

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FERNANDA DE SOUZA CARDOSO

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE FOSFATO EM HORIZONTES COM
DIFERENTES QUANTIDADES DE MATÉRIA ORGÂNICA EM LATOSSOLOS
DO CERRADO NO TRIÂNGULO MINEIRO**

**MONTE CARMELO
2021**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FERNANDA DE SOUZA CARDOSO

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE FOSFATO EM HORIZONTES COM
DIFERENTES QUANTIDADES DE MATÉRIA ORGÂNICA EM LATOSSOLOS
DO CERRADO NO TRIÂNGULO MINEIRO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Florestal, Campus Monte Carmelo, da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Florestal.

Orientador(a): Enio Tarso de Souza Costa

**MONTE CARMELO
2021**

FERNANDA DE SOUZA CARDOSO

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE FOSFATO EM HORIZONTES COM
DIFERENTES QUANTIDADES DE MATÉRIA ORGÂNICA EM LATOSSOLOS
DO CERRADO NO TRIÂNGULO MINEIRO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia
Florestal, Campus Monte Carmelo, da
Universidade Federal de Uberlândia, como
parte dos requisitos necessários para
obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Florestal.

Monte Carmelo, ____ de _____ de 20 ____

Banca Examinadora

Prof. Dr. Enio Tarso de Souza Costa
Orientador

Prof. Dr. Alan Silveira
Membro da Banca

Prof. Dr. Guilherme Resende Corrêa
Membro da Banca

**MONTE CARMELO
2021**

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por me guiar, acompanhar e colocar pessoas importantes nesta minha longa jornada.

Agradeço a todos da minha família que estiveram sempre comigo, em especial meus pais, Vanice e Nilton, sempre minhas fontes de vida e inspiração, que, além do amor incondicional, me incentivaram e fizeram o possível para que minha prioridade fosse os estudos.

Agradeço à minha avó Maria Helena, minhas primas Alexandra e Nicolly, meu namorado Lucas e meus amigos que entenderam as minhas dificuldades e sempre me apoiaram. Agradeço à minha tia Viviane que é minha inspiração de mulher guerreira que venceu com sua perseverança.

Profundo agradecimento ao meu orientador, professor Enio Tarso de Souza Costa, pela oportunidade e por acreditar em meu trabalho, por sua cooperação, sua prontidão e instruções no decorrer deste trabalho, compartilhando comigo seus conhecimentos com paciência e dedicação.

Ao servidor Edmar Vieira de Oliveira do Laboratório de Planejamento Territorial do curso de Engenharia de Agrimensura e Cartográfica pela colaboração na elaboração dos mapas referentes aos pontos de coleta.

Ao técnico responsável pelo Laboratório de Ciência do Solo (LCSOL), o servidor Paulo Magalhães Neto, pelo auxílio nas análises laboratoriais.

À Universidade Federal de Uberlândia, campus Monte Carmelo, e aos professores que contribuíram na construção do meu conhecimento.

Agradeço às Instituições e colaboradores: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG); Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); e Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES).

À Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG/UFU).

Aos proprietários das Fazendas pela permissão para coletar os solos.

Aos Drs. Profs. Alan e Guilherme, que aceitaram o convite de compor a banca, e contribuíram tanto para enriquecimento deste trabalho.

Enfim, sou grata a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, torceram e oraram por essa vitória.

“Esteja seguro, seja inteligente, seja gentil”
(Tedros Adhanom Ghebreyesu)

RESUMO

Os Latossolos ocupam aproximadamente 46% do bioma Cerrado no Brasil. Essa classe de solo muito intemperizado possui mineralogia que apresenta elevada capacidade de retenção de fósforo. Sabe-se que a matéria orgânica pode contribuir para redução na retenção desse nutriente pelos minerais presentes na fração argila do solo aumentando a sua disponibilidade para as plantas. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção e dessorção de fósforo em amostras de solo coletadas em horizontes com diferentes teores de matéria orgânica de três perfis de Latossolos coletados na região do Cerrado no Triângulo Mineiro. Amostras dos horizontes A e Bw de três Latossolos foram coletadas e processadas para caracterização: textura, matéria orgânica, fósforo disponível e remanescente, pH, delta pH e ponto de carga zero. Para o experimento de adsorção foi utilizada uma solução de fundo de NaCl a $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ e adicionadas as seguintes doses crescentes de fósforo: 0; 5; 15; 30; 45; 60; 75; 90; 105 e $120 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Na sequência foi realizada a dessorção adicionando 30 mL de NaCl a $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ sem a presença do respectivo nutriente. As quantificações de fósforo foram realizadas por colorimetria. Os dados de adsorção foram quantificados e os modelos de Langmuir e Freundlich avaliados para representação do comportamento sortivo de cada horizonte das respectivas classes de solo. Os dados de dessorção foram descritos pelos modelos polinomiais de regressão. De acordo com os resultados, os horizontes A dos Latossolos apresentaram menor capacidade de adsorção de fósforo comparados aos horizontes Bw. Maior teor de matéria orgânica contribuiu para reduzir a sorção de fósforo nos solos, aumentando sua disponibilidade para as plantas.

ABSTRACT

Oxisols comprise approximately 46% of the Cerrado biome in Brazil. The mineralogy of weathered soils has high phosphorus retention capacity. On the other hand, the organic matter can contribute to reduce this nutrient retention by soil minerals present in clay fraction, increasing its availability to plants. In this context, this work evaluated the phosphorus adsorption and desorption in soil samples collected from horizons with different organic matter concentrations of three profiles of Oxisols in Cerrado region in Triângulo Mineiro. Soil samples were collected from A and Bw horizons of three Oxisols and processed for following characterization: texture, organic matter, available and remaining phosphorus concentrations, pH, delta pH and zero charge point. Adsorption essay was carried out using 0,3 g of soil and 30 mL of 0.03 mol L⁻¹ NaCl with phosphorus added to soil in the following concentrations: 0; 5; 15; 30; 45; 60; 75; 90; 105 and 120 mmol_c kg⁻¹. After that, desorption was performed using 30 mL of 0.03 mol L⁻¹ NaCl. Phosphorus quantification was analyzed by colorimetry. Adsorption concentrations were quantified and Langmuir and Freundlich models evaluated to describe the sorption behavior of phosphorus on soil. The behavior of desorption concentrations was described by polynomial regression. According to the results, the A horizon of the Oxisols presented lower phosphorus adsorption capacity compared with Bw horizon of three soils. Higher organic matter content contributed to reduce phosphorus sorption on soil samples, increasing its availability to plants.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	8
2 OBJETIVO	10
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	10
3.1 Adsorção de fósforo e efeito da matéria orgânica	10
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	14
4.1 Coleta das amostras dos solos.....	15
4.2 Caracterização dos solos.....	15
4.2.1 Granulometria.....	15
4.2.2 Determinação da matéria orgânica.....	16
4.2.3 Fósforo remanescente e disponível	17
4.2.4 Potencial hidrogeniônico (pH), delta pH e ponto de carga zero	18
4.3 Experimentos de adsorção e dessorção.....	19
4.3.1 Ajuste do pH.....	19
4.3.2 Adsorção.....	19
4.3.3 Especiação iônica	22
4.3.4 Dessorção	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 Caracterização dos solos.....	23
5.1.1 Granulometria.....	23
5.1.2 Teor de matéria orgânica.....	24
5.1.3 Fósforo remanescente e disponível	25
5.1.4 Potencial hidrogeniônico (pH), delta pH e ponto de carga zero	26
5.2 Experimentos de adsorção e dessorção.....	28
5.2.1 Curvas de ajuste de pH.....	28
5.2.2 Especiação iônica	29
5.2.3 Adsorção.....	30
5.2.4 Dessorção	35
5.2.5 Matéria orgânica do solo e adsorção de fósforo.....	37
6 CONCLUSÃO.....	40
REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui grandes áreas agrícolas inseridas no Cerrado, bioma que abrange cerca de 24% do território brasileiro. Grande parte da agricultura altamente tecnificada se desenvolveu nessa área devido as características físicas dos solos aliadas a um relevo suavizado (KER et al., 1997). Os Latossolos compreendem a ordem de solos que predomina nas áreas de Cerrado, recobrando aproximadamente 46% desse bioma no Brasil (EMBRAPA, 2011). A ordem que abrange as classes dos Latossolos agrupa solos profundos, bem drenados, ácidos e, na maioria das vezes, com elevada saturação por alumínio associados à baixa capacidade de troca de cátions efetiva e baixa fertilidade natural, sobretudo com baixa disponibilidade de cálcio e fósforo para as culturas (SCHEID; GUIMARÃES; RAMOS, 2012). Todas essas características resultaram do intemperismo provocado pela intensa atividade biológica associada a elevada temperatura e umidade desse bioma (KÄMPF; CURI, 2000). No entanto, as boas práticas de manejo realizadas nesses solos têm contribuído para construir a sua fertilidade e, conseqüentemente, proporcionar elevados patamares de produtividade.

De maneira geral, além de possuírem baixa fertilidade natural, os Latossolos apresentam mineralogia com elevada capacidade de retenção de fósforo, principalmente os mais argilosos (MOTTA; et al., 2002). Esse elemento é um macronutriente aplicado em grande quantidade na agricultura por ser essencial para as plantas (SCHEID; GUIMARÃES; RAMOS, 2012). Entre os atributos do solo elencados como os principais responsáveis pela elevada capacidade de retenção de fósforo, tem-se: a mineralogia da fração argila relacionada às elevadas concentrações de oxihidróxidos de ferro e alumínio, principalmente na forma de coloides amorfos, os baixos valores de pH, a elevada saturação de alumínio trocável e a baixa concentração de matéria orgânica (KER et al., 1997). A matéria orgânica possui comportamento relevante por trazer numerosos benefícios decorrentes da elevação de sua concentração nesses sistemas. Embora tenha uma dinâmica bastante complexa, seu incremento no solo pode ocorrer a médio e longo prazo mediante a adoção de práticas conservacionistas de manejo.

A matéria orgânica além de ser fonte de nutrientes e contribuir com a atividade e diversidade biológica do sistema, possui também a vantagem de tornar o fósforo mais disponível para as plantas reduzindo sua retenção pelo solo. Segundo Erich et al. (2002), a matéria orgânica diminui a adsorção de fósforo porque grande parte dos ácidos

orgânicos possuem carga negativa em pH superior a 3,5, as quais podem bloquear os sítios de adsorção de fosfato do solo. Além disso, esses ácidos orgânicos possuem a capacidade de formar complexos organometálicos com o ferro e alumínio, evitando a precipitação com fósforo.

