:

$$R^2 = 1 - \frac{\text{Soma do Erro Quadrado}}{\text{Soma da diferença quadrada}} \quad (1)$$

3.2.3. Mineralogia

A determinação da mineralogia foi feita seguindo a metodologia proposta por Camargo et al. (2009). Segundo o autor, a extração de ferro através do uso de substâncias como o oxalato ácido de amônio (Fe_{ox}) e o ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_{DCB}) tem como principais objetivos a remoção de óxidos de ferro do material para facilitar a análise da fração de filossilicatos por difratometria de raios X, bem como separar a parte mais reativa dos compostos ferrosos do solo, especialmente quantificar a fração de óxidos amorfos aos raios X, objetivo de particular interesse para este estudo.

Foram quantificados os teores de Fe e Fe_2O_3 , assim como de Al e Al_2O_3 (g kg^{-1}) extraídos através de ditionito-citrato-bicarbonato (DCB). Também foi determinado o teor de Fe, Fe_2O_3 , Al e Al_2O_3 (g kg^{-1}) extraídos através de oxalato ácido de amônio (ox).

3.3. Isoterma de Langmuir

A determinação da isoterma de Langmuir seguiu o modelo proposto a seguir, tendo como principais resultados a constante K_L e a constante q_{max} , definida também como a capacidade máxima de adsorção de P do solo (CMAP).

A determinação da quantidade de adsorbato adsorvido em equilíbrio (q_e) para cada ponto experimental seguiu a equação 2.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{M} \times V \quad (2)$$

Onde:

C_i = Concentração inicial de P na solução, em mg L^{-1}

C_e = Concentração de equilíbrio de P no extrato, em mg L^{-1}

V = Volume de trabalho em Litros

M = Massa do adsorbato (solo) em gramas

Já a estimativa da q_e (q_e') pelo modelo de Langmuir seguiu a equação 3:

$$q_e' = q_{max} \times \frac{K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3)$$

Onde:

q_{max} = quantidade máxima de P que pode ser adsorvida (CMAP do solo), em $mg\ g^{-1}$

K_L = Constante de Langmuir, relacionada com a energia de ligação do P ao solo

Para a determinação da q_{max} e da K_L foi feita a linearização dos dados experimentais, considerando a C_e como o eixo x do gráfico, e a relação C_e/q_e como o eixo y. Estes dados podem ser ajustados a uma regressão linear do tipo $y = ax + b$, e o ponto de intersecção da reta com o eixo y ($x = 0$) [b] e o coeficiente angular da reta [a] são utilizados para determinar os valores da q_{max} e K_L , conforme as equações 4 e 5.

$$q_{max} = 1/[a] \quad (4)$$

$$K_L = [a]/[b] \quad (5)$$

Na figura 5 podemos ver os dados experimentais de uma amostra (Sapezal – MT | Não Cultivada), linearizados, com valores de $[a] = 0.2729$ e $[b] = 0.8127$, com o intuito de exemplificar a metodologia utilizada para o cálculo das constantes q_{max} e K_L .

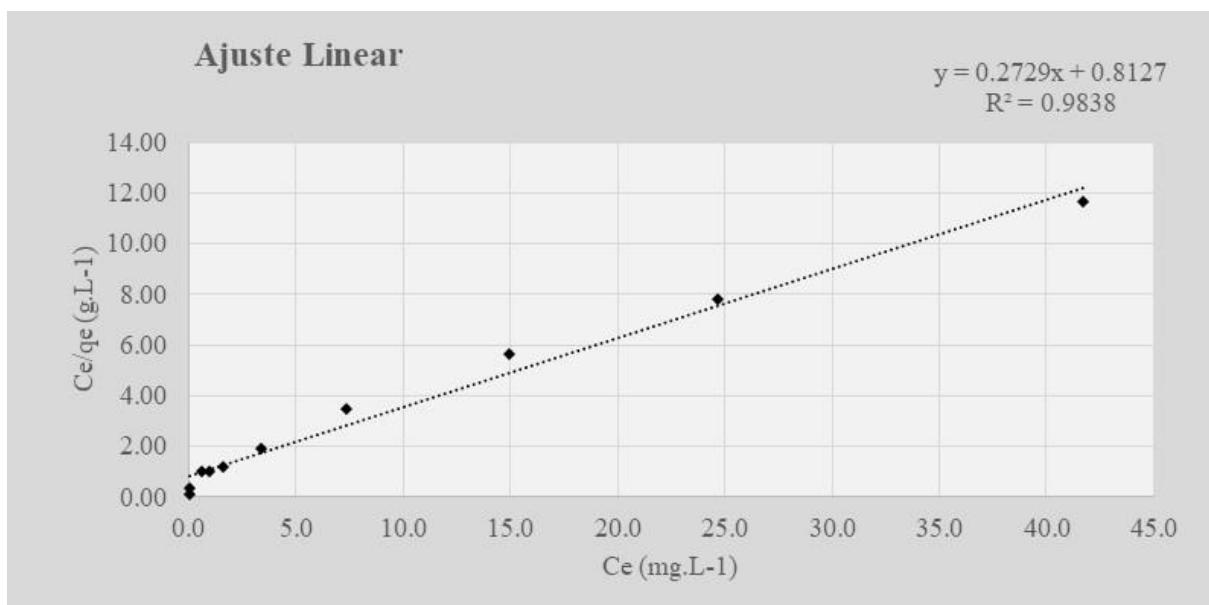


Figura 5 - Método de linearização dos dados para calcular as constantes q_{max} e K_L , exemplo com dados reais.

Fonte: Autor

Uma vez calculadas as constantes q_{\max} (3.6639) e K_L (0.3358), o modelo de Langmuir é calculado como $q'_e = 3.6639 \times \frac{0.3358 \times C_e}{1 + 0.3358 \times C_e}$, e os mesmos dados experimentais, assim como o modelo calculado, se ajustam conforme a figura 6.

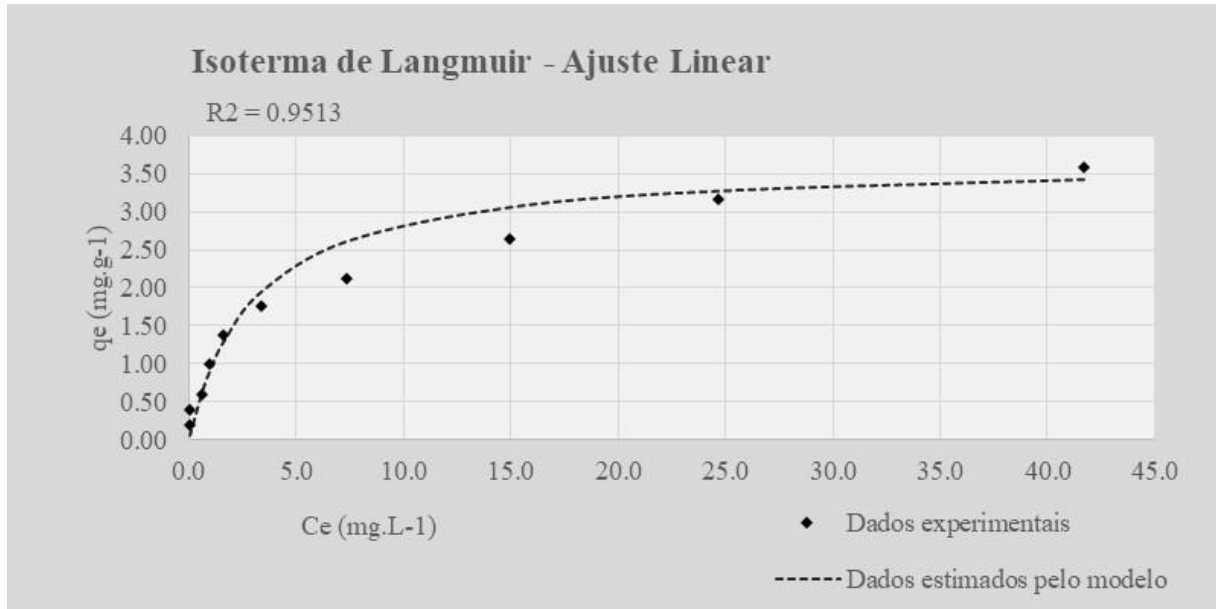


Figura 6 - Exemplo de ajuste da Isotherma de Langmuir a dados experimentais, exemplo com dados reais.

Fonte: Autor

É possível notar que o modelo proposto por Langmuir se ajusta bem a algumas das concentrações, porém o erro quadrado é bastante expressivo nas concentrações intermediárias. O modelo é, de toda forma, muito útil uma vez que a partir dele é possível estimar um ponto onde a adsorção é máxima, ou seja, o adsorbato (solo) está saturado (q_{\max}), definido como a capacidade máxima de adsorção de P neste trabalho. Dados obtidos por Menotti et al. (2014) mostram uma relação muito boa entre a CMAP estimada pela isoterma de Langmuir, tanto com modelo linear quanto não linear, e a CMAP observada com pontos complementares ao primeiro experimento, afim de se caracterizar o ponto em que o incremento do teor de P no extrato passa a ser linear em função da concentração de P na solução inicial utilizada.

As constantes q_{\max} e K_L podem também ser estimadas por tentativa e erro, compondo o método de ajuste não-linear. A fim de se otimizar as tentativas e erros foi desenvolvida uma

integração dados experimentais com complemento de otimização Solver do Microsoft Excel. Foi escolhido o algoritmo GRG não-linear para estimativa dos valores ótimos de q_{\max} e K_L , sendo a função objetivo maximizar o valor calculado do R^2 , e assim obter o melhor ajuste possível do modelo aos dados experimentais. A plotagem da isoterma com estas constantes estimadas pelo método não-linear pode ser observada na figura 7.

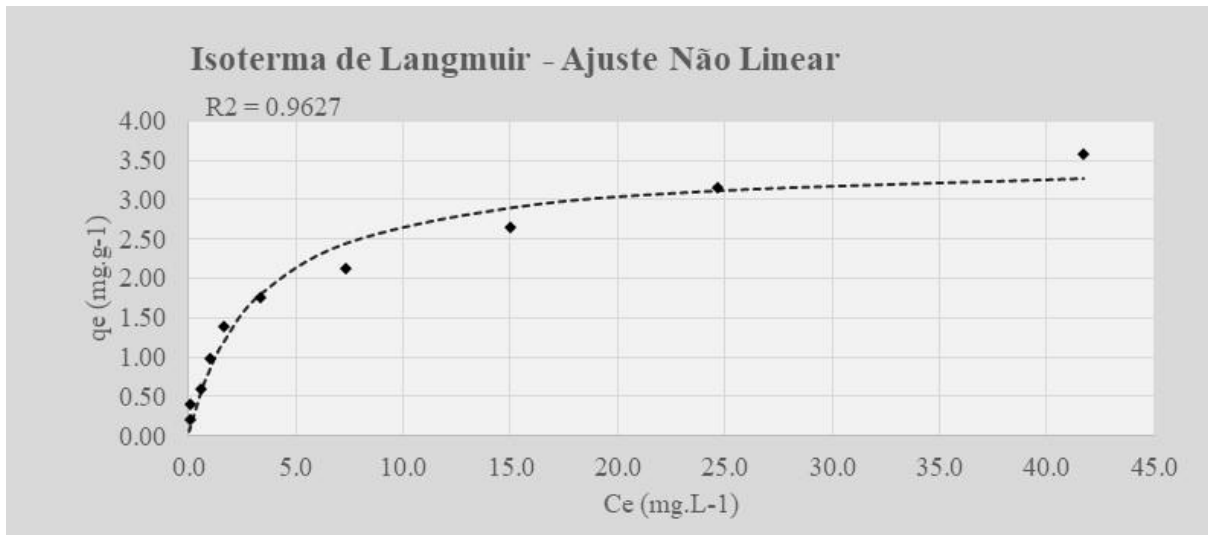


Figura 7 - Determinação das constantes q_{\max} e K_L pelo método não linear, com leve melhoria do ajuste da isoterma aos dados experimentais.

Fonte: Autor

Nota-se que com este método houve uma melhoria do R^2 em comparação com o ajuste linear. Isso foi observado ao longo de praticamente todo o universo de amostras, com incremento mediano da ordem de 1,2% em comparação com o método linear.

3.4. Isoterma de Freundlich

A determinação da isoterma de Freundlich foi feita conforme o modelo proposto a seguir, e os seus principais resultados são a constante K_F e a constante n .

A determinação da quantidade de adsorbato adsorvido em equilíbrio (q_e) para cada ponto experimental seguiu a mesma equação 2 da seção anterior.

Já a estimativa da q_e (q_e') pelo modelo de Freundlich seguiu a equação 6:

$$q_e' = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Onde:

K_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich, em mg g^{-1}

n = constante relacionada à heterogeneidade da superfície

Para a determinação de K_F e n foi feita a linearização dos dados experimentais, considerando o logaritmo natural de C_e como o eixo x do gráfico, e o eixo y do gráfico como logaritmo natural da C_e . Estes dados podem ser ajustados a uma regressão linear do tipo $y = ax + b$, e o ponto de intersecção da reta com o eixo y ($x = 0$) [b] e o coeficiente angular da reta [a] são utilizados para determinar os valores de K_F e n , conforme as equações 7 e 8.

$$K_F = e^{[b]} \quad (7)$$

$$n = 1/[a] \quad (8)$$

Na figura 8 podemos ver os dados experimentais de uma amostra (Sapezal – MT | Não Cultivada), linearizados, com valores de $[a] = 0.4021$ e $[b] = 0.0929$, com o intuito de exemplificar o processo de cálculo das constantes de Freundlich.

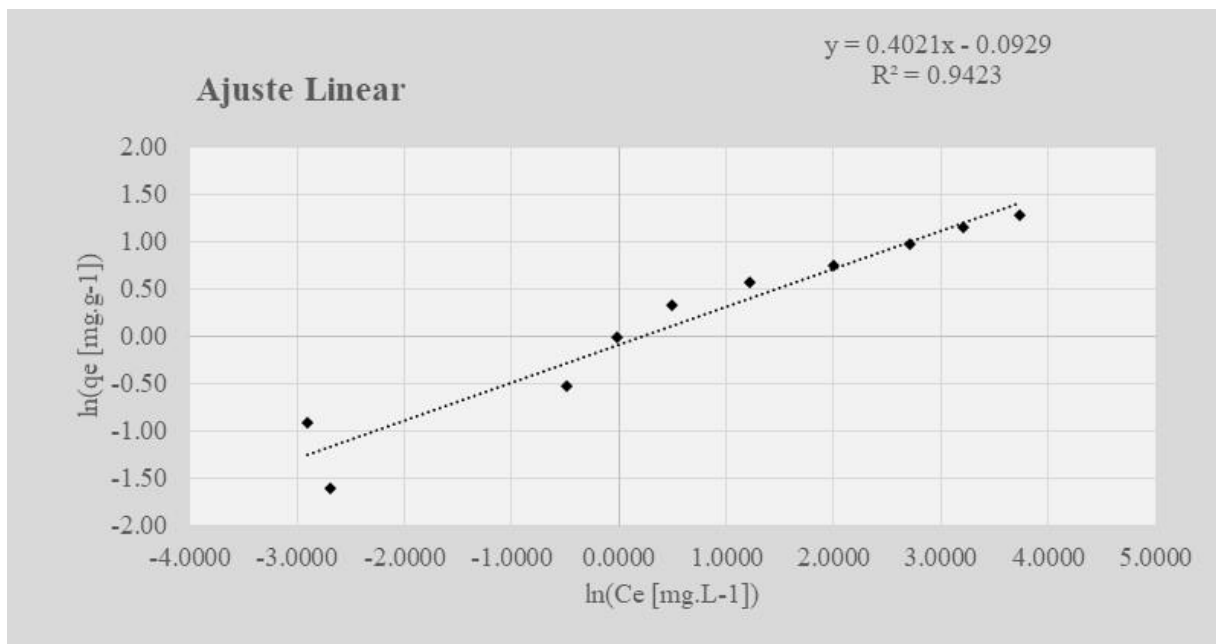


Figura 8 – Exemplo de linearização dos dados experimentais para cálculo das constantes K_F e n , exemplo com dados reais.

Fonte: Autor

Uma vez calculadas as constantes K_F (0.9112) e n (2.4870), o modelo de Freundlich é calculado como $q'_e = 0.9112 \times C_e^{\frac{1}{2.4870}}$, e os mesmos dados experimentais, assim como o modelo calculado, se ajustam conforme a figura 9.

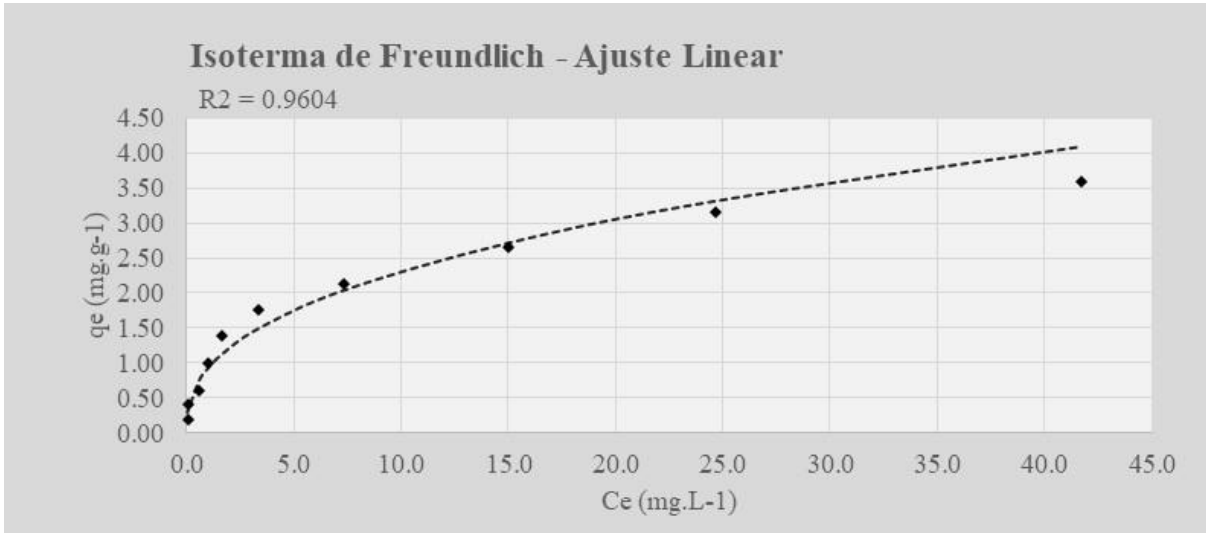


Figura 9 - Exemplo do ajuste da isoterma de Freundlich aos dados experimentais, exemplo com dados reais.

Fonte: Autor

É possível notar que o modelo proposto por Freundlich tende a se ajustar melhor aos dados experimentais em praticamente todas as concentrações. Segundo Neto, (2019), isso pode ser explicado pelo fato de o modelo considerar superfícies heterogêneas possuindo uma distribuição exponencial para os sítios de adsorção, que por sua vez possuem diferentes energias de ligação, e considera também que alguns dos sítios de adsorção têm alta energia de ligação, motivo pelo qual o modelo tem um comportamento exponencial. O modelo é muito útil para modelar o comportamento do P nos solos estudados em diversas concentrações iniciais de P na solução.

Da mesma maneira, as constantes K_F e n podem também ser estimadas por tentativa e erro. A metodologia adotada foi igual a adotada para o modelo não-linear de ajuste da isoterma de Langmuir, sendo a função objetivo também de maximização do valor calculado de R^2 . A plotagem da isoterma de Freundlich com estas constantes estimadas pelo método não-linear pode ser observada na figura 10.

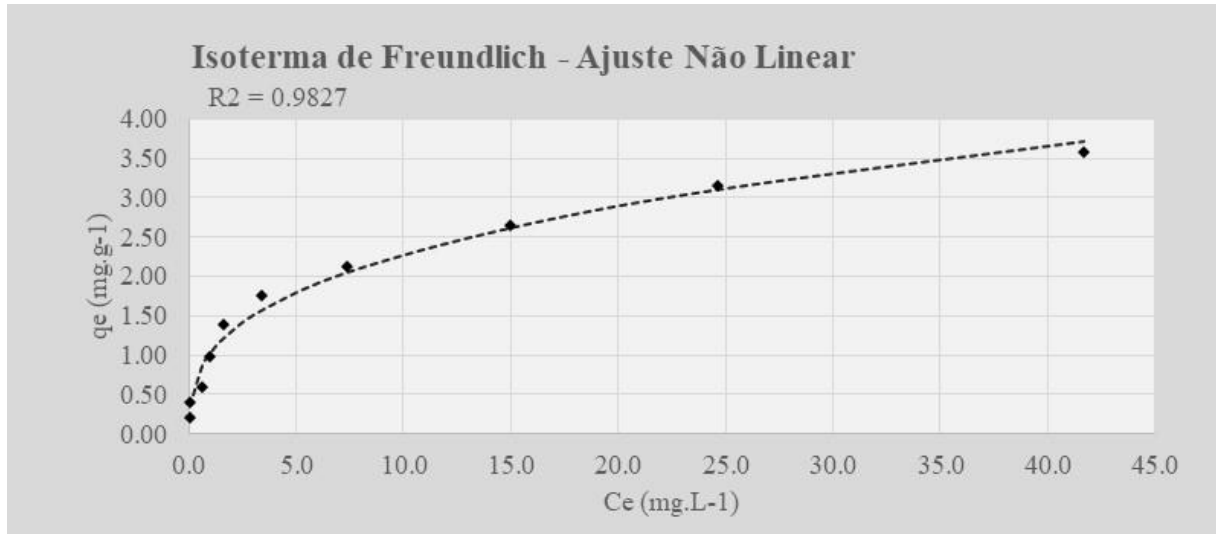


Figura 10 - Ajuste da isoterma de Freundlich aos dados experimentais com o cálculo das constantes K_F e n feito pelo método não linear, com leve melhoria do R^2 em relação aos demais modelos de ajuste testados.

Fonte: Autor

Nota-se que com este método houve uma leve melhoria do R^2 em comparação com o ajuste linear no exemplo da figura 10. Ao contrário do que foi observado com a isoterma de Langmuir, o método de ajuste não-linear da isoterma de Freundlich foi superior ao de ajuste linear em apenas 60% das amostras analisadas.

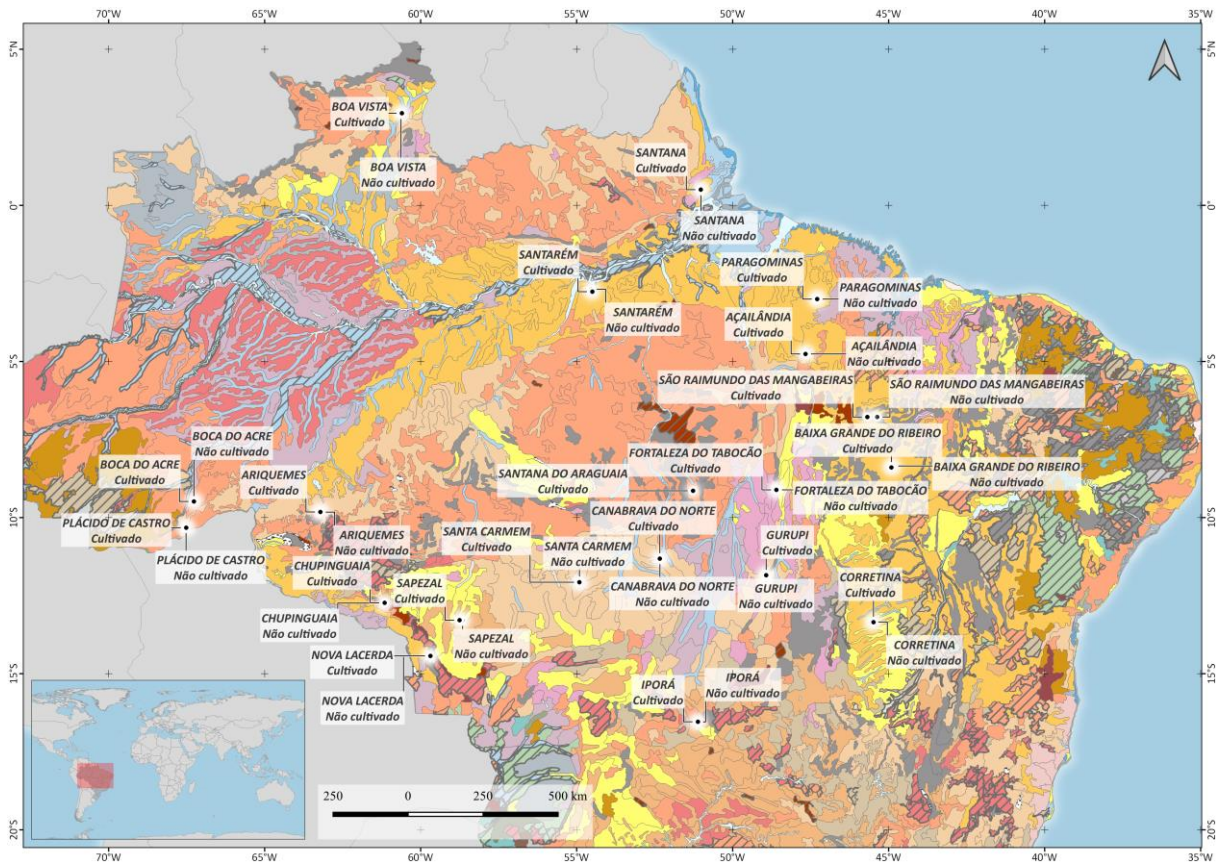
RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5. Atributos físico-químicos

Os solos amostrados possuem teores de argila, silte e areia, assim como a classe de solo dominante (COMP1) e secundária (COMP2) conforme descrito nas tabelas 6 e 7. Estas classes de solos são derivadas de um cruzamento dos dados disponibilizados pela Embrapa Solos (2020) com as coordenadas de cada ponto amostral, e servem como uma referência para os tipos de solo predominantes da região, e não devem ser interpretadas como um diagnóstico do tipo de solo encontrado em cada ponto amostral. Na figura 11 temos um mapa esquemático de solos do Brasil com os pontos amostrais plotados.

De todos os pontos amostrados, 24 têm os Latossolos como ordem dominante, representando pouco mais de 60% do total de amostras e sete são Argissolos, o que representa cerca de 18% das amostras. Já os pontos de Boa Vista – RR se enquadram como Neossolos quartzarênicos e perfazem 5% das amostras, e para a região de São Raimundo das Mangabeiras – MA, o cruzamento de dados resultou em Neossolos litólicos distróficos como classe dominante, porém pelo menos a área cultivada é sabidamente um Latossolo. Por fim, os pontos da região de Fortaleza do Tabocão - TO e Santana – AP estão em regiões com predomínio de Plintossolos pétricos. De modo geral, as ordens a seguir, que representam os tipos de solo dominante de cada região, tem representatividade de: Latossolos (62%), Argissolos (18%), Neossolos (10%) e Plintossolos (10%) (Tabelas 6 e 7).