Outros trabalhos também comprovam redução na retenção de fósforo e aumento na disponibilidade desse nutriente para as plantas em função da adição de matéria orgânica no solo. Andrade et al. (2003) comprovaram redução na retenção de fósforo em Latossolos mediante a aplicação de diferentes ácidos orgânicos. Aquino (2004) comprovou aumento da disponibilidade de fosfato para as plantas devido à ação dos ácidos carbônicos sobre a solubilização de minerais contendo fósforo. De acordo com esse autor, além da solubilização, a formação de complexos com o húmus também pode contribuir para que as plantas absorvam o fósforo com maior eficiência. Galvão, Salcedo e Oliveira (2008) comprovaram aumento na quantidade de carbono, fósforo e outros nutrientes acumulados no solo em função da adição de esterco de bovinos.

Todas essas comprovações direcionam a um manejo que visa aumentar a matéria orgânica do solo para, conseqüentemente, aumentar a eficiência da adubação fosfatada, sobretudo nos Latossolos. Além disso, a adoção desse tipo de manejo contribui para aumentar a longevidade das reservas minerais desse nutriente, as quais constituem um recurso natural finito e não renovável (LOPES; SILVA; BASTOS, 2004). Além de todas essas vantagens, o solo constitui o meio mais apropriado para o correto destino de diversos materiais orgânicos, incluindo aqueles gerados na propriedade, cujo acúmulo e o descarte de forma desordenada no ambiente podem trazer riscos de impactos ambientais (ZHONGQI; PAGLIARI; WALDRIP, 2016).

Portanto, conhecer a dinâmica do fósforo no solo relacionado à matéria orgânica faz-se necessária para a proposição de formas de manejo adequadas dos solos, principalmente com o intuito de contribuir para melhorar a eficiência do uso de fertilizantes fosfatados. Para isso, torna-se necessário conhecer a capacidade de adsorção e dessorção de fosfato dos solos, nos horizontes superficiais e subsuperficiais, os quais possuem diferentes teores de matéria orgânica. A partir dessa determinação pode-se avaliar e quantificar o quanto a matéria orgânica de um determinado solo com predominância de alguns minerais na fração argila pode influenciar na retenção e liberação de fósforo.

2 OBJETIVO

Avaliar a capacidade de adsorção e dessorção de fósforo em amostras de solo coletadas em horizontes com diferentes teores de matéria orgânica de três perfis de Latossolos coletados na região do Cerrado no Triângulo Mineiro.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Adsorção de fósforo e efeito da matéria orgânica

A maioria dos solos do Cerrado Mineiro apresenta baixa fertilidade natural com suprimento natural de fósforo insatisfatório ao crescimento adequado de plantas cultivadas para produção de grãos, fibras e energia (LOPES; GUILHERME, 2016). Esse comportamento reflete na adoção de práticas de manejo para torná-los aptos para agricultura, sobretudo com relação a necessidade de intensa utilização de fertilizantes fosfatados (WITHERS et al., 2018). A baixa disponibilidade desse elemento se deve ao intenso intemperismo que gerou acúmulo de caulinita e sesquióxidos, com ênfase para os oxihidroxidos de ferro e alumínio (e.g., goethita, hematita e gibbsita), minerais que apresentam, de maneira geral, elevada estabilidade e capacidade de retenção de fosfato (CASAGRANDE; CAMARGO, 1997).

Antes da década de 70, os Latossolos do Cerrado eram pouco utilizados, mas, atualmente, eles se tornaram altamente valorizados por sustentarem uma atividade agrícola altamente tecnificada e produtiva (LOPES; GUILHERME, 2016). Essa valorização se deve ao aperfeiçoamento das técnicas de manejo e os elevados investimentos em aporte de nutrientes, sobretudo de fertilizantes fosfatados. Mediante esse cenário, pesquisadores observaram a necessidade de realizar estudos para tornar essa agricultura mais sustentável e menos dependente de elevados aportes de fertilizantes fosfatados (WITHERS et al., 2018).

A dinâmica de fósforo nos solos de climas tropicais, sobretudo envolvendo solos muito intemperizados como a classe dos Latossolos (KER, 1997), sofre grande influência dos atributos do solo, sendo a retenção governada principalmente pelo teor de argila e pela mineralogia (KAMPF, CURI, 2000). No entanto, existem também outros atributos que se relacionam com a elevada capacidade de retenção de fosfato por esses solos, como o pH, capacidade de troca de cátions, teor de matéria orgânica entre outros (NOVAIS et al., 2007).

Em horizontes superficiais de solos, entre os componentes mineralógicos da fração argila, a goethita se destacou como a principal responsável pelas variações observadas para a capacidade tampão e máxima de adsorção de fósforo (BAHIA FILHO et al., 1983). Esses mesmos autores também ressaltaram sobre a importância de outros minerais como hematita, gibbsita e a caulinita na retenção desse elemento.

Com relação a influência da mineralogia na adsorção de fosfato é comum o cálculo das proporções entre goethita (Gt) e hematita (Hm) expressa pela razão $Gt/(Gt + Hm)$ e entre caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) expressa pela razão $Ct/(Ct + Gb)$. Em um estudo envolvendo Latossolo de diferentes mineralogia e histórico de uso, essas razões $Gt/(Gt + Hm)$ e $Ct/(Ct + Gb)$ correlacionaram negativamente com a capacidade máxima de adsorção de fosfato (MOTA et al., 2002). Mediante essa informação, os autores constataram que amostras mais goethíticas e caulínicas geram valores mais baixos de retenção de fosfato. Os mesmos autores confirmam que a gibbsita possui maior efetividade em relação à caulinita na adsorção de fósforo, mas apontam aparente incongruência com relação a redução na adsorção de fósforo em amostras mais goethíticas. Esse efeito foi atribuído com base na redução no ferro ditonito quantificado nas amostras goethíticas, o qual correlacionou positivamente com a retenção de fosfato, e uma superação do efeito da goethita pela soma total de óxidos (goethita, hematita e gibbsita) (MOTA et al., 2002). Pozza et al. (2009) classificaram a adsorção de fosfato pela gibbsita pedogenética da fração argila de um Gleissolo Melânico como muito alta, adsorvendo 2096 mg kg^{-1} ($67,6 \text{ mmol kg}^{-1}$). Esses autores verificaram que a gibbsita avaliada possuía elevada cristalinidade e, por isso, dessorveu apenas 1014 mg kg^{-1} ($32,7 \text{ mmol kg}^{-1}$), menos de 50% do fosfato adsorvido.

Além dos minerais, estudos também comprovaram correlação positiva entre matéria orgânica e a capacidade máxima de adsorção de fósforo (BAHIA FILHO et al., 1983; MOREIRA et al., 2006). Ambos os autores justificaram esse comportamento por meio da interação entre os compostos orgânicos carregados negativamente com os cátions Al^{3+} , Fe^{2+} e Ca^{2+} , os quais podem servir de pontes para ligação de íons fosfato. Efeito contrário da matéria orgânica, com relação ao aumento da retenção de fósforo, foi evidenciado em Latossolos que apresentaram caráter ácrico (CASAGRANDE E CAMARGO, 1997). Esses autores utilizaram modelos para o cálculo do potencial eletrostático do solo e verificaram que os potenciais eletrostáticos eram mais negativos em superfície devido ao efeito da matéria orgânica. A redução da eletronegatividade em profundidade favoreceu a adsorção de fosfato. Os resultados dos estudos realizados por

Casagrande e Camargo (1997) corroboraram com os estudos de Silva et al. (2001), que atribuíram ao maior teor de matéria orgânica na camada superficial a menor adsorção de fosfato. Esses autores comprovaram que a redução de 9 g kg^{-1} da camada superficial para a camada subsuperficial (38 g kg^{-1} reduziu para 29 g kg^{-1} para a camada entre 0,27 a 0,30 m) proporcionou aumento de 260 mg kg^{-1} na adsorção de fósforo (1299 mg kg^{-1} para 1559 mg kg^{-1} para a camada entre 0,27 a 0,30 m).

A capacidade máxima de adsorção de fósforo também foi avaliada em diferentes solos cultivados e não cultivados. Os solos cultivados apresentaram capacidade máxima de adsorção de fosfato variando entre 324 a 2.092 mg kg^{-1} e apresentaram maiores teores de C orgânico variando de 22,3 a $49,5 \text{ g kg}^{-1}$. Para os solos não cultivados, a capacidade máxima de adsorção de fosfato variou entre 476 a 3.000 mg kg^{-1} , enquanto o C orgânico variou de 13,6 a $31,9 \text{ g kg}^{-1}$. Essas reduções da capacidade máxima de adsorção de fósforo nos solos cultivados foram atribuídas ao efeito da calagem com consequente redução das cargas positivas e aumento da decomposição da matéria orgânica, gerando frações de menor peso molecular e maior solubilidade, as quais podem competir com o fósforo pelos sítios de troca (MOTA et al., 2002).

Ao avaliar diferentes classes de solo, Broggi et al. (2010) constataram que as capacidades de adsorção de fósforo do Latossolo Vermelho Distrófico, do Nitossolo Vermelho Distroférrico e do Latossolo Amarelo Distrófico foram iguais a 2,76; 2,44 e $2,13 \text{ mg cm}^{-3}$, respectivamente. Esses valores foram atribuídos pelos autores aos elevados teores de gibbsita, goethita e hematita na fração argila desses solos. Já o Vertissolo Ebânico apresentou menor capacidade de adsorção de fósforo ($0,31 \text{ mg cm}^{-3}$) apesar de seu alto teor de argila (55 dag kg^{-1}). Esse fato pode estar atribuído ao seu elevado teor de carbono orgânico ($5,8 \text{ g kg}^{-1}$) e a sua composição mineralógica da fração argila. O predomínio de minerais de argila do tipo 2:1 foi apontado como a principal causa da menor retenção de fósforo por esse solo. Em estudo mais recente, Maluf et al. (2018) analisou amostras de Latossolo e Gleissolo incubadas com doses de ácido húmico combinadas com CaCO_3 e MgCO_3 para avaliar a adsorção de fósforo. Os autores observaram que em ambas as combinações, as capacidades máximas de adsorção diminuíram à medida que aumentaram os teores de ácidos húmicos na solução.

O efeito da matéria orgânica na adsorção de fosfato em Latossolo Vermelho sob diferentes usos e manejo também foi avaliada por Pereira et al. (2010) e Tomasi et al. (2012). Pereira et al. (2010) observou correlação entre o fósforo remanescente e a matéria orgânica livre no sistema de plantio direto com uso de crotalária. De acordo

com os autores, o maior valor de Prem foi decorrente do bloqueio dos sítios de adsorção de fosfato por ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Tomasi et al. (2012) verificaram que o solo sob mata nativa apresentou maior área superficial específica ($69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), maior quantidade de carbono orgânico total (106 mg kg^{-1}) e menor capacidade de adsorção de fósforo (2.361 mg kg^{-1}). No entanto, a área superficial específica apresentou relação positiva com o carbono orgânico total do solo o qual causou diminuição na capacidade de retenção de fósforo decorrente do bloqueio das superfícies dos minerais e, conseqüentemente, dos sítios de adsorção do nutriente pelos grupos funcionais da matéria orgânica do solo.