Os Latossolos, Argissolos e Plintossolos são solos altamente intemperizados e distróficos, sendo que Plintossolos são solos que sofreram alterações morfológicas e químicas, especialmente na sua fração oxídica (OLIVEIRA; JACOMINE; COUTO, 2017). O solo não cultivado de Fortaleza do Tabocão apresentou o valor mais elevado de Al_{DCB} de todas as amostras analisadas, e o solo cultivado apresentou o segundo maior teor de Al_{DCB} , como pode ser observado na tabela 10. Os valores de Al_{ox} observados nesta mesma região também estão entre os mais elevados de todas as observações, superados apenas pelo solo não cultivado da região de Sapezal – MT. Já para os valores de Fe_{ox} , a região também apresentou altos valores, sendo superados apenas pelo solo cultivado da região de Plácido de Castro – AC.



Classes de Solos 1:5.000.000

- FFc1 - Plintossolos Petricos Concrecionarios
- FFc18 - Plintossolos Petricos Concrecionarios + Cambissolos Haplicos Tb Distroficos + Argissolos Vermelho-Amarelos Distroficos
- LAd1 - Latossolos Amarelos Distroficos
- LAd10 - Latossolos Amarelos Distroficos + Plintossolos Petricos Concrecionarios
- LAd32 - Latossolos Amarelos Distroficos + Neossolos Quartzarenicos Orticos + Argissolos Vermelho-Amarelos Distroficos
- LAd5 - Latossolos Amarelos Distroficos + Argissolos Vermelho-Amarelos Distroficos
- LAd8 - Latossolos Amarelos Distroficos + Gleissolos Haplicos Tb Distroficos
- LVA11 - Latossolos Vermelho-Amarelos Distroficos + Plintossolos Petricos Concrecionarios
- LVA19 - Latossolos Vermelho-Amarelos Distroficos + Latossolos Vermelhos Distroficos + Neossolos Quartzarenicos Orticos
- LVA3 - Latossolos Vermelho-Amarelos Distroficos + Latossolos Vermelhos Distroficos
- LVA40 - Latossolos Vermelho-Amarelos Distroficos + Cambissolos Haplicos Tb Distroficos + Neossolos Litolicos Distroficos
- LVA5 - Latossolos Vermelho-Amarelos Distroficos + Argissolos Vermelho-Amarelos Distroficos
- LVd22 - Latossolos Vermelhos Distroficos + Latossolos Vermelho-Amarelos Distroficos + Neossolos Quartzarenicos Orticos
- PVA4 - Argissolos Vermelho-Amarelos Distroficos + Latossolos Vermelho-Amarelos Distroficos
- PVA45 - Argissolos Vermelho-Amarelos Distroficos + Argissolos Vermelho-Amarelos Eutroficos + Latossolos Vermelho-Amarelos Distroficos
- PVA9 - Argissolos Vermelho-Amarelos Distroficos + Cambissolos Haplicos Tb Distroficos
- PVe2 - Argissolos Vermelhos Eutroficos + Nitossolos Vermelhos Eutroficos
- RLd8 - Neossolos Litolicos Distroficos + Plintossolos Petricos Concrecionarios
- RQg1 - Neossolos Quartzarenicos Hidromorficos

Figura 11 - Classes de solos dominantes e associados, de acordo com Embrapa Solos (2020), nas regiões onde foram coletadas as amostras do presente estudo.

Fonte: Embrapa Solos (2020)

Latosolos, Argissolos e Plintossolos tem sua fração argila altamente reativa com o P. Os neossolos quartzarênicos, apesar do baixo teor de argila inerente à classe, pode ter esta mesma fração também com alta reatividade ao P, uma vez que são também, em sua maioria, altamente intemperizados. O manejo de P para estes solos deve levar sempre em consideração a sua textura, e além desta variável, fatores como presença mais elevada de óxidos de Fe e Al, bem como o grau de cristalinidade destes óxidos, irão apresentar alto impacto na sua capacidade de fixação deste elemento, como será discutido a seguir.

Tabela 6 - Classes prováveis de solo com base no mapeamento disponibilizado pela Embrapa Solos (2020), e atributos físicos dos solos **de áreas cultivadas**. COMP1 e COMP2 se referem às classes dominantes de solos presentes nas regiões onde foi feita cada amostragem.

MUNICÍPIO	UF	COMP1	COMP2	Argila	Silte	Areia
AÇAILÂNDIA	MA	Neossolos Litolicos Dist	Plintossolos Petricos Concrecionarios	53	1	45
ARIQUEMES	RO	Latossolos Vermelho-Amarelos Dist	Argissolos Vermelho-Amarelos Dist	55	3	42
BAIXA GRANDE DO RIBEIRO	PI	Latossolos Amarelos Dist		14	1	84
BOA VISTA	RR	Neossolos Quartz Hidromorficos		8	2	90
BOCA DO ACRE	AM	Latossolos Amarelos Dist	Plintossolos Petricos Concrecionarios	83	13	4
CANABRAVA DO NORTE	MT	Latossolos Vermelho-Amarelos Dist	Latossolos Vermelhos Dist	39	2	60
CHUPINGUAIA	RO	Argissolos Vermelhos Eutroficicos	Nitossolos Vermelhos Eutroficicos	14	1	85
CORRENTINA	BA	Latossolos Vermelho-Amarelos Dist	Cambissolos Haplicos Tb Dist	28	4	68
FORTALEZA DO TABOCÃO	TO	Argissolos Vermelho-Amarelos Dist	Argissolos Vermelho-Amarelos Eutroficicos	20	9	70
GURUPI	TO	Plintossolos Petricos Concrecionarios	Cambissolos Haplicos Tb Dist	58	8	34
IPORÁ	GO	Latossolos Vermelho-Amarelos Dist	Plintossolos Petricos Concrecionarios	6	3	91
NOVA LACERDA	MT	Latossolos Amarelos Dist	Gleissolos Haplicos Tb Dist	30	4	66
PARAGOMINAS	PA	Latossolos Amarelos Dist	Argissolos Vermelho-Amarelos Dist	87	6	6
PLÁCIDO DE CASTRO	AC	Argissolos Vermelho-Amarelos Dist	Latossolos Vermelho-Amarelos Dist			
SANTA CARMEM	MT	Latossolos Vermelho-Amarelos Dist	Latossolos Vermelhos Dist	42	5	53
SANTANA	AP	Plintossolos Petricos Concrecionarios		26	2	72
SANTARÉM	PA	Latossolos Amarelos Dist		84	3	13
SÃO RAIMUNDO DAS MANG.	MA	Latossolos Amarelos Dist	Neossolos Quartzarenicos Orticos	27	2	71
SAPEZAL	MT	Latossolos Vermelhos Dist	Latossolos Vermelho-Amarelos Dist	62	11	26

Tabela 7 - Classes prováveis de solo com base no mapeamento disponibilizado pela Embrapa Solos (2020), e atributos físicos dos solos **de áreas não cultivadas**. COMP1 e COMP2 se referem às classes dominantes de solos presentes nas regiões onde foi feita cada amostragem.

MUNICÍPIO	UF	COMP1	COMP2	Argila	Silte	Areia
AÇAILÂNDIA	MA	Latossolos Amarelos Dist	Argissolos Vermelho-Amarelos Dist	83	13	4
ARIQUEMES	RO	Latossolos Vermelho-Amarelos Dist	Argissolos Vermelho-Amarelos Dist	50	9	41
BAIXA GRANDE DO RIBEIRO	PI	Latossolos Amarelos Dist	Neossolos Quartzarenicos Orticos	33	6	61
BOA VISTA	RR	Neossolos Quartzarenicos Hidromorficos		13	1	86
BOCA DO ACRE	AM	Argissolos Vermelho-Amarelos Dist	Cambissolos Haplicos Tb Dist	30	14	56
CANABRAVA DO NORTE	MT	Latossolos Vermelho-Amarelos Dist	Latossolos Vermelhos Dist	46	3	51
CHUPINGUAIA	RO	Argissolos Vermelhos Eutroficicos	Nitossolos Vermelhos Eutroficicos	14	2	84
CORRENTINA	BA	Latossolos Amarelos Dist		24	1	75
FORTALEZA DO TABOCÃO	TO	Plintossolos Petricos Concrecionarios	Cambissolos Haplicos Tb Dist	51	14	35
GURUPI	TO	Latossolos Vermelho-Amarelos Dist	Plintossolos Petricos Concrecionarios	28	11	61
IPORÁ	GO	Latossolos Vermelho-Amarelos Dist	Cambissolos Haplicos Tb Dist	33	13	54
NOVA LACERDA	MT	Latossolos Amarelos Dist	Gleissolos Haplicos Tb Dist	28	7	65
PARAGOMINAS	PA	Latossolos Amarelos Dist	Plintossolos Petricos Concrecionarios	86	5	8
PLÁCIDO DE CASTRO	AC	Argissolos Vermelho-Amarelos Dist	Latossolos Vermelho-Amarelos Dist			
SANTA CARMEM	MT	Latossolos Vermelho-Amarelos Dist	Latossolos Vermelhos Dist	43	8	49
SANTANA	AP	Plintossolos Petricos Concrecionarios		44	3	52
SANTARÉM	PA	Latossolos Amarelos Dist		53	31	16
SÃO RAIMUNDO DAS MANG.	MA	Neossolos Litolicos Dist	Plintossolos Petricos Concrecionarios	31	2	67
SAPEZAL	MT	Latossolos Vermelhos Dist	Latossolos Vermelho-Amarelos Dist	53	13	34

Do ponto de vista químico, os resultados das amostras estão classificados conforme as tabelas 8 e 9, e o comportamento foi o esperado para as áreas não cultivadas, com solos em sua maioria pobres quimicamente, com exceção aos solos das regiões de Açailândia – MA e Nova Lacerda – MT, que apresentam características eutróficas, com teores adequados de Ca, Mg, V% e pH, sem presença de Al tóxico, e que podem ter sua fertilidade melhorada significativamente através da elevação do teor de P e K. Os demais solos apresentam características distróficas, com presença de Al tóxico em teores elevados, Ca e Mg em teores baixos ou muito baixos, V% também baixa ou muito baixa, bem como pH desfavorável ao pleno desenvolvimento dos cultivos, e teores limitantes de P e K, ficando absolutamente clara a necessidade de correção química destes solos para seu aproveitamento agrícola e intensificação de pastagens.

Os principais insumos utilizados para esta correção química seriam, em ordem de importância, o calcário agrícola, sendo necessário o correto cálculo de necessidade de calagem e do tipo de calcário em relação a teores de óxidos de cálcio e mg (CaO e MgO), fertilizantes fosfatados para correção do teor de P, sendo a fonte preferencial a que apresentar melhor relação custo-benefício em relação ao P. Tradicionalmente são utilizados fertilizantes como o superfosfato simples, fosfato monoamônico ou fontes de fosfato natural reativo, sendo estas últimas de eficiência variável em função de sua solubilidade.

A capacidade de troca de cátions (CTC) dos solos foi bastante variável, o que era também esperado uma vez que a fração argila e a matéria orgânica dos solos foi muito variável e é a fração responsável pela CTC dos solos, variando desde 20,6 $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ no caso do solo não cultivado da região de Boa Vista – RR até 115,5 $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ no caso do solo não cultivado de Santarém – PA.

Tabela 8 - Atributos químicos das amostras de solo de áreas **não cultivadas**.

MUNICÍPIO	UF	Al ^(a)	Ca ^(b)	CTC ^(c)	P ^(d)	H+Al ^(e)	M.O. ^(f)	Mg ^(g)	pH ^(h)	K ⁽ⁱ⁾	V ^(j)
		%	*	*	*	%	*	*	*	*	*
Açailândia	MA	0,0	66,2	107,9	8,9	27,1	51,9	13,0	5,2	1,6	75,0
Ariquemes	RO	2,8	12,6	49,0	5,1	31,8	28,8	3,6	4,5	1,0	35,0
Baixa Grande do Ribeiro	PI	8,0	3,1	42,7	4,1	37,2	13,0	1,5	4,0	0,9	13,0
Boa Vista	RR	3,5	1,8	20,6	4,3	16,5	10,1	1,6	4,2	0,7	20,0
Boca do Acre	AM	24,3	2,2	71,3	5,8	65,7	17,8	2,3	3,8	1,1	8,0
Canabrava do Norte	MT	17,8	2,2	74,7	6,2	70,0	42,7	1,6	4,0	0,9	6,0
Chupinguaia	RO	10,3	<1	35,9	3,9	33,8	10,4	0,7	4,2	0,7	6,0
Correntina	BA	9,5	2,5	44,8	5,0	40,9	20,5	0,9	3,9	0,5	9,0
Fortaleza do Tabocão	TO	3,8	3,8	67,7	5,0	60,4	48,3	2,5	4,5	1,0	11,0
Gurupi	TO	15,8	4,8	63,6	6,7	54,9	17,5	3,0	3,9	0,9	14,0
Iporá	GO	5,8	10,0	65,9	6,7	45,9	37,3	7,7	4,4	2,3	30,0
Nova Lacerda	MT	0,0	68,7	107,7	10,0	22,9	47,1	14,2	5,7	1,9	79,0
Paragominas	PA	3,0	24,7	72,2	6,9	39,2	28,8	7,3	4,5	1,0	46,0
Plácido de Castro	AC	11,0	29,1	104,3	8,4	60,4	41,5	12,1	4,4	2,7	42,0
Santa Carmem	MT	10,0	1,4	52,8	4,3	49,4	29,0	1,0	4,2	1,0	6,0
Santana	AP	8,8	<1	36,9	2,6	35,3	19,3	0,9	4,2	0,4	4,0
Santarém	PA	27,0	1,4	115,5	10,3	111,3	42,4	1,8	3,7	1,0	4,0
São Raimundo das Mangabeiras	MA	18,8	<1	73,3	3,8	72,2	37,6	0,7	4,0	0,4	2,0
Sapezal	MT	2,3	6,5	64,2	3,4	52,1	52,5	3,9	4,7	1,7	19,0

*mmolc.dm³; ^(a)Alumínio KCl 1 mol L⁻¹; ^(b)Cálcio KCl 1 mol L⁻¹; ^(c) somatório de cátions e H⁺ do solo (K + Ca + Mg + H + Al); ^(d) P Resina; ^(e) Método SMP; ^(f) Matéria Orgânica pelo método colorimétrico; ^(g) Magnésio KCl 1 mol L⁻¹; ^(h) pH em CaCl₂; ⁽ⁱ⁾ Potássio determinado em resina; ^(j) porcentagem da CTC ocupada por K, Mg e Ca trocável

Tabela 9 - Atributos químicos das amostras de solo de áreas **cultivadas**.