Outros estudos com ênfase em avaliar a adsorção de fósforo em diferentes tipos de cultivo foram realizados em solos de várzea (Guilherme et al., 2000). Esses autores observaram correlação positiva entre a capacidade máxima de adsorção e a relação entre ferro oxalato e ferro ditionito (Fe_o/Fe_d), que expressa a presença de óxidos de ferro no solo com menor grau de cristalinidade. Esse atributo tende a se relacionar com o teor de matéria orgânica, o qual pode inibir a cristalização dos óxidos de ferro, impedindo a transformação da ferrihidrita em substâncias mais cristalizadas. De acordo com Guilherme et al. (2000), a acidez potencial foi outro atributo que também correlacionou positivamente com a capacidade máxima de adsorção de fósforo dos solos de várzeas, a qual foi enquadrada na classe alta ($500 \text{ a } 1.000 \text{ mg kg}^{-1}$) e muito alta ($> 1.000 \text{ mg kg}^{-1}$).

Almeida, Torrent e Barrón (2003) avaliaram alguns atributos na redução da capacidade sortiva de fosfato em seis perfis de Latossolos. Os autores verificaram que a constante da equação de Freundlich modificada, que mede a quantidade de P necessária para manter 1 mg kg^{-1} de fósforo na solução de equilíbrio, aumentou a medida que a matéria orgânica diminuiu, o que ocorreu em maior profundidade no solo. Os autores quantificaram por meio da dissolução com ditionito-citrato-bicarbonato, que 72% do fósforo estava associado a compostos inorgânicos de ferro cristalino, como goethita e hematita.

Constata-se pelos resultados dos estudos apresentados que solos contendo elevados teores de argila com presença marcante de goethita, hematita e gibbsita apresentam maior potencial de retenção de fosfato. Além da mineralogia, a matéria orgânica foi apontada como um importante atributo favorável a redução da adsorção de fósforo pelo solo, seja de forma direta, pelo bloqueio dos sítios de adsorção, ou de forma indireta, pela elevação das cargas negativas do solo.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi conduzido em duas etapas principais (Figura 1). A primeira etapa correspondeu aos trabalhos realizados no campo, os quais envolveram uma análise exploratória da área, localização e seleção dos locais, permissão para acesso às áreas, abertura dos perfis, classificação e coletas das amostras de solo nos perfis. A segunda etapa correspondeu aos trabalhos realizados no Laboratório, os quais envolveram o preparo das amostras de solo, armazenamento, caracterização e os ensaios experimentais.

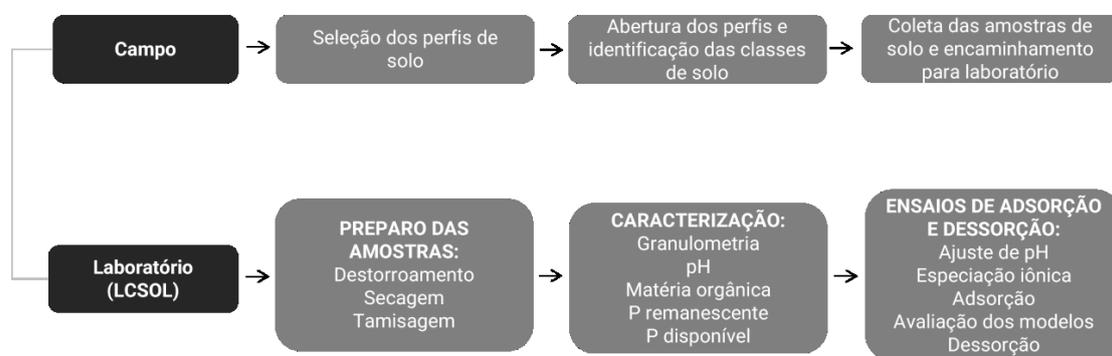


Figura 1: Fluxograma das principais etapas envolvidas na realização do trabalho.

Na primeira etapa, foram selecionados três locais para abertura dos perfis inseridos na mesoregião do Triângulo Mineiro e Alto Paranaíba. Os solos foram classificados como Latossolo Vermelho Acriférico típico (LVwf), Latossolo Vermelho Ácrico típico (LVw) e Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAW) (Figura 2).

O perfil do solo LVwf foi aberto no terço superior da encosta, na borda da chapada, área atualmente sob pastagem. Já os perfis dos solos LVw e LAW foram abertos no topo, no interior da chapada. A área do perfil LVw se encontra sob vegetação nativa do tipo Cerrado e do perfil LAW sob cultivo anual de soja e milho.

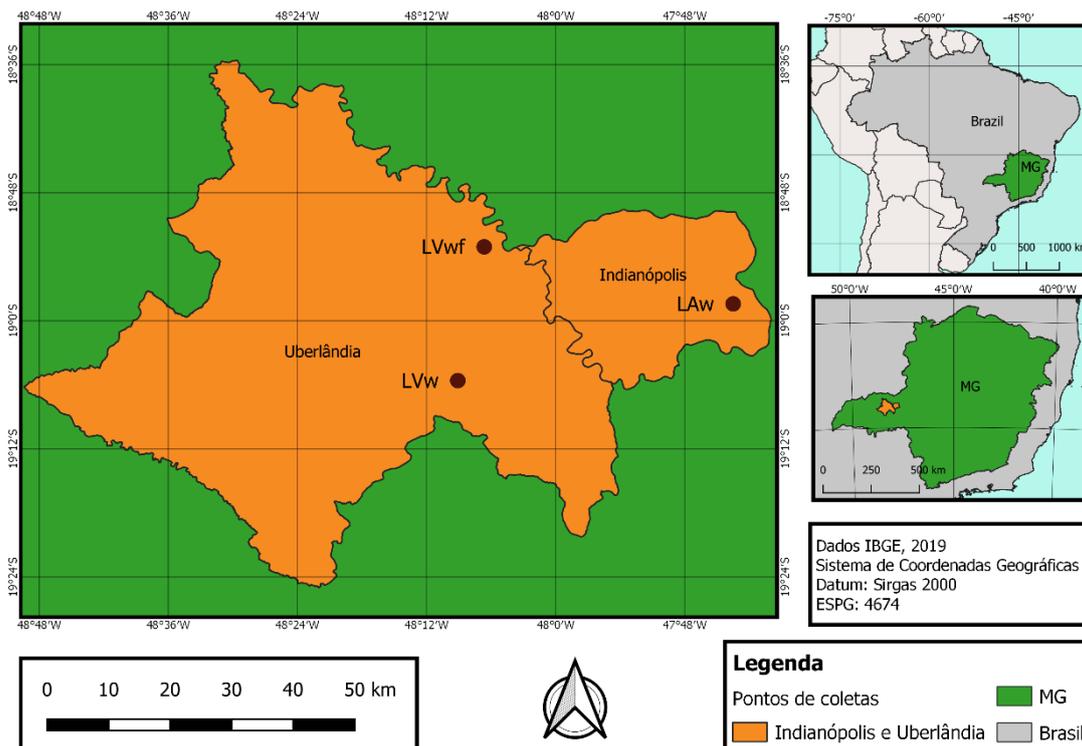


Figura 2: Locais de coleta das amostras dos seguintes solos: Latossolo Vermelho Acriférico típico (LVwf), Latossolo Vermelho Ácrico típico (LVw) e Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAW).

4.1 Coleta das amostras dos solos

Após a classificação e descrição dos solos, amostras dos horizontes principais (A e Bw) e transicionais (AB e BA) foram coletadas e encaminhadas ao Laboratório de Ciência do Solo (LCSOL) da Universidade Federal de Uberlândia, *campus* Monte Carmelo. No Laboratório, as amostras foram protocoladas, destorroadas, passadas em peneiras de 2 mm de diâmetro de malha, secas à sombra para obtenção da fração terra fina seca ao ar (TFSA) e armazenadas, para posterior realização das análises de caracterização. Para os ensaios de adsorção e dessorção de fósforo, foram selecionadas apenas as amostras dos horizontes A e Bw dos três solo descritos LVwf, LVw e LAW (EMBRAPA, 2017).

4.2 Caracterização dos solos

4.2.1 Granulometria

A análise granulométrica (textural) foi desenvolvida seguindo a metodologia descrita no manual da Embrapa (EMBRAPA, 2017). A dispersão química foi realizada pela adição de 100 mL de NaOH a 0,1 mol L⁻¹ adicionados sobre 20 g de TFSA e a

dispersão física pela agitação durante 16 horas, em agitador do tipo Wagner. Após a dispersão, a fração areia foi separada utilizando-se uma peneira com abertura de malha de 0,053 mm de diâmetro, a fração argila foi quantificada pelo método da pipeta, com base na lei de Stokes e a fração silte foi determinada pela coleta adicional da suspensão contendo a fração silte mais argila (RUIZ, 2005).

Após a dispersão e as separações realizadas por peneiramento e sedimentação, foram calculadas as porcentagens das frações areia, silte e argila quantificadas com base em peso. Com base nos valores quantificados para cada horizonte procedeu-se a classificação da classe textural de acordo com diagrama proposto pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (FERREIRA, 2010).

4.2.2 Determinação da matéria orgânica

A determinação da matéria orgânica é realizada por meio da quantificação do carbono orgânico determinado por meio de sua oxidação e evolução da amostra. Para quantificação do carbono orgânico, os solos foram macerados em gral de porcelana até passar totalmente em uma peneira de 0,2 mm de abertura de malha. Para realização da análise, 0,2 g das amostras foram pesadas e transferidas para o tubo de ensaio. Na sequência foram adicionados 5 mL de bicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) a $0,1666 \text{ mol L}^{-1}$ e 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Em seguida, os tubos de ensaios foram dispostos no bloco digestor pré-aquecido a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantidos por 30 min. Transcorrido o tempo, os tubos ficaram em temperatura ambiente por 15 min para resfriamento e, então, foram adicionados 55 mL de água destilada, 10 mL de ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4) e uma pitada de fluoreto de sódio (NaF). O fluoreto de sódio foi utilizado para evitar uma possível interferência de ferro e alumínio, presentes nos solos analisados. Como solução indicadora foram utilizados 0,3 mL de o-fenantrolina (ferroin) e as amostras tituladas com sulfato ferroso amoniacal [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$] a $0,1999 \text{ mol L}^{-1}$. Nas mesmas condições foram feitos 6 brancos utilizados como controles, dos quais 3 foram aquecidos e 3 permaneceram sem aquecimento (MENDONÇA; MATOS, 2005).

Após a quantificação dos volumes gasto para titulação das amostras, foram utilizadas as seguintes fórmulas (equações 1 e 2), propostas por Mendonça e Matos (2005), para cálculo dos teores de carbono orgânico:

$$A = \frac{(V_{ba} - V_{am})(V_{bn} - V_{ba})}{V_{bn}} + (V_{ba} - V_{am}) \text{ (equação 1)}$$

na qual a quantidade de carbono orgânico é calculada de acordo com o volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra (V_{am}), do branco aquecido (V_{ba}) e do branco não aquecido (V_{bn}).

$$CO \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} = \frac{(A)(\text{molaridade do Sulf.Ferroso})(3)(100)}{\text{peso da amostra (mg)}} \text{ (equação 2)}$$

O carbono orgânico é calculado em função da molaridade do sulfato ferroso, da relação entre o número de mols de $Cr_2O_7^-$ que reagem com Fe^{+2} multiplicado pelo número de mols de $Cr_2O_7^-$ que reagem com C e multiplicado pela massa atômica do Carbono (fator 3), dividido pelo peso da amostra em mg e multiplicado por 100. Esse fator de correção é utilizado para que o resultado seja expresso em $dag Kg^{-1}$.

4.2.3 Fósforo remanescente e disponível

Para análise do fósforo remanescente, amostras de solo contendo 5 cm^3 foram transferidas, em triplicata, por meio de um cachimbo dosador de solo, para erlenmeyer com capacidade para 250 mL. Após adição de 50 mL de $CaCl_2$ 0,01 $mol L^{-1}$ contendo 60 $mg L^{-1}$ de fósforo, as amostras foram agitadas por 15 minutos em uma mesa agitadora pendular. Em seguida, as amostras foram mantidas sobre uma bancada em repouso por 16 horas e coletado o sobrenadante para a quantificação de fósforo (EMBRAPA, 2017). A curva padrão para quantificação de fósforo foi preparada utilizando fosfato de potássio (KH_2PO_4) nas seguintes concentrações: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2 $mg L^{-1}$ de fósforo. Para a quantificação desse elemento, foram utilizados 2,5 mL do extrato e 5,0 mL da solução sulfomolibídica com ácido ascórbico. A leitura foi realizada no espectrofotômetro (colorímetro) com comprimento de onda ajustado a 725 nm.

A quantificação do fósforo disponível também seguiu os protocolos da Embrapa (EMBRAPA, 2017). De acordo com o manual, amostras dos solos contendo 5 cm^3 foram colocadas em erlenmeyer com capacidade para 250 mL. Em seguida, adicionaram-se 50 mL da solução Mehlich 1 (HCl 0,05 $mol L^{-1}$ + H_2SO_4 0,0125 $mol L^{-1}$) e as amostras foram agitadas por 5 minutos em uma mesa agitadora do tipo orbital. Na sequência, as amostras foram mantidas em repouso sobre uma bancada por 16 horas e, posteriormente, foram coletados o sobrenadante para quantificação do P. A

metodologia utilizada para quantificação de P seguiu os mesmos procedimentos descritos para quantificação do P remanescente.

4.2.4 Potencial hidrogeniônico (pH), delta pH e ponto de carga zero

Para determinação do pH, foi pesado, em triplicata, 10 g de cada amostra na fração TFSA e transferidas para tubos tipo falcon com tampa rosqueável. Em seguida, foram adicionados 25 mL de água destilada; de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e de KCl 1 mol L^{-1} (relação adsorvente:solução igual a 1:2,5), para determinação do pH em água; pH em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH em KCl 1 mol L^{-1} , respectivamente. Os tubos foram fechados e agitados horizontalmente durante 10 minutos na mesa agitadora pendular a 120 rpm. Terminado o tempo de agitação, as amostras foram deixadas em repouso por 60 minutos e, posteriormente, realizada a leitura do pH no sobrenadante da suspensão em repouso (EMBRAPA, 2017).

Para o cálculo do delta pH, foram utilizadas as leituras do pH em H_2O e KCl 1 mol L^{-1} determinadas nos ensaios descritos anteriormente. O cálculo foi realizado segundo a equação 3 descrita a seguir:

$$\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O} \quad (\text{equação 3})$$

em que, ΔpH – delta pH; pH_{KCl} – pH da amostra em KCl 1 mol L^{-1} ; pH_{H_2O} – pH da amostra em água destilada.

Os valores de delta pH (ΔpH) permite estimar se a carga líquida de um coloide é negativa, nula ou positiva. Dessa forma, a carga de um coloide é negativa quando o valor ΔpH for negativo, nula quando o valor do ΔpH for zero e positiva quando o valor do ΔpH for positivo.

Outra aplicação das análises de pH em H_2O e em KCl 1 mol L^{-1} é a estimativa indireta do PCZ dos coloides, conforme a equação 4 ou 5 (Keng e Uehara, 1974; Uehara, 1988).

$$PCZ = 2pH_{KCl} - pH_{H_2O} \quad (\text{equação 4})$$

$$PCZ = pH_{KCl} + \Delta pH \quad (\text{equação 5})$$

4.3 Experimentos de adsorção e dessorção

4.3.1 Ajuste do pH

Para garantir que a adsorção e dessorção de fósforo ocorressem na mesma faixa de pH para todos os solos, foram construídas as curvas de regressões de pH, na qual amostras na fração terra fina seca ao ar (0,3 g) dos horizontes A e Bw dos Latossolos (LVwf, LVw e LAw) foram colocadas em suspensão com 20 mL de NaCl 30 mmol L⁻¹. Em seguida, foram adicionadas as seguintes quantidades de HCl 15 mmol L⁻¹ e NaOH 15 mmol L⁻¹ à solução de fundo (NaCl 30 mmol L⁻¹): 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mL. As amostras permaneceram durante 72 horas, alternando-se 12 horas de agitação e 12 horas de repouso, para leitura do pH. Os valores de pH foram utilizados para determinação, por equações de regressão, das quantidades de ácido ou base necessárias para ajustar o pH da suspensão ao valor fixado no qual será realizada a adsorção de fosfato (H₂PO₄⁻). O pH das amostras foi medido de 12 em 12 horas, sendo considerado estável quando as variações entre eles foram menores que 0,2 unidades.

Após a estabilização, foram determinadas equações de regressão para o cálculo das quantidades necessárias de ácido ou base a serem adicionadas para ajustar o pH ao valor desejado para realização dos experimentos de adsorção e dessorção. Esses experimentos foram conduzidos utilizando a solução de NaCl 30 mmol L⁻¹, como eletrólito de fundo, pois o sódio (Na⁺) possui menor capacidade de formar pares iônicos com o fosfato e os compostos, se formados, tendem a ser mais solúveis evitando a sua precipitação. O ânion cloreto (Cl⁻) também foi escolhido por não se constituir um forte competidor pelos sítios de adsorção de fosfato. Geralmente se utiliza eletrólitos de fundo para uniformizar o efeito do aumento da força iônica sobre as cargas variáveis ou dependentes de pH mediante a adição de concentrações crescentes do adsorbato e para simular a força iônica que ocorre, de forma geral, na solução do solo.

4.3.2 Adsorção

Para o experimento de adsorção do fósforo, amostras dos solos foram pesadas em triplicata (0,3 g), em recipientes com capacidade de 50 ml e colocadas em suspensão com 20 ml de NaCl 30 mmol L⁻¹ (relação solo:solução de 1:67). Na sequência, foram adicionadas quantidades pré-determinadas de HCl 15 mmol L⁻¹ e NaOH 15 mmol L⁻¹ à solução de fundo (NaCl 30 mmol L⁻¹) para ajuste do pH para valor de 5,5, aguardado o período de reação para estabilização e aferido o pH. Após o ajuste do pH, foram adicionados 10 ml de solução de NaCl 30 mmol L⁻¹ contendo o fósforo (NaH₂PO₄) nas

seguintes concentrações: 0; 0,15; 0,45; 0,90; 1,35; 1,80; 2,25; 2,70; 3,15 e 3,60 mmol_c L⁻¹ (0; 4,65; 13,94; 27,88; 41,81; 55,75; 69,69; 83,63; 97,57 e 111,51 mg L⁻¹). Após a adição da solução contendo fósforo, as concentrações iniciais desse elemento na solução no início da adsorção foram as seguintes: 0; 0,05; 0,15; 0,30; 0,45; 0,60; 0,75; 0,90; 1,05 e 1,20 mmol_c L⁻¹ (0; 1,55; 4,65; 9,29; 13,94; 18,58; 23,23; 27,88; 32,52 e 37,17 mg L⁻¹). Relação adsorvente:solução final igual a 1:100. Essas concentrações correspondem as seguintes quantidades de fosfato adicionadas em relação a quantidade de adsorvente: 0; 5; 15; 30; 45; 60; 75; 90; 105 e 120 mmol_c kg⁻¹ (0; 155; 465; 929; 1394; 1858; 2323; 2788; 3252 e 3717 mg kg⁻¹).

Após a adição do adsorbato (P), as amostras ficaram por 72 horas, alternando-se 12 horas de repouso e 12 horas de agitação, para que se processasse a reação de adsorção do ânion. Transcorrido este período, as amostras foram centrifugadas, o sobrenadante coletado para determinação da concentração de fósforo por colorimetria e os resíduos remanescentes (adsorvente mais solução residual da adsorção) pesados para determinação da massa de solução de adsorção que permaneceu junto com o adsorvente.

Determinada a concentração de equilíbrio de fosfato por colorimetria, foi calculada a quantidade adsorvida desse nutriente pela diferença entre a quantidade adicionada para adsorção e a quantidade que permaneceu em solução após o tempo de reação. As quantidades adicionadas (q_{adc}) e adsorvidas (q_{ads}) foram calculadas conforme as equações 6 e 7 descritas a seguir, respectivamente:

$$q_{adc} = \frac{Ci_{ads} \times V_{ads}}{M} \text{ (equação 6)}$$

$$q_{ads} = \frac{(Ci_{ads} - Ce_{ads}) \times V_{ads}}{M} \text{ (equação 7)}$$

em que, Ci_{ads} é a concentração inicial da solução de adsorção, Ce_{ads} é a concentração de equilíbrio da solução após adsorção, V_{ads} é o volume da solução de adsorção e M é o peso do adsorvente.

Calculada a quantidade adsorvida, foi avaliado o comportamento do fósforo nos diferentes adsorventes pelas equações de sorção de Langmuir (equação 8) e Freundlich (equação 9), descritas a seguir:

$$q = \frac{k_L C_e b_{(CMA)}}{1 + k_L C_e} \text{ (equação 8)}$$

$$q = k_f C_e^{1/n} \text{ (equação 9)}$$

Os componentes dessas equações foram representados pelas seguintes definições: q = concentração do adsorbato sorvido por unidade de massa do adsorvente (mmol kg^{-1}) e C_e = concentração de equilíbrio da adsorção (mmol L^{-1}). Os parâmetros $b_{(CMA)}$ e k_L são específicos da equação de Langmuir e correspondem, respectivamente, à capacidade máxima de adsorção (mmol kg^{-1}) e à força de ligação. Os parâmetros k_f e n são específicos da equação de Freundlich e correspondem, respectivamente, à capacidade de adsorção (mmol kg^{-1}) e uma constante (SPARKS, 1995).