MUNICÍPIO	UF	Al ^(a)	Ca ^(b)	CTC ^(c)	P ^(d)	H+Al ^(e)	M.O. ^(f)	Mg ^(g)	pH ^(h)	K ⁽ⁱ⁾	V ^(j)
		%	*	*	*	%	*	*	*	*	%
Açailândia	MA	4,0	25,9	79,3	23,9	45,4	35,0	5,6	4,5	2,4	43,0
Ariquemes	RO	0,0	30,7	61,3	14,6	22,2	29,3	6,5	5,2	1,9	64,0
Baixa Grande do Ribeiro	PI	0,0	28,1	75,9	22,7	38,8	27,3	7,0	4,6	2,0	49,0
Boa Vista	RR	0,0	10,5	23,5	3,9	10,8	8,3	1,1	5,2	1,1	54,0
Boca do Acre	AM	0,0	22,1	58,7	38,5	24,1	19,6	10,7	5,2	1,8	59,0
Canabrava do Norte	MT	4,5	22,2	87,9	13,4	56,1	43,3	8,3	4,6	1,3	36,0
Chupinguaia	RO	6,5	10,2	48,6	13,7	33,1	14,5	2,2	4,4	3,1	32,0
Correntina	BA	2,5	16,0	53,0	27,2	31,4	19,0	4,0	4,6	1,6	41,0
Fortaleza do Tabocão	TO	0,0	35,8	105,8	19,4	53,8	68,8	13,2	5,0	3,0	49,0
Gurupi	TO	0,0	12,6	30,7	15,6	10,2	11,0	6,3	5,2	1,6	67,0
Iporá	GO	3,5	13,7	54,3	14,1	32,1	22,2	6,8	4,5	1,7	41,0
Nova Lacerda	MT	0,0	35,5	78,1	21,5	30,8	35,9	7,7	5,2	4,1	61,0
Paragominas	PA	0,0	33,3	73,9	21,3	28,6	25,8	10,8	5,1	1,2	61,0
Plácido de Castro	AC	9,0	27,4	106,1	7,6	66,4	37,9	9,5	4,4	2,8	37,0
Santa Carmem	MT	0,0	30,2	69,3	16,2	27,4	34,1	10,8	5,3	0,9	60,0
Santana	AP	0,0	17,7	45,4	6,7	20,8	15,4	6,2	5,3	0,7	54,0
Santana do Araguaia	PA	0,0	25,7	49,2	5,8	15,2	16,3	6,7	5,6	1,6	69,0
Santarém	PA	0,0	45,8	79,6	16,0	18,6	31,4	13,3	5,8	1,9	77,0
São Raimundo das Mangabeiras	MA	2,0	37,9	103,5	43,5	56,1	43,9	8,6	4,7	0,9	46,0
Sapezal	MT	4,0	25,9	79,3	23,9	45,4	35,0	5,6	4,5	2,4	43,0

*mmolc.dm³; ^(a)Alumínio KCl 1 mol L⁻¹; ^(b)Cálcio KCl 1 mol L⁻¹; ^(c) somatório de cátions e H⁺ do solo (K + Ca + Mg + H + Al); ^(d) P Resina; ^(e) Método SMP; ^(f) Matéria Orgânica pelo método colorimétrico; ^(g) Magnésio KCl 1 mol L⁻¹; ^(h) pH em CaCl₂; ⁽ⁱ⁾ Potássio determinado em resina; ^(j) porcentagem da CTC ocupada por K, Mg e Ca trocável

Tabela 10 - Teores de Fe e Al extraídos por oxalato de amônio e ditionito-citrato-bicarbonato

MUNICÍPIO	AlDCB	Não cultivada (g.kg ⁻¹)			Cultivada (g.kg ⁻¹)			
		Alox	FeDCB	Feox	AlDCB	Alox	FeDCB	Feox
Açailândia	8,24	0,96	27,90	1,25	10,14	1,21	27,20	1,83
Ariquemes	11,26	1,21	49,00	2,38	12,54	1,01	48,10	1,65
Baixa Grande do Ribeiro	3,14	0,63	16,20	0,55	6,12	0,63	16,90	0,78
Boa Vista	1,98	0,28	1,50	0,05	3,94	0,41	2,10	0,25
Boca do Acre	6,24	0,26	19,30	1,48	6,52	0,37	15,00	1,83
Canabrava do Norte	7,94	2,98	14,90	2,43	8,62	2,39	12,50	1,88
Chupinguaia	2,22	0,84	3,40	0,70	4,74	1,69	8,80	1,25
Correntina	6,10	0,36	14,90	0,70	6,56	0,32	11,60	0,63
Fortaleza do Tabocão	24,94	5,69	42,70	2,43	17,46	7,11	44,50	3,48
Gurupi	3,12	0,81	0,80	0,48	4,18	0,31	1,50	0,48
Iporá	7,72	1,89	23,80	1,55	6,84	1,30	23,20	1,35
Nova Lacerda	7,56	0,73	19,80	0,98	8,42	1,26	31,70	1,80
Paragominas	6,48	1,68	15,60	1,48	8,68	2,10	14,40	2,00
Plácido de Castro	10,76	1,32	31,10	1,40	10,90	2,09	28,60	3,60
Santa Carmem	9,26	2,60	19,70	1,75	11,10	2,38	22,40	2,10
Santana	12,68	1,51	31,80	0,70	8,68	1,05	18,90	0,55
Santana do Araguaia					6,72	0,45	28,90	1,93
Santarém	3,52	1,41	7,50	1,58	9,04	0,82	20,20	0,65
São Raimundo das Mangabeiras	6,08	2,32	18,40	1,23	9,48	2,46	23,00	1,58
Sapezal	11,92	7,49	36,30	1,70	14,16	4,04	39,50	1,88

Conforme esperado, os solos não cultivados apresentam teores baixos de nutrientes, e por consequência baixa saturação por bases (V%). Exceções marcantes ficam para os solos de Nova Lacerda – MT e Açailândia, que apresentam valores considerados altos para a V%, bem como teores considerados adequados para Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg). Estes mesmos solos apresentam valores insignificantes de alumínio trocável (Al) e pH superior a cinco, o que já é considerado adequado. São solos naturalmente férteis do ponto de vista químico, onde seria recomendado apenas incremento nos valores de P, até que se atinjam valores adequados. Os demais solos não cultivados são bastante pobres, comumente apresentando V% inferior a 10, e demandam altas doses de calcário para sua correção química (elevação dos teores de bases, pH, e diminuição do Al tóxico), bem como fosfatagem para correção dos teores de P.

Os solos cultivados apresentam teores mais adequados ao uso agrícola, como é de se esperar, porém diversos pontos apresentaram teores baixos de Ca, Mg, V%, pH e P. Uma melhora nos teores destes nutrientes e diminuição do teor de Al tóxico trará grandes benefícios aos cultivos agrícolas, e um dos desafios para estas regiões, no que se refere à melhoria química dos solos, é a dificuldade de acesso, distância de centros produtores de insumos, e o consequente elevado valor dos mesmos para os produtores. De toda maneira, o uso de calcário, dolomítico ou calcítico, gesso agrícola e fontes concentradas de P como o superfosfato simples (SSP) tendem a apresentar bons retornos na produtividade das culturas.

Por fim, são solos que comumente apresentam baixos teores de matéria orgânica e CTC, evidenciando a fragilidade do sistema agrícola e a baixa capacidade de retenção de nutrientes, notadamente cátions básicos como o Ca e Mg. Um manejo conservacionista, intensivo em culturas de cobertura e com boa rotação de culturas e cobertura do solo apresentará expressivos resultados em termos de produtividade, bem como resiliência a condições climáticas desfavoráveis, quando comparados com um manejo que não priorize o aumento da matéria orgânica e cobertura do solo.

3.6. Adsorção de P

Os resultados nas tabelas 11 a 14 mostram, para cada solo e cada tipo de uso, a qualidade de cada um dos quatro modelos estimados, bem como os valores das constantes que permitem o cálculo da quantidade de adsorbato adsorvido em equilíbrio (q_e) em função da concentração de equilíbrio da solução (C_e).

Tabela 11 - Constantes determinadas para a equação de **Langmuir** por ajuste linear e valor de R^2

Amostra	R^2 K_L Q_{max} (CMAP [mg kg ⁻¹])			R^2 K_L Q_{max} (CMAP [mg kg ⁻¹])		
	<i>Solo cultivado</i>			<i>Solo não cultivado</i>		
AÇAILÂNDIA	0,95	0,0852	710	0,92	0,0933	520
ARIQUEMES	0,75	0,1058	492	0,89	0,203	741
BAIXA GRANDE DO RIBEIRO	0,75	0,1721	210	0,93	0,0993	431
BOA VISTA	0,54	0,2958	45	0,8	0,5223	58
BOCA DO ACRE	0,91	0,0691	302	0,83	0,0894	521
CANABRAVA DO NORTE	0,92	0,1558	769	0,84	0,0601	1887
CHUPINGUAIA	0,84	0,1646	269	0,86	0,1193	311
CORRENTINA	0,87	0,3235	112	0,87	0,1551	410
GUARAÍ	0,91	0,0695	2585	0,88	0,1432	2710
GURUPI	0,52	0,0672	85	0,87	0,0705	502
IPORÁ	0,84	0,0994	556	0,91	0,1956	816
NOVA LACERDA	0,82	0,0582	501	0,83	0,1575	359
PARAGOMINAS	0,93	0,1107	704	0,91	0,2006	808
PLÁCIDO DE CASTRO	0,93	0,2327	737	0,93	0,2878	859
SANTA CARMEM	0,88	0,1299	791	0,94	0,3382	998
SANTANA	0,87	0,1662	579	0,73	0,0564	1330
SANTANA DO ARAGUAIA	0,91	0,1036	381	-	-	-
SANTARÉM	0,89	0,0936	548	0,93	0,1522	646
SÃO RAIMUNDO DAS MANGABEIRAS	0,9	0,0922	790	0,93	0,365	875
SAPEZAL	0,95	0,0878	818	0,94	0,2256	3248

Tabela 12 - Constantes determinadas para a equação de **Langmuir** por ajuste não-linear e valor de R^2

Amostra	Q_{max}			Q_{max}		
	R^2	K_L	(CMAP [$mg\ kg^{-1}$])	R^2	K_L	(CMAP [$mg\ kg^{-1}$])
	<i>Solo cultivado</i>			<i>Solo não cultivado</i>		
AÇAILÂNDIA	0,95	0,0879	692	0,93	0,0799	519
ARIQUEMES	0,76	0,1654	450	0,9	0,2245	697
BAIXA GRANDE DO RIBEIRO	0,76	0,1084	235	0,93	0,1052	418
BOA VISTA	0,71	0,7380	41	0,9	2,0706	53
BOCA DO ACRE	0,91	0,0824	285	0,84	0,0867	507
CANABRAVA DO NORTE	0,93	0,1182	785	0,85	0,0691	1760
CHUPINGUAIA	0,85	0,1991	259	0,86	0,1127	311
CORRENTINA	0,90	0,5714	102	0,89	0,2502	377
GUARAÍ	0,93	0,0546	2611	0,91	0,2406	2392
GURUPI	0,52	0,0835	80	0,88	0,0584	508
IPORÁ	0,85	0,0902	543	0,93	0,1730	795
NOVA LACERDA	0,83	0,0429	532	0,84	0,2277	337
PARAGOMINAS	0,94	0,0968	700	0,93	0,1798	783
PLÁCIDO DE CASTRO	0,94	0,2253	709	0,94	0,2682	827
SANTA CARMEM	0,88	0,1270	779	0,95	0,2900	973
SANTANA	0,88	0,1919	543	0,76	0,1411	1154
SANTANA DO ARAGUAIA	0,92	0,1161	372	-	-	-
SANTARÉM	0,90	0,0865	536	0,94	0,1475	625
SÃO RAIMUNDO DAS MANGABEIRAS	0,90	0,0811	801	0,94	0,4061	844
SAPEZAL	0,96	0,0677	849	0,95	0,2500	3035

Tabela 13 - Constantes determinadas para a equação de **Freundlich** por ajuste linear e valor de R^2