A obtenção dos parâmetros da equação de Langmuir (equação 10) foram obtidos por meio da forma linearizada (equação 11) que equivale a equação $y = ax + b$, do gráfico de C_e/q em função de C_e , descrita a seguir:

$$\frac{C_e}{q} = \left(\frac{1}{b_{(CMA)}} \right) C_e + \frac{1}{k_L b_{(CMA)}} \text{ (equação 10)}$$

em que $1/b_{(CMA)}$ representa a inclinação da reta e $1/k_L b_{(CMA)}$ representa o intercepto com eixo y .

A obtenção dos parâmetros da equação de Freundlich (equação 10) foram obtidos por meio da forma linearizada (equação 12) que equivale a equação $y = ax + b$, do gráfico de $\log q$ em função de $\log C_e$, descrita a seguir:

$$\log q = \left(\frac{1}{n} \right) \log C_e + \log k_f \text{ (equação 11)}$$

em que $1/n$ representa a inclinação da reta e $\log k_f$ representa o intercepto com eixo y .

4.3.3 Especificação iônica

Para constatação das porcentagens das espécies iônicas dos elementos em solução nos ensaios de adsorção, foi realizada previamente uma análise de especificação dos íons utilizando o programa Visual Minteq, versão 3.1 (GUSTAFFSON, 2020). O objetivo dessa especificação, além de verificar as formas com que o fosfato adicionado se encontrava em solução, foi constatar que não havia formas precipitadas do elemento antes da reação com o solo que pudessem contribuir para superestimar a adsorção do fosfato. Essa análise é importante, principalmente para o fosfato devido a sua grande facilidade de formar pares iônicos com cátions e precipitar.

4.3.4 Dessorção

Ao resíduo remanescente do experimento de adsorção (adsorvente mais solução residual da adsorção) foram adicionados 30 mL de solução de NaCl 0,03 mol L⁻¹ para a avaliação da dessorção do fósforo retido nos adsorventes. Para isso, seguiu-se o mesmo procedimento com relação ao período de agitação e de repouso realizado durante a adsorção. Após 72 horas, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante coletado para quantificação de fósforo. A quantidade dessorvida foi calculada descontando-se o fósforo retido na solução de equilíbrio proveniente da prévia adsorção. Para esse cálculo inicialmente determinou-se a concentração inicial da dessorção ($C_{i_{des}}$) considerando a diluição da solução remanescente de equilíbrio da adsorção pela solução adicionada para a dessorção (equação 12). Em seguida calculou-se a quantidade dessorvida (q_{des}) conforme equação 13, respectivamente:

$$C_{i_{des}} = \frac{C_{e_{ads}} \times V_{rem_{ads}}}{V_{total}} \quad (\text{equação 12})$$

$$q_{des} = \frac{(C_{e_{des}} - C_{i_{des}}) \times V_{total}}{P} \quad (\text{equação 13})$$

em que, $C_{e_{ads}}$ é a concentração de equilíbrio da solução de adsorção, $V_{rem_{ads}}$ é o volume remanescente da solução de adsorção, V_{total} é o volume da solução adicionada para a dessorção mais o volume remanescente da solução de adsorção ($V_{total} = V_{des} + V_{rem_{ads}}$), $C_{e_{des}}$ é a concentração de equilíbrio da solução de dessorção e q_{ads} é a quantidade adsorvida.

As quantificações do fósforo na dessorção, assim como já descrito para adsorção, foram realizadas por colorimetria utilizando como meio reacional a solução sulfomolibídica com ácido ascórbico. Os dados de dessorção foram descritos por curvas de regressão e, tanto os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich quanto às regressões de dessorção foram aferidas pelo coeficiente de determinação (R^2) das equações. Esse coeficiente indica o percentual das variações dos dados que podem ser descritos por meio da equação de regressão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos solos

5.1.1 Granulometria

Todas as amostras dos horizontes A e Bw apresentaram valores de argila maiores que 60%, sendo classificados como muito argilosos (Tabela 1). Entre os horizontes A, o LVw foi o que apresentou maior porcentagem de argila (73,18%), seguido do LAw (61,69%) e LVwf (61,33). Para os horizontes Bw, maior valor foi encontrado para o Law (80,52%) seguido do LVw (78,98%) e LVwf (65,36%). Todos os valores de argila nos horizontes Bw foram maiores em relação às amostras dos horizontes A devido ao pequeno incremento de argila que ocorre comumente em profundidade na maioria dos solos. As porcentagens de areia nos horizontes A apresentaram os seguintes valores em ordem decrescente: 21,29% para o LVw; 17,31% para o LAw e 15,33% para o LVwf. Nos horizontes Bw, essa mesma sequência foi: 15,72% para o LVw, 10,72% para o LVwf e 10,63% para o Law. Com relação a fração areia, constata-se que o horizonte Bw do solo LVw assim como no horizonte A, apresentou valor 1,5 vezes maior comparados aos horizontes Bw dos solos LVwf e LAwf.

TABELA 1. Análise granulométrica dos horizontes A e Bw dos Latossolo Vermelho Acriférico típico (LVwf), Latossolo Vermelho Ácrico típico (LVw) e Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAW)

Horizonte	Solo	----- % -----		
		Areia	Silte	Argila
A	LVwf	15,33 ($\pm 0,21$)	23,34 ($\pm 1,00$)	61,33 ($\pm 0,78$)
	LVw	21,29 ($\pm 0,09$)	5,53 ($\pm 0,51$)	73,18 ($\pm 0,42$)
	LAW	17,31 ($\pm 0,24$)	21,00 ($\pm 0,77$)	61,69 ($\pm 0,53$)
Bw	LVwf	10,72 ($\pm 0,04$)	23,92 ($\pm 0,08$)	65,36 ($\pm 0,03$)
	LVw	15,72 ($\pm 0,12$)	5,30 ($\pm 0,06$)	78,98 ($\pm 0,06$)
	LAW	10,63 ($\pm 0,17$)	8,85 ($\pm 0,01$)	80,52 ($\pm 0,16$)

* Valor representa a média de duas repetições seguido do desvio padrão da média entre parênteses.

Com relação a fração silte nos horizontes A, os maiores valores foram para o LVwf (23,34%) e LAW (21,00), seguido do LVw (5,53%). No horizonte Bw, maior valor foi encontrado para o LVwf (23,92%), seguido do LAW (8,85%) e LVw (5,30%). Cabe ressaltar que os valores de silte foram considerados muito elevados para os solos LVwf em ambos os horizontes A e Bw (23,34% e 23,92%) e para o solo LAW (21,00%) para o horizonte A. Quando se faz relação silte/argila observa-se que o horizonte A do solo LVwf apresentou o maior valor (0,38). Esse valor se encontra abaixo da relação silte/argila referente a classe dos Latossolos: relação silte/argila $< 0,6$ nos solos argilosos e muito argilosos (SANTOS et al., 2018). Cabe ressaltar que, embora o valor esteja dentro dos limites propostos pelo Sistema Brasileiro de Classificação do Solo para a classe dos Latossolos é provável que parte do silte quantificado se refira ao falso silte devido a resistência a dispersão da fração argila. Para algumas classes dos Latossolo é comum a ocorrência de falso silte, formados por agregados de argila no tamanho 0,053 – 0,002 fortemente cimentados pelos sesquióxidos de ferro e alumínio associados a matéria orgânica que resistiram a dispersão (VITORINO et al., 2003; TAVARES-FILHO; MAGALHÃES, 2008, CORÁ et al., 2009).

5.1.2 Teor de matéria orgânica

As concentrações de C orgânico e de matéria orgânica do solo (MOS) foram mais elevadas nas amostras dos horizontes A comparadas as amostras dos horizontes Bw (Tabela 2). Com exceção dos Neossolos Flúvicos que tendem a apresentar distribuição errática da matéria orgânica com a profundidade, a maioria das outras classes de solo incluindo a classe dos Latossolos tende a apresentar esse

comportamento, devido a maior concentração de raiz, aporte de material orgânico na superfície, associada a atividade biológica (NANZER, et al. 2020).

Amostras do horizonte A do solo LVw apresentou o maior valor de matéria orgânica (41,03 g kg⁻¹), seguido do LAw (34,49 g kg⁻¹) e LVfw (33,30 g kg⁻¹). De acordo com o manual de recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais (RIBEIRO; GUIMARÃES; ALVAREZ, 1999), os valores são classificados como baixos (2,01 – 4,00 dag kg⁻¹) para os horizontes A dos solos LVwf e LAw e médio (4,01 – 7,00 dag kg⁻¹) para o solo LVw. Para os horizontes Bw, os valores foram considerados baixos (0,71 – 2,00 dag kg⁻¹) para todos os solos.

TABELA 2. Análise de carbono orgânico (CO) e matéria orgânica do solo (MOS) dos horizontes A e Bw do Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LVwf), Latossolo Vermelho Ácrico típico (LVw) e Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAw)

Horizonte	Solo	CO		MOS*
		----- g kg ⁻¹ -----		
A	LVwf	19,31		33,30
	LVw	23,80		41,03
	LAw	20,00		34,49
Bw	LVwf	7,93		13,68
	LVw	10,00		17,25
	LAw	8,28		14,27

* MOS = CO x 1,724

5.1.3 Fósforo remanescente e disponível

Amostras dos horizontes A apresentaram maiores valores de P rem e P disp quando comparadas às amostras dos horizontes Bw (Tabela 3). Os baixos valores de P remanescentes dos solos estão associados aos elevados teores de argila e a mineralogia composta por caulinita e sesquióxidos de ferro e alumínio, minerais esses que apresentam elevada capacidade de retenção de P (KÄMPF; CURI, 2000; POZZA et al., 2009). A redução dos valores quando se compara os horizontes A com os horizontes B tende a ser comum em solos devido a maior quantidade de matéria orgânica no horizonte A, a qual tende a reduzir a retenção de fósforo e aumentar a sua disponibilidade (PEREIRA et al., 2010).

Em relação ao P disp, quando se compara os horizontes A dos solos, o LVw apresentou o menor valor (0,09±0,00 mg dm⁻³), seguido do LVwf (1,94±0,16 mg dm⁻³) e do LAw (16,00±3,25 mg dm⁻³). De acordo com o manual de recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais (RIBEIRO; GUIMARÃES; ALVAREZ,

1999), os valores de P disp em função do teor de argila ($\leq 2,7$) e do P rem ($\leq 3,0$) foram classificados como muito baixos para os horizontes A dos solos LVw e LVwf e muito bom para o solo LAw ($\geq 12,0$ em função do teor argila e $\geq 9,0$ em função do P rem). Para os horizontes B, todos os solos apresentaram valores muito baixo.

TABELA 3. Análise de fósforo remanescente (P rem) e disponível (P disp) dos horizontes A e Bw do Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LVwf), Latossolo Vermelho Ácrico típico (LVw) e Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAw)

Horizonte	Solo	P rem	P disp
		----- mg dm ⁻³ -----	
A	LVwf	4,86±0,86	1,94(±0,16)
	LVw	11,23±2,10	0,09(±0,00)
	LAw	9,11±1,11	16,00(±3,25)
Bw	LVwf	0,70±0,50	<0,01(±0,01)
	LVw	2,98±1,46	<0,01(±0,01)
	LAw	1,08±0,37	<0,01(±0,01)

* Valor representa a média de três repetições seguido do desvio padrão da média entre parênteses.

O valor classificado como muito bom para o P disp do horizonte A do solo LAw é atribuído ao manejo do solo com relação às sucessivas adubações fosfatadas por se tratar de um solo que vem sendo cultivado. Com relação aos outros solos, incluindo os horizontes Bw inclusive do solo LAw, esses valores classificados como muito baixos refletem a baixa disponibilidade desse nutriente típica desses solos muito intemperizados que recobrem grande proporção do domínio cerrado (KER, 1997; LOPES; GUILHERME; RAMOS; 2012).

5.1.4 Potencial hidrogeniônico (pH), delta pH e ponto de carga zero

Ao realizar as análises de pH em H₂O, CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e KCl 1 mol L⁻¹ foram estimados os valores de ΔpH e do PCZ (Tabela 4). Constatou-se que os valores de pH em H₂O, CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e KCl 1 mol L⁻¹ dos horizontes A foram mais ácidos comparados aos valores dos horizontes Bw para todos os solos. Isso geralmente ocorre devido a acidificação decorrente da decomposição da matéria orgânica (OLIVEIRA, et al, 2005). De acordo com o manual de recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais (RIBEIRO; GUIMARÃES; ALVAREZ, 1999), os valores de pH em água para o solo LVw foi classificado como baixo (4,5 – 5,4), para o LVwf bom (5,5 – 6,0) e para o LAw alto (6,1 – 7,0).

TABELA 4. Análise de potencial hidrogeniônico, delta pH e ponto de carga zero dos horizontes A e Bw do Latossolo Vermelho Acriférico típico (LVwf), Latossolo Vermelho Ácrico típico (LVw) e Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAW)

Horizonte	Solo	pH H ₂ O	pH CaCl ₂	pH KCl	ΔpH	PCZ
A	LVwf	5,67 (±0,02)	4,65 (±0,02)	4,71 (±0,03)	-0,95 (±0,03)	3,76 (±0,06)
	LVw	5,10 (±0,01)	3,86 (±0,00)	4,14 (±0,04)	-0,96 (±0,04)	3,18 (±0,08)
	LAW	6,37 (±0,03)	5,46 (±0,02)	5,55 (±0,02)	-0,81 (±0,03)	4,74 (±0,05)
Bw	LVwf	6,13 (±0,06)	5,64 (±0,02)	5,88 (±0,03)	-0,25 (±0,07)	5,63 (±0,10)
	LVw	5,68 (±0,04)	4,72 (±0,02)	5,12 (±0,04)	-0,56 (±0,08)	4,56 (±0,12)
	LAW	6,75 (±0,02)	5,86 (±0,01)	5,95 (±0,03)	-0,80 (±0,01)	5,15 (±0,03)

*Valor representa a média de três repetições seguido do desvio padrão da média entre parênteses.

Os horizontes A e Bw de todos os solos apresentaram balanço líquido de carga negativa e, portanto, são eletronegativos. Nota-se uma diferença significativa no PCZ entre horizontes A e Bw de todos os solos, sendo os horizontes A mais eletronegativos devido a maior quantidade de matéria orgânica presente em horizontes superficiais.

Entre as amostras do horizonte A, o solo LVw apresentou mais cargas negativas, seguido do LVwf e LAW. Cabe ressaltar que o horizonte A do solo LVw foi o que apresentou o maior valor de matéria orgânica (Tabela 2). A matéria orgânica apresenta correlação positiva com a geração de cargas negativas e relação inversa com o PCZ do solo (RAMOS et al., 2017). Esse efeito corrobora com os valores de PCZ, os quais foram maiores para o solo LAW e LVwf e menor para LVw, o qual apresentou o maior valor de matéria orgânica conforme já mencionado. Em um estudo abordando a mineralogia e fatores associados a densidade de carga em três Latossolos foi feita uma correlação ($R^2 = 0,87^{**}$) indicando que para cada um por cento (1 %) de carbono orgânico no solo (Corg.) pode diminuir uma unidade no valor de pH do PCZ do solo (ANDA et al., 2008).

Sendo solos eletronegativos, com balanço líquido de carga negativa, apresentam capacidade efetiva de troca de cátions (SANTOS et al., 2018) e, quanto menos eletronegativos maior a capacidade de retenção de fósforo (MOTTA et al., 2002), destacando o horizonte Bw do LVwf que apresentou o menor valor de eletronegatividade.

5.2 Experimentos de adsorção e dessorção

5.2.1 Curvas de ajuste de pH

As regressões das curvas de ajuste de pH da solução de equilíbrio do horizonte A e Bw dos Latossolos (LVwf, LVw e LAw) tiveram comportamento distintos sendo descritas por equações polinomiais de primeiro e segundo grau, com coeficientes de determinação maiores que 96% (Figura 3).

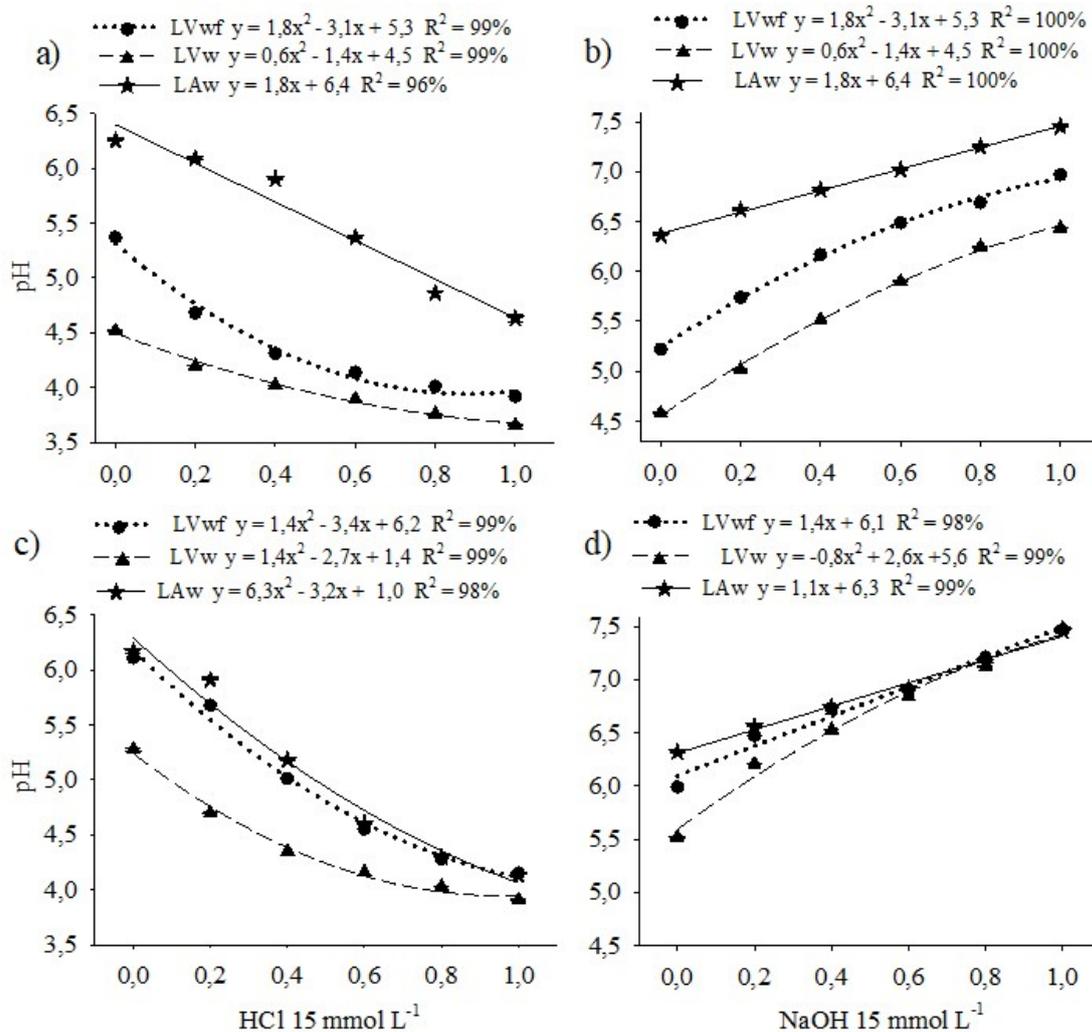


Figura 3. Curvas para ajuste do pH da solução de equilíbrio em função da adição de HCl 15 mmol L⁻¹ ou NaOH 15 mmol L⁻¹ de doses crescente em eletrólito de fundo NaCl 30 mmol L⁻¹ dos horizontes A (a) e (b) e Bw (c) e (d) do Latossolo Vermelho Acriférico típico (LVwf), Latossolo Vermelho Ácrico típico (LVw) e Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAw). Relação solo solução de 1:66,7 (0,3 g: 20 mL de NaCl 30 mmol L⁻¹).

Observa-se que em ambos os horizontes o LVw apresentou menor variação em relação aos mesmos horizontes dos solos LAwf e LAw. A menor variação do pH em

função das mesmas quantidades adicionadas de ácido e de base está relacionada ao maior poder tampão decorrente da maior atividade da fração argila (argila mais caulínica) e maior teor de matéria orgânica.

Para ajuste do pH da adsorção de equilíbrio para 5,5, foram calculadas as seguintes quantidades de HCl 15 mmol L⁻¹: 0,23 mL para o horizonte Bw do LVwf e 0,52 mL e 0,25 mL para os horizontes A e Bw do LAw, respectivamente. As quantidades de NaOH 15 mmol L⁻¹ foram: 0,11 mL para o horizonte A do LVwf e 0,40 mL para o horizonte A do LVw. O horizonte Bw do LVw não foi necessário a adição de ácido ou base pelo valor já se encontra próximo de 5,5.

5.2.2 Especificação iônica

As concentrações das espécies iônicas presentes na solução, sobretudo de fosfato foram estimadas via Visual Minteq (Tabela 5). Observa-se que a espécie iônica de fosfato monovalente (H₂PO₄⁻) foi predominante em solução seguida da divalente (HPO₄²⁻). De acordo com a especificação, 100 % das espécies de fosfato encontram-se na solução na forma solúvel antes do contato com o adsorvente. Com isso, comprova-se que o fosfato se encontra livre em solução para ser adsorvido. Além disso, pode-se comprovar a menor possibilidade de formação de precipitado contribuindo para reduzir sua concentração na solução de equilíbrio, atestando que a redução provavelmente tenha sido mesmo devido a sua retenção.