Amostra	R^2 K_F N			R^2 K_F N		
	<i>Solo cultivado</i>			<i>Solo não cultivado</i>		
AÇAILÂNDIA	0,95	0,0938	2,16	1,00	0,1006	2,84
ARIQUEMES	0,8	0,1197	3,32	0,98	0,2041	3,29
BAIXA GRANDE DO RIBEIRO	0,9	0,0499	2,70	0,95	0,0875	2,91
BOA VISTA	0,73	0,0204	4,91	0,9	0,0334	6,64
BOCA DO ACRE	0,95	0,0443	2,38	0,95	0,1145	3,18
CANABRAVA DO NORTE	0,94	0,1669	2,76	0,96	0,3718	3,34
CHUPINGUAIA	0,95	0,0825	3,90	0,9	0,0798	3,44
CORRENTINA	0,91	0,0383	3,26	0,98	0,1185	3,69
GUARAÍ	0,97	0,4232	2,81	0,96	0,5908	3,02
GURUPI	0,56	0,0169	3,01	0,97	0,0917	2,88
IPORÁ	0,98	0,1276	3,25	0,99	0,2031	2,99
NOVA LACERDA	0,89	0,0846	2,82	0,91	0,1092	3,87
PARAGOMINAS	0,96	0,1241	2,52	0,99	0,2064	3,05
PLÁCIDO DE CASTRO	0,99	0,1998	3,15	0,99	0,2395	3,05
SANTA CARMEM	0,84	0,1495	2,53	0,98	0,2756	2,83
SANTANA	0,99	0,1619	3,52	0,95	0,3503	4,31
SANTANA DO ARAGUAIA	0,9	0,0749	2,80	-	-	-
SANTARÉM	0,99	0,1129	2,99	0,98	0,1479	2,94
SÃO RAIMUNDO DAS MANGABEIRAS	0,89	0,1149	2,24	0,97	0,2892	3,54
SAPEZAL	0,99	0,1119	2,19	0,95	0,6906	2,54

Tabela 14 - Constantes determinadas para a equação de **Freundlich** por ajuste não-linear e valor de R^2

Amostra	R^2 KF N			R^2 KF N		
	<i>Solo cultivado</i>			<i>Solo não cultivado</i>		
AÇAILÂNDIA	0,96	0,1208	2,58	0,99	0,1048	2,94
ARIQUEMES	0,85	0,1242	3,42	0,98	0,214	3,49
BAIXA GRANDE DO RIBEIRO	0,86	0,0445	2,41	0,96	0,0987	3,22
BOA VISTA	0,73	0,0214	5,29	0,9	0,0345	7,04
BOCA DO ACRE	0,95	0,0496	2,58	0,95	0,1066	2,98
CANABRAVA DO NORTE	0,96	0,1874	3,07	0,97	0,3635	3,28
CHUPINGUAIA	0,92	0,0888	4,22	0,9	0,0861	3,69
CORRENTINA	0,92	0,0415	3,63	0,98	0,1276	4,00
GUARAÍ	0,97	0,4045	2,69	0,98	0,6808	3,48
GURUPI	0,68	0,0134	2,39	0,97	0,0839	2,68
IPORÁ	0,97	0,1183	3,03	0,99	0,2152	3,18
NOVA LACERDA	0,91	0,0711	2,47	0,92	0,1178	4,20
PARAGOMINAS	0,98	0,1401	2,78	0,99	0,2181	3,25
PLÁCIDO DE CASTRO	0,99	0,2232	3,58	0,99	0,2691	3,53
SANTA CARMEM	0,91	0,1708	2,82	0,99	0,3128	3,33
SANTANA	0,99	0,1685	3,68	0,93	0,334	4,10
SANTANA DO ARAGUAIA	0,90	0,0935	3,37	-	-	-
SANTARÉM	0,99	0,1104	2,94	0,99	0,1646	3,27
SÃO RAIMUNDO DAS MANGABEIRAS	0,93	0,1317	2,47	0,96	0,3249	4,13
SAPEZAL	0,99	0,1264	2,39	0,97	0,8644	3,24

3.7. Curva de CMAP para as amostras analisadas, segmentadas por classe de uso

As tabelas 11 a 14 compilam os resultados da CMAP (q_{max}), das constantes K_L (constante de energia de ligação de Langmuir), K_F (constante de energia de ligação de Freundlich) e N (coeficiente empírico que mede o grau de afinidade entre o P e o solo, onde valores de N entre um e dez representam adsorção favorável do P ao solo), além da qualidade de ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir, linearizados e não linearizados. Os modelos não lineares aparentemente se ajustaram de maneira melhor aos dados experimentais, embora não haja diferença significativa ($p < 0,05$) entre a média das populações de R^2 dos modelos lineares e não lineares. Os métodos de ajuste dos pontos experimentais são bastante úteis para comparar diferentes tipos de solos e tratamentos, conforme afirma Barrow (1978), e foram obtidos níveis muito bons de ajustes.

Uma leve melhoria na qualidade de ajuste dos modelos é esperada uma vez que o sistema desenvolvido usa as constantes determinadas pela linearização como “sementes” para o modelo de otimização associado à determinação não-linear, que na prática provê pequenas mudanças nas constantes determinadas de modo a maximizar o valor de R^2 do modelo. Isso pode ser observado na figura 13, que demonstra a densidade de pontos de R^2 e a mediana obtida para cada modelo.

Uma discussão mais aprofundada sobre as classes de CMAP e sua correlação com demais atributos do solo está disponível na sessão 4.4 deste documento. Além disso, na figura 12 também fica claro que o modelo de Freundlich se adequa melhor aos pontos experimentais determinados. Este comportamento não é esperado quando se trabalha com concentrações iniciais de P na solução ainda maiores do que as objeto deste estudo, aproximando-se da CMAP determinada pelo modelo de Langmuir.

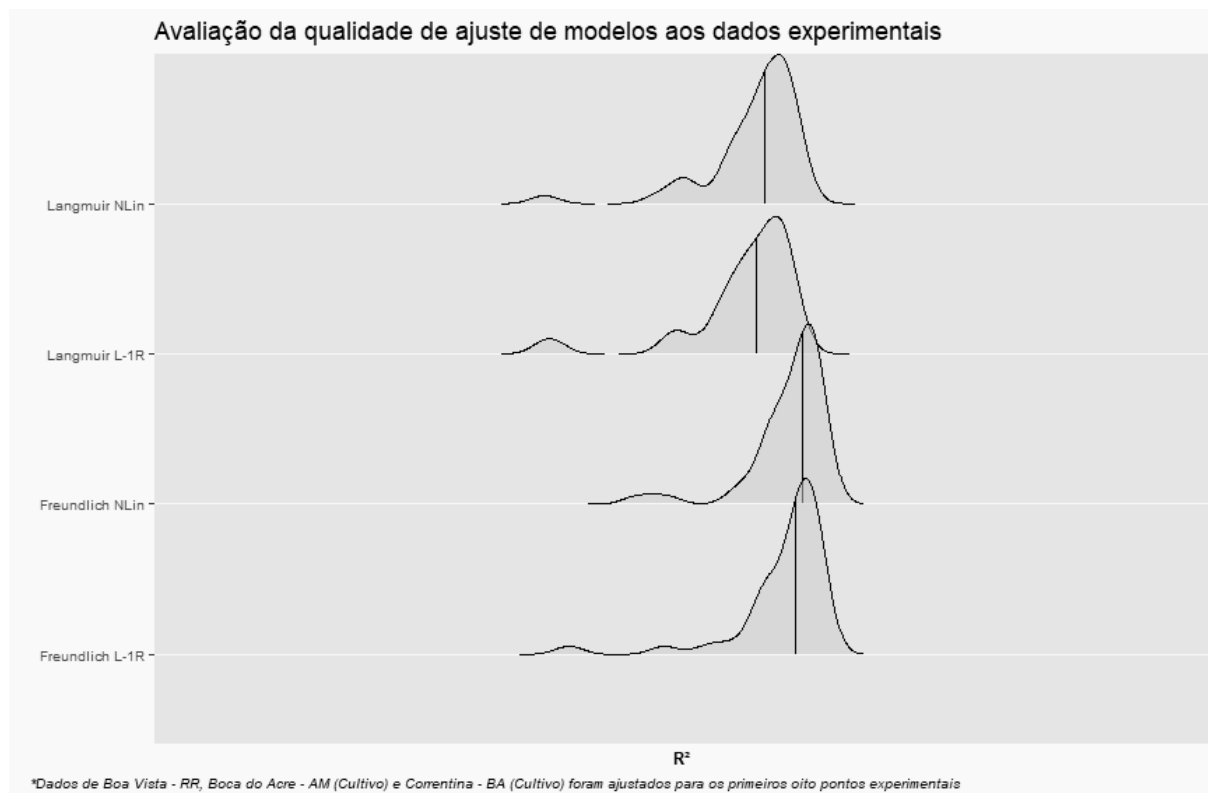


Figura 12 – Densidade de distribuição de valores de R^2 para diferentes modelos de ajuste dos dados experimentais, utilizado para evidenciar a diferença entre as medianas (linha escura no centro da distribuição de cada modelo).

Langmuir Nlin (Langmuir não-linear); Langmuir L-1R (Langmuir com ajuste linear de uma região); Freundlich Nlin (Freundlich não-linear); Freundlich L-1R (Freundlich com ajuste linear de uma região)

Houve situações nas quais a CMAP determinada pelo ajuste não linear à isoterma de Langmuir foi maior em áreas não cultivadas do que em áreas cultivadas, como por exemplo em Açailândia – MA. Este caso provavelmente pode ser explicado pelo maior teor de argila da amostra de área cultivada, com teor de Al_{DCB} 20% superior ao da área não cultivada.

3.8. Correlação do P-rem com o teor de Argila dos solos analisados

Os solos analisados apresentaram, como era esperado, teores muito variáveis de P-rem, uma vez que temos solos de reatividade muito alta com o P até solos de baixa reatividade, e a hipótese principal para explicar esta reatividade é, corriqueiramente, considerada a argila. Para avaliar inicialmente tal hipótese, foi quantificada a correlação de Spearman entre o teor de argila dos solos estudados e os resultados de P-rem, correlação esta dividida em duas classes, a dos solos cultivados e a dos solos não cultivados. Os resultados mostram correlações de 52% entre o P-rem e o teor de argila para áreas não cultivadas, e de 64% para áreas cultivadas.

As amostras apresentaram uma correlação média entre si, ajudando a corroborar a hipótese de que trabalhar apenas com os teores de argila como sendo a principal determinante da reatividade de um dado solo com o P apresenta grandes limitações. Isso nos permite concluir que este é um tema que ainda precisa ser explorado e consolidado quando se trata de recomendação de adubação com P para correção dos teores no solo e também para manutenção dos cultivos, além da clara necessidade dos laboratórios de análise de solos estarem mais preparados para realizarem outros tipos de análise que vão além de análises físicas e químicas clássicas para entendermos, para cada solo, ou pelo menos região, quais são as principais determinantes para uma alta reatividade do solo com o P.

3.9. Correlação da CMAP com atributos dos solos analisados

Foi examinada a correlação entre alguns atributos do solo e a CMAP estimada pelo ajuste da isoterma de Langmuir aos pontos experimentais pelo método não linear. Os resultados da CMAP apresentaram distribuição não normal, e, portanto, as correlações estabelecidas seguiram o método de Spearman. Os resultados, segmentados pelo tipo de uso do solo, podem ser analisados a seguir (Tabela 15) e são discutidos abaixo.

O método escolhido para quantificação do grau de correlação entre as variáveis analisada se deve à não-normalidade da distribuição de boa parte dos dados, notadamente a CMAP tanto dos solos de áreas cultivadas quanto de áreas não cultivadas. Além da CMAP, o Al_{ox} e o Fe_{ox} das áreas cultivadas e o Al_{DCB} e o Al_{ox} das amostras de áreas não cultivadas apresentaram distribuição não normal de dados quando submetidos ao teste de Anderson-Darling. Já os dados de argila, pH, M.O. e Fe_{DCB} apresentaram distribuição normal tanto para as amostras de áreas cultivadas quanto não cultivadas, e o Fe_{DCB} e o Fe_{ox} das amostras de áreas

sem cultivo apresentaram normalidade. Por fim, o Al_{DCB} e o Fe_{DCB} das áreas cultivadas também possuem distribuição normal.

Ainda sobre a metodologia de determinação do coeficiente de correlação entre a CMAP e os demais atributos do solo, uma vez que a CMAP apresenta distribuição não normal, espera-se que a relação deste atributo com os demais não apresente linearidade, e, portanto, uma determinação de correlação utilizando um método linear não se mostra adequada nesta situação. Por outro lado, a correlação de Spearman permite avaliar dados como os obtidos neste estudo ou qualquer outro conjunto de dados relacionados por uma função monótona, em contraste com a correlação de Pearson que irá apresentar valores de 1 e -1 apenas quando os conjuntos de dados estão relacionados por uma função linear.

O nível de correlação entre a CMAP e o P-rem foi, conforme esperado, muito elevado, com correlações da ordem de 95% para solos não cultivados, e 96% para solos cultivados, o que permite afirmar que a análise de P-rem é bastante robusta e se correlaciona a um nível muito alto de significância com a CMAP. Para análises corriqueiras e a nível de propriedade a análise de P-rem se mostra uma ferramenta muito importante para ajudar a direcionar o manejo de P.

Tabela 15 – Correlação da CMAP determinada pelo método não linear com alguns indicadores físicos, químicos e mineralógicos dos solos analisados.

Atributo	Unidade	Correlação de Spearman	
		<i>Solo cultivado</i>	<i>Solo não cultivado</i>
Argila	$g.kg^{-1}$	0.74***	0.61**
pH		0.31 ^{n.s.}	0.08 ^{n.s.}
MO	$mmol.dm^{-3}$	0.79***	0.65**
Al_{DCB}	$mmol_c.kg^{-1}$	0.84***	0.77***
Fe_{DCB}	$mmol_c.kg^{-1}$	0.55*	0.57*
Al_{ox}	$mmol_c.kg^{-1}$	0.91***	0.91***
Fe_{ox}	$mmol_c.kg^{-1}$	0.70***	0.69**

* - significativo a 5% de probabilidade; ** - significativo a 1% de probabilidade; *** - significativo a 0,1% de probabilidade; n.s. – não significativo.

Os resultados da correlação dos óxidos de Fe e Al com a CMAP são, como esperado, muito expressivos, notadamente o teor de Al_{ox} . Esta conclusão destoa de trabalhos como os de Vilar et al. (2010), porém corrobora com os resultados de Hoepers et al. (2007) e Moreira et al. (2006), e parcialmente com o de Valladares, Pereira e Dos Anjos (2003). Isso pode ser explicado uma vez que o extrator seleciona o Al de baixa cristalinidade, que é um dos compostos mais reativos com o P presente nestes solos. Na figura 15 podemos observar como a distribuição dos valores de Al_{ox} são correlatos com a CMAP

O pH não influenciou a CMAP dos solos analisados, apresentando correlação não significativa até o nível de significância de 5% tanto para solos cultivados quanto para solos não cultivados. O pH apresentou correlação significativa ($p < 5\%$) apenas com os teores de Fe dos solos cultivados ($p_{Fe_{ox}} = 0,038$; $p_{Fe_{DCB}} = 0,002$). Já os valores de Fe_{DCB} tiveram correlação com significância ao nível de 5%, enquanto atributos como o Al_{ox} , Al_{DCB} , M.O. e Fe_{ox} apresentaram correlação significativa com nível de significância muito mais baixo, entre 1% e 0,1%. Costa & Bigham (2019) mencionam que partículas de óxidos, cristalinas ou não, podem ser extremamente pequenas (5-150nm) e, como consequência, ter ASE extremamente elevada, aumentando sua superfície de reação. Os mesmos autores ainda citam estudo de Peña & Torrent (1984), que buscou determinar a relação entre a ASE de óxidos de Fe e a CMAP de solos do sul da Espanha, e encontraram um coeficiente de determinação alto. Como é esperada uma variabilidade significativa na reatividade destes óxidos em função de sua ASE, a quantificação deste fator provavelmente traria uma melhoria no entendimento do comportamento esperado dos óxidos de Fe cristalinos.

A correlação entre a CMAP e alguma variáveis ainda poderia apresentar significativas melhorias caso alguns dados destoantes sejam excluídos do estudo, como por exemplo na figura 13a, onde o ponto de Fortaleza do Tabocão (Guarai) – TO, que é um outlier de CMAP no conjunto de amostras de solos cultivados, e a análise fosse feita pela correlação de Pearson. Isso fica ainda mais evidente ao comparar, ainda na figura XXX 13^a, a linha de tendência linear obtida através do cálculo da regressão linear do tipo $ax+b$ para os dados completos (linha tracejada) e a obtida pelos dados excluindo o outlier (linha preenchida).

Como a análise foi realizada com a correlação de Spearman (figura 13c e 13d), os outliers podem ser propriamente analisados e não é esperada melhoria na correlação de Spearman com a exclusão destes outliers.

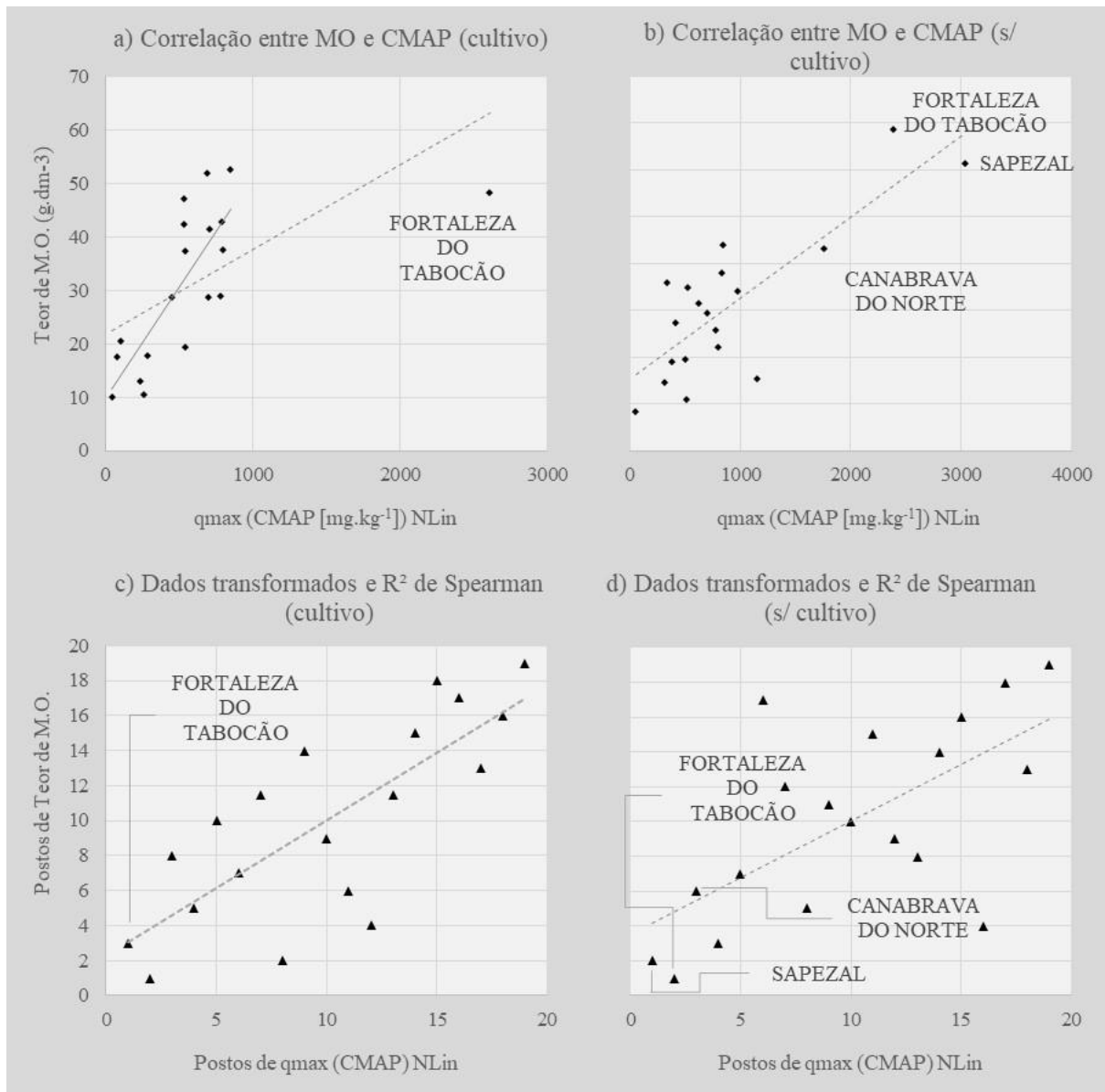


Figura 13 – *a* e *b* tratam da correlação de Pearson entre teor de matéria orgânica e a CMAP calculada pelo ajuste não linear, e *c* e *d* tratam dos postos de cada par de dados para cálculo da correlação de Spearman. A linha não tracejada de *a* representa a tendência linear quando excluído o dado de Fortaleza do Tabocão.

A argila apresentou uma correlação menos expressiva com a CMAP do que o alumínio, tanto o Al_{ox} quanto o Al_{DCB} , porém mais expressiva do que o Fe_{DCB} e o Fe_{ox} nos solos cultivados, o que pode ser explicado através da mineralogia da argila (teores de óxidos de Al e Fe). Quando solos como os de Fortaleza do Tabocão e Sapezal, com alto teor de Al de baixa cristalinidade (Al_{ox}), e de Paragominas, Açailândia e Santarém, argilosos e com baixa concentração de Al e Fe (notadamente as frações extraídas por oxalato de amônio) são analisados separadamente, a

correlação de Pearson entre a argila e a CMAP passa a ser expressiva. O nível de correlação sem os pontos indicados na figura passa de 0,46 para 0,84 no caso dos solos cultivados, e de 0,33 para 0,7 para os solos sem cultivo, indicando um comportamento linear positivo esperado entre a CMAP e o teor de argila com algumas claras exceções, que devem ser levadas em consideração quando feita a recomendação de adubação e correção dos teores de P no solo destas regiões. Já a correlação de Spearman entre a argila e a CMAP se mostrou muito interessante para os dois tipos de uso do solo, sendo significativa a 5% de probabilidade para o solo não cultivado, e a 1% para o solo cultivado. Este comportamento é, em certa medida, esperado, uma vez que a fração argila concentra os compostos mais reativos do solo e apresenta uma ASE muito superior às frações silte e areia (NOVAIS; SMYTH, 1999; RANNO et al., 2007). Ainda assim, a argila não explica, sozinha, o aumento ou diminuição da CMAP esperada dos solos, e por este motivo a quantificação de outros parâmetros do solo se mostra muito importante, a fim de um adequado manejo dos fertilizantes fosfatados.

Dentre os parâmetros que ajudam a explicar a CMAP, especial destaque pode ser dado ao alumínio, tanto extraído por DCB quanto por Oxalato. A correlação do teor de Al_{DCB} e do Al_{ox} foi significativa a até 0,1% de probabilidade, evidenciando seu alto grau de correlação com a CMAP dos solos e o potencial de seu uso na prescrição de adubações fosfatadas corretivas e de manutenção nos solos estudados. O nível e a linearidade da correlação para este atributo dos solos podem ser observado na figura 14. Novamente, nas linhas tracejadas temos a tendência para os dados completos, e nas linhas preenchidas temos a tendência para o conjunto de dados sem os outliers.

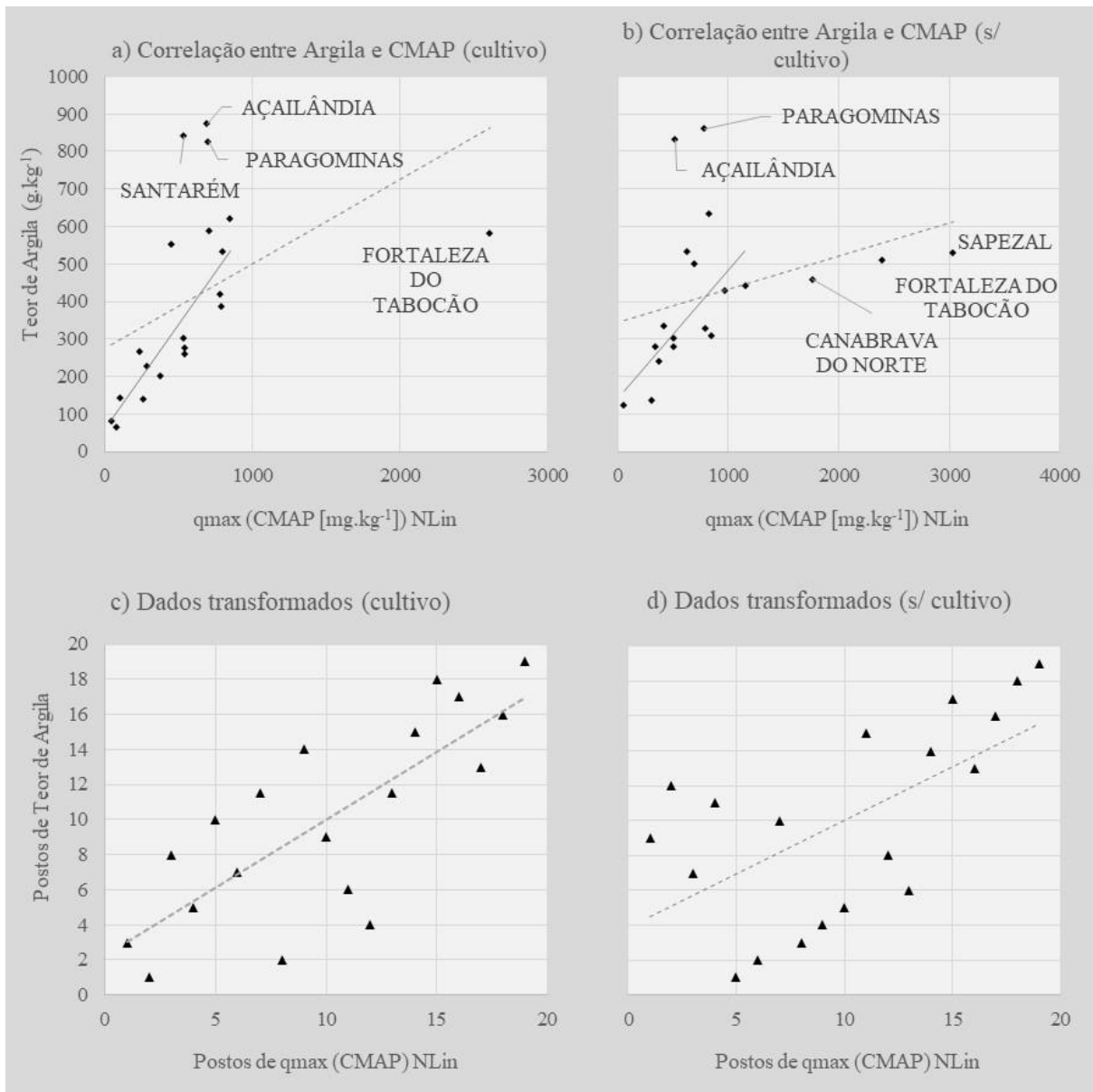


Figura 14 – *a* e *b* tratam da correlação de Pearson entre teor de argila e a CMAP calculada pelo ajuste não linear, e *c* e *d* tratam dos postos de cada par de dados para cálculo da correlação de Spearman. A linha não tracejada de *a* representa a tendência linear quando excluído o dado de Fortaleza do Tabocão.