TABELA 5. Especificação iônica das soluções de fosfato em pH de equilíbrio (5,5) em que ocorreu a adsorção

Componentes	Espécies	Concentração inicial (%)	
		0,05 mmol L ⁻¹	1,20 mmol L ⁻¹
PO ₄ ³⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	92,453	93,302
	HPO ₄ ²⁻	3,018	3,034
	H ₃ PO ₄	0,035	0,035
	NaHPO ₄ ⁻	0,550	0,568
	NaH ₂ PO ₄ (aq)	3,935	4,052
Na ⁺	Na ⁺	98,936	98,773
	NaCl (aq)	1,056	1,049
	NaH ₂ PO ₄ (aq)	0,000	0,022
Cl ⁻	Cl ⁻	98,942	98,909
	NaCl (aq)	1,058	1,091

Concentração inicial de fósforo adicionado como NaH₂PO₄ em solução de NaCl 30 mmol L⁻¹ nas seguintes concentrações: 0,05 e 1,20 mmol_c L⁻¹ correspondentes a 1,55 e 37,17 mg L⁻¹ (GUSTAFFSON, 2020).

5.2.3 Adsorção

As equações linearizadas de Langmuir e de Freundlich apresentaram coeficientes de determinação mínimos de 96% para o horizonte A e 97 e 91% para o horizonte Bw (Figura 4). O coeficiente de determinação indica o quão próximo os dados quantificados (pontos) podem ser descritos pela regressão linear ajustada (linha).

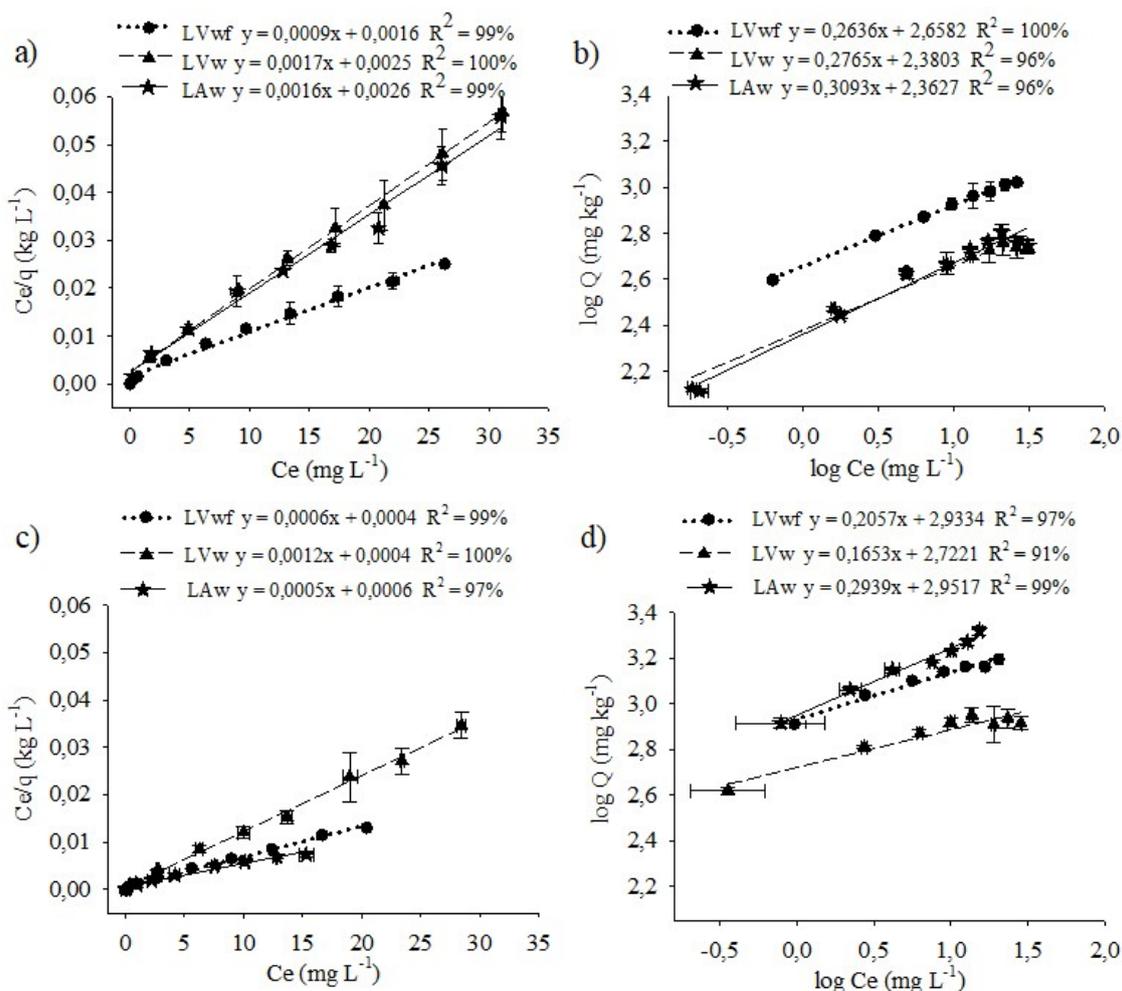


Figura 4. Equações linearizadas de Langmuir (a) e (c) e Freundlich (b) e (d) referentes a adsorção de P em amostras dos horizontes A e Bw do Latossolo Vermelho Acriférico típico (LVwf), Latossolo Vermelho Ácrico típico (LVw) e Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAw). Regressões obtidas por meio da função da concentração de equilíbrio pela quantidade adsorvida para o modelo de Langmuir e pela função logarítmica da quantidade adsorvida (q , mmol kg⁻¹) versus a função logarítmica da concentração de equilíbrio (C_e , mmol L⁻¹) para o modelo de Freundlich. Considerando a forma padrão $y = ax + b$ como equivalente a forma linearizada de Langmuir tem-se $y = C_e/q$, $a = 1/b_{(CMA)}$, $x = C_e$ e $b = 1/k_L b_{(CMA)}$ e a forma linearizada de Freundlich tem-se $y = \log q$, $a = 1/n$, $x = \log C_e$ e $b = \log k_F$.

Quando se avalia o modelo linearizado de Langmuir observa-se que quanto menor o valor do eixo y, o qual representa a relação entre a solução de equilíbrio dividida pela quantidade adsorvida (C_e/q), maior é a afinidade do adsorbato pelo adsorvente. Essa maior afinidade também pode ser confirmada pela menor inclinação das regressões lineares. Comportamento contrário pode ser observado pelo modelo de Freundlich, no qual o maior valor do eixo y, que representa a função logarítmica da quantidade adsorvida, maior a afinidade do adsorbato pelo adsorvente. Nesse caso também associado a maior inclinação das regressões lineares.

Ao proceder com essa análise nos horizontes A, observou-se que o LVwf apresentou maior afinidade entre adsorbato e adsorvente e, conseqüentemente, maior potencial para reter o fósforo. Na seqüência, têm-se os horizontes A dos solos LAw e LVw com valores próximos entre si. Cabe ressaltar, que o teor de fósforo disponível no horizonte A do solo LAw foi classificado com muito bom, valor atribuído as adubações fosfatadas que ocorreram por se tratar de uma área de cultivo. Já nos horizontes Bw, constatou-se que o LAw apresentou maior afinidade para reter o fósforo, seguido do LVwf que teve um comportamento semelhante, e do LVw que apresentou a menor afinidade. Tais comportamentos também podem ser comprovados pelos parâmetros das equações de Langmuir e de Freundlich (Tabela 6).

TABELA 6. Parâmetros de Langmuir e de Freundlich obtidos por meio das equações linearizadas obtidas pelos resultados de adsorção de P em amostras dos horizontes A e Bw do Latossolo Vermelho Acriférico típico (LVwf), Latossolo Vermelho Ácrico típico (LVw) e Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAw)

Horizonte	Solo	Langmuir ⁽¹⁾		Freundlich ⁽²⁾	
		$b_{(CMA)}$ mg kg ⁻¹	k_L L mg ⁻¹	k_F L kg ⁻¹	n ---
A	LVwf	1111	0,56	455	3,79
	LVw	588	0,68	240	3,62
	LAw	625	0,62	231	3,23
Bw	LVwf	1667	1,50	858	4,86
	LVw	833	3,00	527	6,05
	LAw	2000	0,83	895	3,40

⁽¹⁾ Parâmetros de Langmuir: $b_{(CMA)}$ – capacidade máxima de adsorção e k_L – constante relacionada a força de ligação ou energia de adsorção; ⁽²⁾ Parâmetros de Freundlich: k_F – parâmetro de Freundlich, n – constante de Freundlich. Relação adsorvente:solução de 1:100 e força iônica dos eletrólitos de fundo igual 0,03 mol L⁻¹ – NaCl a 0,03 mol L⁻¹ para a adsorção de P.

Observa-se que todos os solos tiveram um aumento da $b_{(CMA)}$ do horizonte A para o horizonte Bw, sendo mais expressiva no LAw que no horizonte A apresentou 625

mg kg⁻¹ e 2000 mg kg⁻¹ no horizonte Bw. O LVwf apresentou $b_{(CMA)}$ elevada nos dois horizontes (A = 1111 e B = 1667 mg kg⁻¹) e o LVw se manteve em terceiro lugar na retenção de fósforo em ambos os horizontes (A = 588 e B = 833 mg kg⁻¹). Com relação a constante de Langmuir, os menores valores de k_L estão correlacionados com os maiores valores de $b_{(CMA)}$, os quais foram iguais a 0,68; 0,62 e 0,56 L mg⁻¹ para os solos LVwf, LAw e LVw nos horizontes A e iguais 3,00; 1,5 e 0,83 L mg⁻¹ nos horizontes Bw para a mesma sequência de solos, respectivamente.

Quanto aos parâmetros de Freundlich, os valores de k_F nos horizontes A foram iguais a 455; 240 e 231 L mg⁻¹ para os solos LVwf, LVw e LAw, respectivamente. Esses valores apresentados nas amostras dos horizontes A, foram bem menores em relação aos horizontes Bw, que foram iguais a 895, 858 e 527 L mg⁻¹ para a mesma sequência de solo. Conforme já discutido, o aumento do k_F nos horizontes Bw foi devido ao menor valor de matéria orgânica em relação ao horizonte A. Quanto aos valores de n no horizonte A, observou-se que os valores foram iguais a 3,79 para o solo LVwf, 3,62 para o solo LVw e 3,23 para o solo LAw. Nos horizontes Bw, o solo LVwf apresentou valor igual a 3,40, o solo LVw igual a 4,86 e o solo LAw igual a 6,05. Foi observado comportamento diferente no horizonte A se comparado aos parâmetros de Langmuir, no qual LAw apresentou os menores valores de k_F e n .