Correlação muito mais significativa foi encontrada entre os teores de Al_{ox} e a CMAP dos solos, como pode ser observado na figura 15. Os conjuntos de resultados apresentam correlação muito forte entre si, inclusive nos resultados de CMAP muito elevados obtidos nas amostras de Fortaleza do Tabocão, Sapezal e Canabrava do Norte, onde o erro quadrado do ajuste dos dados à regressão linear obtida não difere do erro quadrado médio de maneira significativa. Estes resultados são corroborados por uma série de estudos, sumarizados em Arai

& Sparks (2007), onde os autores encontram alta associação entre a fixação de P com Fe_{ox} e Al_{ox} e também por Fe_{DCB} e Al_{DCB} , resultados iguais aos obtidos neste estudo e ilustrados na figura 15.

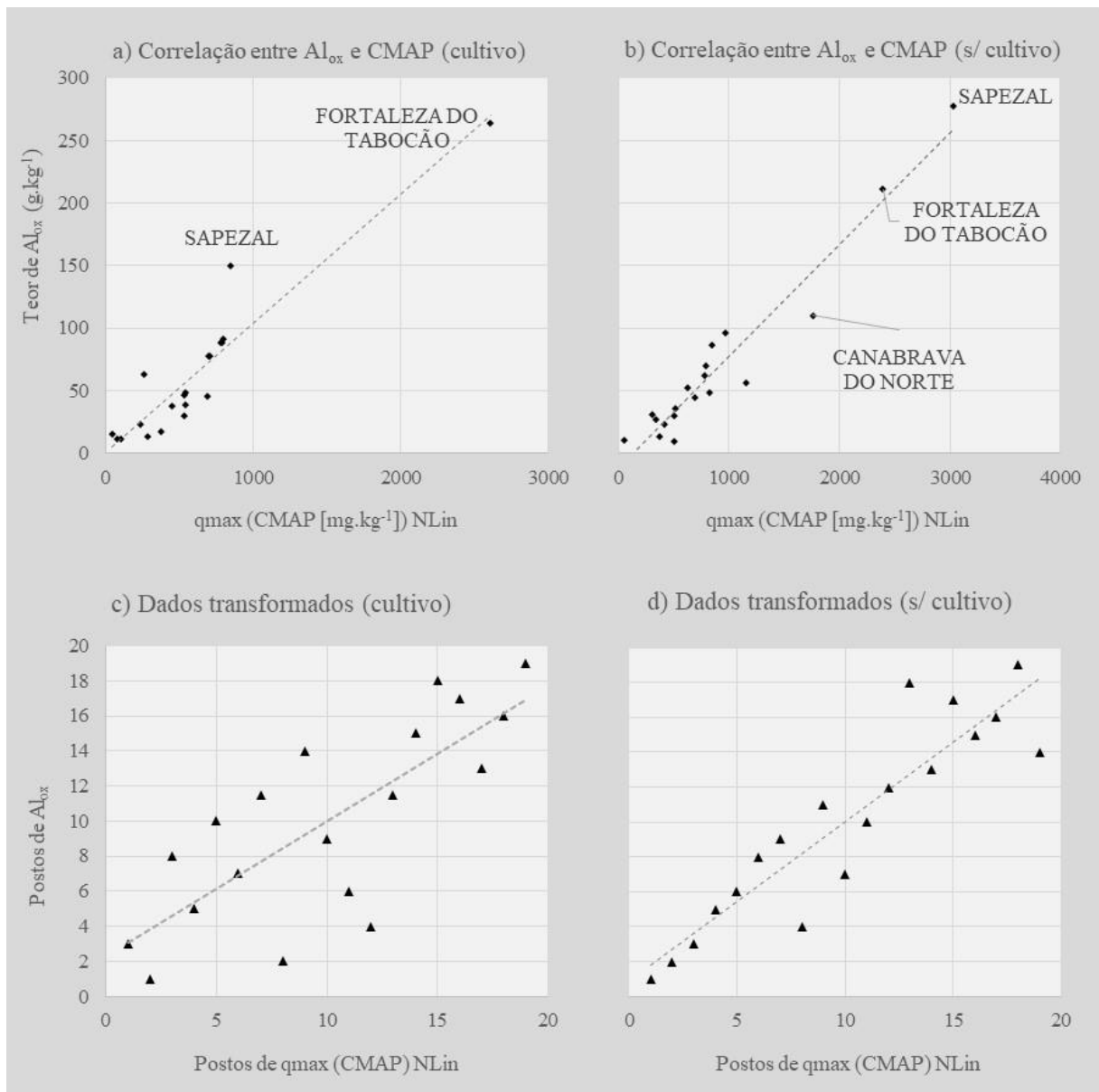


Figura 15 - *a* e *b* tratam da correlação de Pearson entre teor de Al_{ox} e a CMAP calculada pelo ajuste não linear, e *c* e *d* tratam dos postos de cada par de dados para cálculo da correlação de Spearman.

A CMAP pode ser classificada, conforme sugestão de Curi et al. (1988), em alta, média ou baixa, sendo que: baixa quando $CMAP < 1.000 g kg^{-1}$, média quando CMAP entre 1.000 e 2.500 $g kg^{-1}$; e alta quando $CMAP > 2.500 g kg^{-1}$. Nas áreas cultivadas, apenas o solo de Fortaleza do Tabocão – TO foi enquadrado na classe de alta CMAP, enquanto os demais são

solos de baixa CMAP. Já para as amostras de solos não cultivados, obtivemos um solo de alta CMAP (Sapezal – MT), três solos de média CMAP (Fortaleza do Tabocão – TO, Canabrava do Norte – MT e Santana – AP), e os demais são solos de baixa CMAP.

Considerando a grande extensão territorial e diversidade de solos coberta neste estudo, uma nova classificação da CMAP pode ser proposta, com a utilização de um algoritmo de agrupamento dos dados. Para isto, foi utilizado o algoritmo proposto por Jenks (1977) para obtenção do agrupamento ótimo dos dados em três distintas classes (alta, média e baixa). Os resultados propõem três classes, de acordo com os intervalos a seguir:

Alta: CMAP maior do que 1.759 g kg^{-1} de P

Média: CMAP entre 625 e 1.759 g kg^{-1} de P

Baixa: CMAP menor do que 625 g kg^{-1} de P

Desta forma, teríamos quatro solos com alta CMAP: Fortaleza do Tabocão – TO, de área cultivada, e Canabrava do Norte – MT, Fortaleza do Tabocão – TO e Sapezal – MT em áreas sem cultivo. Os demais solos estariam bem distribuídos entre as classes média e baixa CMAP.

A prática da fosfatagem, bem como uma adubação de manutenção adequada com P é extremamente necessária para garantir o potencial produtivo dos cultivos nesta região. Mesmo nos solos que apresentam baixa CMAP, a prática da fosfatagem é bastante recomendada com a finalidade de suprir o solo com P até que este apresente um nível de suficiência considerado adequado, já que a fração argila destes solos irá adsorver uma quantidade razoável de P.

Para os solos com alta CMAP é necessária especial atenção em práticas corretivas, já que muitas vezes eles apresentam capacidade de adsorção superior ao esperado quando se considera apenas a argila como variável na determinação da dose de P a ser utilizada. Da mesma forma, solos com elevado teor de argila, porém CMAP baixa, como os de Paragominas – PA e Açailândia – MA, podem levar ao cálculo de uma dosagem de P superior ao que seria economicamente ótimo, com um investimento em recursos além do necessário para garantir um bom patamar produtivo às culturas. A sugestão é que a prática de fosfatagem continue levando em consideração o teor de argila, porém se faz necessária a análise de outros atributos, como o teor de Al_{DCB} e Al_{ox} para um ajuste mais adequado da dosagem, especialmente nas regiões evidenciadas anteriormente neste parágrafo.

Com relação aos teores de Al_{ox} , atributo que apresentou correlação muito elevada com a CMAP, sugerem-se três classes, sendo:

Alta: Al_{ox} maior do que 210 g kg^{-1} de TFSA

Média: Al_{ox} entre 60 e 210 g kg^{-1} de TFSA

Baixa: Al_{ox} menor do que 60 g kg^{-1} de TFSA

Desta forma teríamos três solos com alto teor de Al_{ox} , Fortaleza do Tabocão – TO, para os dois usos, e Sapezal – MT em área sem cultivo. Os demais solos apresentam boa distribuição entre teores médios e baixos.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O ajuste dos dados experimentais de fixação de P foi sempre superior nos modelos não lineares, corroborando com a recomendação de Alleoni et al. (2019) para, preferencialmente, utilizar programas computacionais para a determinação das constantes dos modelos de Freundlich e Langmuir. A isoterma de Freundlich apresentou, de forma consistente e em boa parte dos solos, superioridade à de Langmuir no ajuste dos dados experimentais;
- Quando consideramos todos os solos, é possível entender que a adubação fosfatada pode ser adaptada não somente ao teor de argila, mas também a outros fatores qualitativos da fração argila, especialmente ao teor de Al_{ox} . Esta característica do solo ainda não é considerada nas recomendações de adubação.
- Os solos “amazônicos” de Santarém, Paragominas e Açailândia apresentam comportamento da CMAP em função do teor de argila distinto dos demais solos analisados devido à mineralogia da fração argila.
- Os fatores que melhor explicam a fixação de P nos solos analisados são, em ordem decrescente: Al_{ox} , Al_{DCB} , Matéria Orgânica, Fe_{ox} , Argila e Fe_{DCB} .
- É altamente recomendável que sejam incorporadas análises dos teores de Fe e Al extraídos por Oxalato de Amônio e/ou DCB a rotinas de recomendação de adubação fosfatada, especialmente adubações corretivas.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, A. C. S.; SILVA, A. G. da (Ed.). **Agricultura tropical quatro décadas de inovações tecnológicas, institucionais e políticas.** [s.l.] : Embrapa Informação Tecnológica, 2008.

ALLEONI, Luís Reinaldo Ferracciú; MELLO, Jaime Wilson Vargas De; ROCHA, Wadson Sebastião Duarte Da. XII - Eletroquímica, Adsorção e Troca Iônica no Solo. *In: Química e mineralogia do solo: conceitos básicos e aplicações*². 1. ed. Viçosa - MG: SBCS, 2019. p. 1381.

ALVAREZ, V. V. H.; NOVAIS, R. F. ..; DIAS, L. E. ..; OLIVEIRA, J. A. **Determinação e uso do fósforo remanescente. Boletim Informativo.** Viçosa, BR: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000.

AMY BONSER, BY M.; LYNCH, Jonathan. **Effect of phosphorus deficiency on growth angle of basal roots in Phaseolus vulgaris.** [s.l: s.n.].

ANGHINONI, I.; BALIGAR, V. C.; WRIGHT, R. J. Phosphorus sorption isotherm characteristics and availability parameters of Appalachian acidic soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [S. l.], v. 27, n. 9–10, p. 2033–2048, 1996. DOI: 10.1080/00103629609369686.

ARAI, Yuji; SPARKS, D. L. Phosphate Reaction Dynamics in Soils and Soil Components: A Multiscale Approach. **Advances in Agronomy**, [S. l.], v. 94, n. 06, p. 135–179, 2007. DOI: 10.1016/S0065-2113(06)94003-6.

BARROW, N. J. The Description of Phosphate Adsorption Curves. **Journal of Soil Science**, [S. l.], v. 29, n. 4, p. 447–462, 1978. DOI: 10.1111/j.1365-2389.1978.tb00794.x.

BROGGI, Fábio; DE OLIVEIRA, Alexandre Campelo; FREIRE, Fernando José; FREIRE, Maria Betânia Galvão dos Santos; DO NASCIMENTO, Clístenes Williams Araújo. Fator capacidade de fósforo em solos de pernambuco mineralogicamente diferentes e influência do pH na capacidade máxima de adsorção. **Ciencia e Agrotecnologia**, [S. l.], v. 35, n. 1, p. 77–83, 2011. DOI: 10.1590/S1413-70542011000100009.

CAMARGO, O. A. De; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do do Instituto Agrônomo de Campinas.**CampinasIAC, , 2009.

COSTA, Antonio Carlos S. Da; BIGHAM, Jerry M. VIII - Óxidos de Ferro. *In: Química e mineralogia do solo: conceitos básicos e aplicações.* Viçosa - MG: SBCS, 2019. p. 1381.

CURI, N.; CAMARGO, O. A. De; GUEDES, C. A. de A.; SILVEIRA, J. V. Sorção de fósforo em materiais de Latossolos do Brasil sudeste. *In: (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Org.)REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DA APTIDÃO AGRÍCOLA 1988, Rio de Janeiro, BR. Anais [...].* Rio de Janeiro, BR: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1988. p. 267–282.

DALY, K.; STYLES, D.; LALOR, S.; WALL, D. P. Phosphorus sorption, supply potential and availability in soils with contrasting parent material and soil chemical properties. **European Journal of Soil Science**, [*S. l.*], v. 66, n. 4, p. 792–801, 2015. DOI: 10.1111/ejss.12260.

DE CAMARGO, Monica Sartori; BARBOSA, Daniel Scalia; RESENDE, Rogério Henrique; KORNDÖRFER, Gaspar Henrique; PEREIRA, Hamilton Seron. Fósforo em solos de cerrado submetidos á calagem. **Bioscience Journal**, [*S. l.*], v. 26, n. 2, p. 187–194, 2010.

DE FARIAS, Daise Ribeiro; DE OLIVEIRA, Fábio Henrique Tavares; SANTOS, Djail; DE ARRUDA, Jandeilson Alves; HOFFMANN, Ricardo Bezerra; NOVAIS, Roberto Ferreira. Fósforo em solos representativos do estado da paraíba.: I - Isotermas de adsorção e medidas do fator capacidade de fósforo. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, [*S. l.*], v. 33, n. 3, p. 623–632, 2009. DOI: 10.1590/s0100-06832009000300015.

DEMATTE, José A. M. et al. The Brazilian soil priorities. **Geoderma Regional**, [*S. l.*], v. 29, n. March, 2022. DOI: 10.1016/j.geodrs.2022.e00503.

DREW, M. C. COMPARISON OF THE EFFECTS OF A LOCALISED SUPPLY OF PHOSPHATE, NITRATE, AMMONIUM AND POTASSIUM ON THE GROWTH OF THE SEMINAL ROOT SYSTEM, AND THE SHOOT, IN BARLEY. **New Phytologist**, [*S. l.*], v. 75, n. 3, p. 479–490, 1975. DOI: 10.1111/j.1469-8137.1975.tb01409.x.

FARIAS, Daise Ribeiro De; OLIVEIRA, Fábio Henrique Tavares De; SANTOS, Djail; ARRUDA, Jandeilson Alves De; HOFFMANN, Ricardo Bezerra; NOVAIS, Roberto Ferreira.

Fósforo em solos representativos do estado da Paraíba: I- isothermas de adsorção e medidas do fator capacidade de fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S. l.], v. 33, n. 3, p. 623–632, 2009. DOI: 10.1590/S0100-06832009000300015. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832009000300015&lng=pt&tlng=pt.

FONTES, Mauricio Paulo Ferreira. Intemperismo de Rochas e Minerais. In: KER, João Carlos; CURI, Nilton; SCHAEFER, Carlos Ernesto G. R.; VIDAL-TORRADO, Pablo (org.). **Pedologia Fundamentos**. 1ª Edição ed. Viçosa, BR: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2015. p. 171–206.

FREUNDLICH, H. M. F.; OTHERS. Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem**, [S. l.], v. 57, n. 385471, p. 1100–1107, 1906.

GALFORD, Gillian L.; MUSTARD, John F.; MELILLO, Jerry; GENDRIN, Aline; CERRI, Carlos C.; CERRI, Carlos E. P. Wavelet analysis of MODIS time series to detect expansion and intensification of row-crop agriculture in Brazil. **Remote Sensing of Environment**, [S. l.], v. 112, n. 2, p. 576–587, 2008. DOI: 10.1016/j.rse.2007.05.017.

GÉRARD, Frédéric. **Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils - A myth revisited** GeodermaElsevier, , 2016. DOI: 10.1016/j.geoderma.2015.08.036.

GERSANI, M.; SACHS, T. Development correlations between roots in heterogeneous environments. **Plant, Cell & Environment**, [S. l.], v. 15, n. 4, p. 463–469, 1992. DOI: 10.1111/j.1365-3040.1992.tb00997.x.

GONCALVES, J.; NOVAIS, R.; BARROS, N.; NEVES, J.; RIBEIRO, A. **Cinética de transformação de fósforo-lábil em não-lábil, em solos de cerrado** Revista brasileira de ciência do solo, 1989.

HINGSTON, F. J.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. Anion Adsorption By Goethite and Gibbsite. **Journal of Soil Science**, [S. l.], v. 25, n. 1, p. 16–26, 1974. DOI: 10.1111/j.1365-2389.1974.tb01098.x.

HOEPERS, Allan; VILAR, Cesar Crispim; COSTA, Antonio Carlos Saraiva Da; JUNIOR, Ivan Granemann de Souza; FURUYA, Ernâni Massao. ATRIBUTOS QUÍMICOS , FÍSICOS E

MINERALÓGICOS DA FRAÇÃO ARGILA NATURAL E DESFERRIFICADA DO HORIZONTE-B DE SOLOS DO ESTADO DO PARANÁ. [S. l.], 2007.

HOLFORD, I. C. R.; WEDDERBURN, R. W. M.; MATTINGLY, G. E. G. A LANGMUIR TWO-SURFACE EQUATION AS A MODEL FOR PHOSPHATE ADSORPTION BY SOILS. **Journal of Soil Science**, [S. l.], v. 25, n. 2, p. 242–255, 1974. DOI: 10.1111/j.1365-2389.1974.tb01121.x.

IBGE. **MONITORAMENTO DA COBERTURA E USO DA TERRA DO BRASIL 2016 - 2018**. Rio de Janeiro, BR. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv101703.pdf>.

IBGE. **Informações Técnicas**. 2020b. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/informacoes-ambientais/cobertura-e-uso-da-terra/15831-cobertura-e-uso-da-terra-do-brasil.html?=&t=notas-tecnicas>. Acesso em: 26 maio. 2020.

JENKS, George Frederick. **Optimal data classification for choropleth maps**. 2. ed. Kansas City - KA: University Kansas, 1977.

KÄMPF, Nestor; CURI, Nilton; MARQUES, João José. Intemperismo e Ocorrência de Minerais no Ambiente do Solo. *In*: MELO, Vander de Freitas; ALLEONI, Luís Reynaldo Ferraciú (org.). **Química e Mineralogia do Solo**. First ed. Viçosa, BR: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2019. p. 333–379.

LANGE, Anderson; DANTAS, Jeferson; FREDDI, Silva; BURATTO, Willian; SPAZIANI, Cassiano; CAIONE, Gustavo. Degradação do solo e pecuária extensiva no norte de Mato Grosso Soil degradation by the extensive livestock in the southern amazon of the state of Mato Grosso. **Nativa**, [S. l.], v. 7, p. 642–648, 2019.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. DOI: 10.1021/ja02242a004.

LYNCH, Jonathan P.; BEEBE, Stephen E. **Adaptation of Beans (Phaseolus vulgaris L.) to Low Phosphorus Availability** **1165 HORTSCIENCE**. [s.l: s.n.].

LYNCH, Jonathan P.; BROWN, Kathleen M. **Topsoil foraging-an architectural adaptation**

of plants to low phosphorus availability*Plant and Soil*. [s.l: s.n.].

MENOTTI, Clovisson; OLIVEIRA, Boeira De; GATIBONI, Luciano Colpo; JOSÉ, David; SMYTH, Thomas Jot; ALMEIDA, Jaime Antonio. Capacidade Máxima De Adsorção De Fósforo e Constante De Energia De Ligação Em Latossolo Bruno Em Razão De Diferentes Ajustes Do Modelo De Langmuir. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S. l.], v. 38, n. 4, p. 1805–1815, 2014.

MOREIRA, Fátima Lorena Magalhães; MOTA, Francisco Ocian Bastos; CLEMENTE, Celso Augusto; AZEVEDO, Benito Moreira De; BOMFIM, Guilherme Vieira Do. Adsorção de fósforo em solos do Estado do Ceará. **Revista Ciência Agronômica**, [S. l.], p. 7–12, 2006. Disponível em: <http://ccarevista.ufc.br/seer/index.php/ccarevista/article/view/210>.

MUNNS, D. N.; FOX, R. L. The Slow Reaction which Continues After Phosphate Adsorption: Kinetics and Equilibrium in Some Tropical Soils. **Soil Science Society of America Journal**, [S. l.], v. 40, n. 1, p. 46–51, 1976. DOI: 10.2136/sssaj1976.03615995004000010016x.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 27, n. C, p. 31–36, 1962. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)88444-5.

NETO, Ricardo Chaves. **Isoterma De Adsorção De Fósforo Proveniente De Solução Submetida a Tratamento Magnético Para Solo Argiloso**. 2019. [S. l.], 2019.

NOVAIS, Roberto Ferreira De; SMYTH, T. Jot. **FÓSFORO EM SOLO E PLANTA EM CONDIÇÕES TROPICAIS**. Viçosa, BR: UFV, 1999.

NOVAIS, Roberto Ferreira De; SMYTH, T. Jot; NUNES, Flancer Novais. Fósforo. In: NOVAIS, Roberto Ferreira De; ALVAREZ V., Victor Hugo; BARROS, Nairam Félix De; FONTES, Renildes Lúcio F.; CANTARUTTI, Reinaldo Bertola; NEVES, Júlio César Lima (org.). **Fertilidade do Solo**. First ed. Viçosa, BR: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471–550.

NOVAIS, Roberto Ferreira; ALVAREZ V., Víctor Hugo; BARROS, Nairam Félix De; FONTES, Renildes Lúcio F.; CANTARUTTI, Reinaldo Bertola; NEVES, Júlio César Lima (ORG.). **Fertilidade do Solo**. First ed. Viçosa, BR: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.

NOVAIS, Roberto; KAMPRATH, E. J. Phosphorus Supplying Capacities of Previously Heavily Fertilized Soils. **Soil Science Society of America Journal**, [S. l.], v. 42, n. 6, p. 931–935, 1978. DOI: 10.2136/sssaj1978.03615995004200060021x.

OLIVEIRA, Virlei Alvaro De; JACOMINE, Paulo Klinger Tito; COUTO, Eduardo Guimarães. Solos do Bioma Cerrado. *In: Pedologia - solos dos biomas brasileiros*. 1. ed. Viçosa - MG: SBCS, 2017. p. 597.

OLSEN, Sterling R.; WATANABE, Frank S. A Method to Determine a Phosphorus Adsorption Maximum of Soils as Measured by the Langmuir Isotherm1. **Soil Science Society of America Journal**, [S. l.], v. 21, n. 2, p. 144–149, 1957. DOI: 10.2136/sssaj1957.03615995002100020004x.

OZANNE, P. G. Phosphate Nutrition of Plants-A General Treatise. **The Role of Phosphorus in Agriculture**, [S. l.], p. 559–589, 1980. DOI: 10.2134/1980.roleofphosphorus.c21.

PARFITT, R. L.; RUSSELL, J. D. Adsorption on Hydrous Oxides. Iv. Mechanisms of Adsorption of Various Ions on Goethite. **Journal of Soil Science**, [S. l.], v. 28, n. 2, p. 297–305, 1977. DOI: 10.1111/j.1365-2389.1977.tb02238.x.

PEÑA, F.; TORRENT, J. Relationships between phosphate sorption and iron oxides in Alfisols from a river terrace sequence of Mediterranean Spain. **Geoderma**, [S. l.], v. 33, n. 4, p. 283–296, 1984. DOI: 10.1016/0016-7061(84)90030-2.

Projeto MapBiomias. 2020. Disponível em: <https://mapbiomas.org/estatisticas>. Acesso em: 31 maio. 2022.

RAIJ, B. Van; ANDRADE, J. C. De; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas.

RAIJ, Bernardo Van. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba, BR: IPNI, 2011.

RANNO, Sidnei Kuster; DA SILVA, Leandro Souza; GATIBONI, Luciano Colpo; RHODEN, Anderson Clayton. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do estado do rio grande do sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S. l.], v. 31, n. 1, p. 21–28, 2007. DOI: 10.1590/s0100-06832007000100003.

SANCHEZ, Pedro A.; UEHARA, Goro. Management Considerations for Acid Soils with High

Phosphorus Fixation Capacity. *In: The Role of Phosphorus in Agriculture*. [s.l.: s.n.]. p. 471–514. DOI: 10.2134/1980.roleofphosphorus.c18.

SANTOS, Raphael David; LEMOS, Raimundo Costa De; SANTOS, Humberto Gonçalves Dos; KER, João Carlos; ANJOS, Lúcia Helena Cunha Dos. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. Fifth ed. Viçosa, BR: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005.

SOUZA, José D. E.; FILHO, Oliveira; PEREIRA, Marcos Gervasio; AQUINO, Boanerges Freire D. E. Phosphorus forms and adsorption in a typical quartzipsamment cultivated with sugarcane harvested without burning. **Revista Caatinga**, [S. l.], v. 30, n. 2, p. 343–352, 2017. Disponível em: <http://search.proquest.com/openview/58e9ee2c33312b566a91d25c0529adc7/1?pq-origsite=gscholar&cbl=546312>.

SPOSITO, Garrison. **The chemistry of soils**. Second ed. New York, USA: Oxford University Press, 2008. v. 20 DOI: 10.1126/science.ns-20.493.29.

TAIZ, Lincoln; ZEIGER, Eduardo. **Fisiologia Vegetal**. Fifth ed. Porto Alegre, BR: artmed, 2013.

VALLADARES, Gustavo Souza; PEREIRA, Marcos Gervasio; DOS ANJOS, Lúcia Helena Cunha. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, [S. l.], v. 62, n. 1, p. 111–118, 2003. DOI: 10.1590/s0006-87052003000100014.

VILAR, Cesar Crispim; DA COSTA, Antonio Carlos Saraiva; HOEPERS, Allan; JUNIOR, Ivan Granemann de Souza. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S. l.], v. 34, n. 4, p. 1059–1068, 2010. DOI: 10.1590/s0100-06832010000400006.