Conforme comprovado pelos parâmetros sortivos dos dois modelos constata-se aumento da capacidade sortiva de fósforo pelo horizonte Bw e esse comportamento pode ser atribuído ao efeito da matéria orgânica no horizonte A contribuindo para elevar a densidade de cargas negativas e, conseqüentemente, reduzir a adsorção de fósforo, dados que corroboram com estudos de Silva et al. (2001). Em estudo mais recente, Maluf et al. (2018) analisaram amostras de Latossolo e Gleissolo incubadas com doses de ácido húmico combinadas com CaCO₃ e MgCO₃ para avaliar a adsorção de fósforo. Os autores observaram que, em ambas as combinações, as capacidades máximas de adsorção diminuíram à medida que se aumentou o teor de ácido húmico na solução.

Com relação maior densidade de cargas negativas no horizonte A comparado ao B, esse comportamento pode-se comprovado por meio da análise do delta pH e do PCZ. Observa-se que os horizontes A apresentam PCZ menores em relação aos horizontes Bw associados aos maiores teores de matéria orgânica. Entre os horizontes A, LVw possui o menor PCZ (3,18) e maior teor orgânico (41,03 g mg⁻¹) comparado ao LVwf (3,76; 33,30 g mg⁻¹) e LAw (4,74; 34,49 g mg⁻¹). Comparando os valores de PCZ com o valor do pH de equilíbrio da adsorção (5,5) nos horizontes Bw, observa-se que o solo

LVw e LAw apresentaram os valores de PCZ abaixo do pH e, conseqüentemente, balanço líquido de carga negativa, sendo maior densidade para o solo LVw, seguido do LAw. Já o solo LVwf apresentou o PCZ acima do pH e, portanto, apresentou balanço líquido de carga positiva. Segundo Melo e Alleoni (2009), a carga negativa apresenta efeito antagônico a retenção de fósforo, pois desfavorece a atração de P pelos minerais, mas não impede a retenção devido à ocorrência de ligações específicas. Por outro lado, as cargas positivas apresentam efeito sinérgico, pois favorecem a atração e a retenção P.

Ao adicionar concentrações crescentes de fósforo observa-se que as quantidades adsorvidas aumentaram em função das maiores concentrações do elemento na solução de equilíbrio. Esse comportamento foi bem descrito pelas equações de Langmuir e Freundlich para ambos os horizontes dos solos LAw, LVwf e LVw (Figura 5). Essa representação pode ser também analisada pela proximidade dos pontos, referentes aos valores quantificados, em relação às linhas, representadas pelos modelos.

Ao analisar os modelos observa-se que o incremento na adsorção de fósforo tende a reduzir em relação ao aumento do elemento na concentração de equilíbrio. Esse comportamento é bem evidenciado pela equação de Langmuir que contempla a formação do platô, representando o valor máximo da quantidade adsorvida. Casagrande e Camargo (1997) também observaram que a adição crescente de fósforo tende a atingir o equilíbrio, representado pelo platô da curva, o qual se refere à capacidade máxima de adsorção referente à equação de Langmuir. Segundo esses mesmos autores o platô se forma pelo incremento decrescente da quantidade adsorvida em relação ao aumento da concentração de equilíbrio, devido à diminuição da superfície livre do adsorvente.

Ainda com relação aos modelos, observa-se que uma maior inclinação inicial das curvas, também visualizadas pela maior proximidade das curvas ao eixo y, representa uma maior afinidade do adsorbato pelo adsorvente. Essa maior inclinação e proximidade ao eixo y se traduzem em uma maior concentração do elemento adsorvido em relação a menor concentração do próprio elemento na solução de equilíbrio. Trabalho referente à adsorção de fósforo em gibbsita pedogenética também comprovaram comportamento semelhantes em relação a elevada afinidade desse mineral para retenção de fósforo (POZZA et al., 2009).

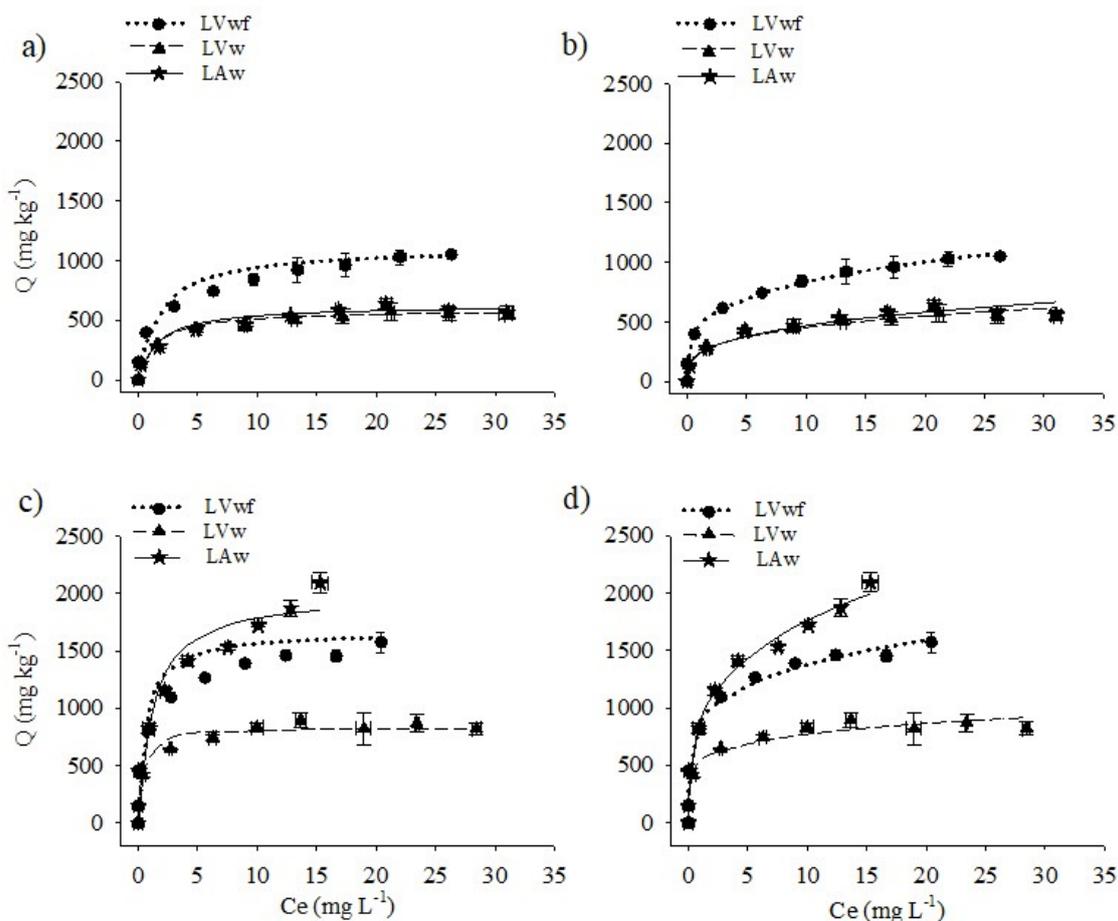


Figura 5. Quantidade adsorvida (mg kg^{-1}) pela concentração de equilíbrio (C_e , mg L^{-1}) para diferentes concentrações de P adicionadas em amostras dos horizontes A (a) e (b) e Bw (c) e (d) do Latossolo Vermelho Acriférico típico (LVwf), Latossolo Vermelho Ácrico típico (LVw) e Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAw). Relação adsorvente:solução 1:100; pH inicial $5,5 \pm 0,2$; força iônica 30 mmol L^{-1} . Os pontos indicam dados experimentais observados em triplicata e as barras horizontais e verticais o desvio padrão. As linhas foram obtidas a partir das equações de Langmuir, cujos parâmetros se encontram na tabela 6.

O solo que apresentou o maior potencial de adsorção de fósforo foi o horizonte Bw do LAw (2000 mg kg^{-1}), o qual contém maior porcentagem de argila (80%). O solo LVwf, embora tenha apresentado o menor valor de argila e o maior valor de silte nos dois horizontes, apresentou maior o potencial de adsorção no horizonte A (1111 mg kg^{-1}) e potencial intermediário no horizonte Bw ($1666,7 \text{ mg kg}^{-1}$). Esse resultado sugere que esse solo provavelmente possui maior dificuldade de dispersão referente a elevada cimentação dos agregados no tamanho silte, provavelmente devido aos elevados teores de óxidos de ferro (e.g., hematita e goethita). Já o solo LVw, com elevado teor de argila em ambos os horizontes (73 e 78%), apresentou as menores capacidades de adsorção (588 e 833 mg kg^{-1}). Esse comportamento provavelmente está relacionado a uma

mineralogia menos oxídica e mais caulinítica comparada ao LVwf e LAw, além da maior densidade de carga negativa representada pelo delta pH (Tabela 4) e pelo maior teor de matéria orgânica (Tabela 2).

Em um estudo envolvendo Latossolos com diferentes composições mineralógicas e históricos de uso, Mota et al. (2002) visualizaram que as razões $Gt/(Gt + Hm)$ e $Ct/(Ct + Gb)$ correlacionaram negativamente com a capacidade máxima de adsorção de fosfato, constatando que amostras mais goethíticas e cauliníticas geram valores mais baixos de retenção de fosfato. Os mesmos autores confirmam que a gibbsita possui maior efetividade em relação à caulinita na adsorção de fósforo.

Segundo Scheid, Guimarães e Lopez (2012), solos de cerrado formados sob elevadas temperaturas e incidência de chuvas, possuem grande quantidade de argilas com mineralogia predominantemente caulinítica e oxídicas (hematítica e goethítica e gibbsítica), a qual confere a esses solos elevados potenciais de retenção de fósforo. Curi et al. (1988) ressaltaram que óxidos de ferro (e.g., hematita e goethita) são mais eficientes que óxidos de alumínio (e.g., gibbsita) na adsorção de fósforo, porém os óxidos de alumínio tendem a ocorrer em maior porcentagem no solo, contribuindo em maior intensidade com a adsorção desse elemento.

O solo LVwf apresenta uma coloração vermelho escuro muito intensa, típica de solos originados de basalto, coloração essa decorrente da presença do óxido de ferro hematita (KER, 1997). Além da hematita, esse solo também possui magnetita (fração mais grosseria – areia) e maguemita (fração menor – argila), uma vez que esse solo apresenta uma forte atração eletromagnética. Esses óxidos certamente estão contribuindo substancialmente para elevar a retenção de P nesse solo.

5.2.4 Dessorção

A quantidade dessorvida de fósforo seguiu o mesmo padrão ascendente para todos os solos e horizontes (Figura 6). Observa-se que à medida que foram adicionadas e adsorvidas maiores quantidades de fósforo, foram constatadas maiores quantidades dessorvidas. Fato que pode ser explicado pela maior ocupação dos sítios de adsorção e maior concentração nas superfícies adsorventes favorecendo o equilíbrio da reação no sentido de desprendimento do elemento para solução adsorvente (SPARKS, 1995).

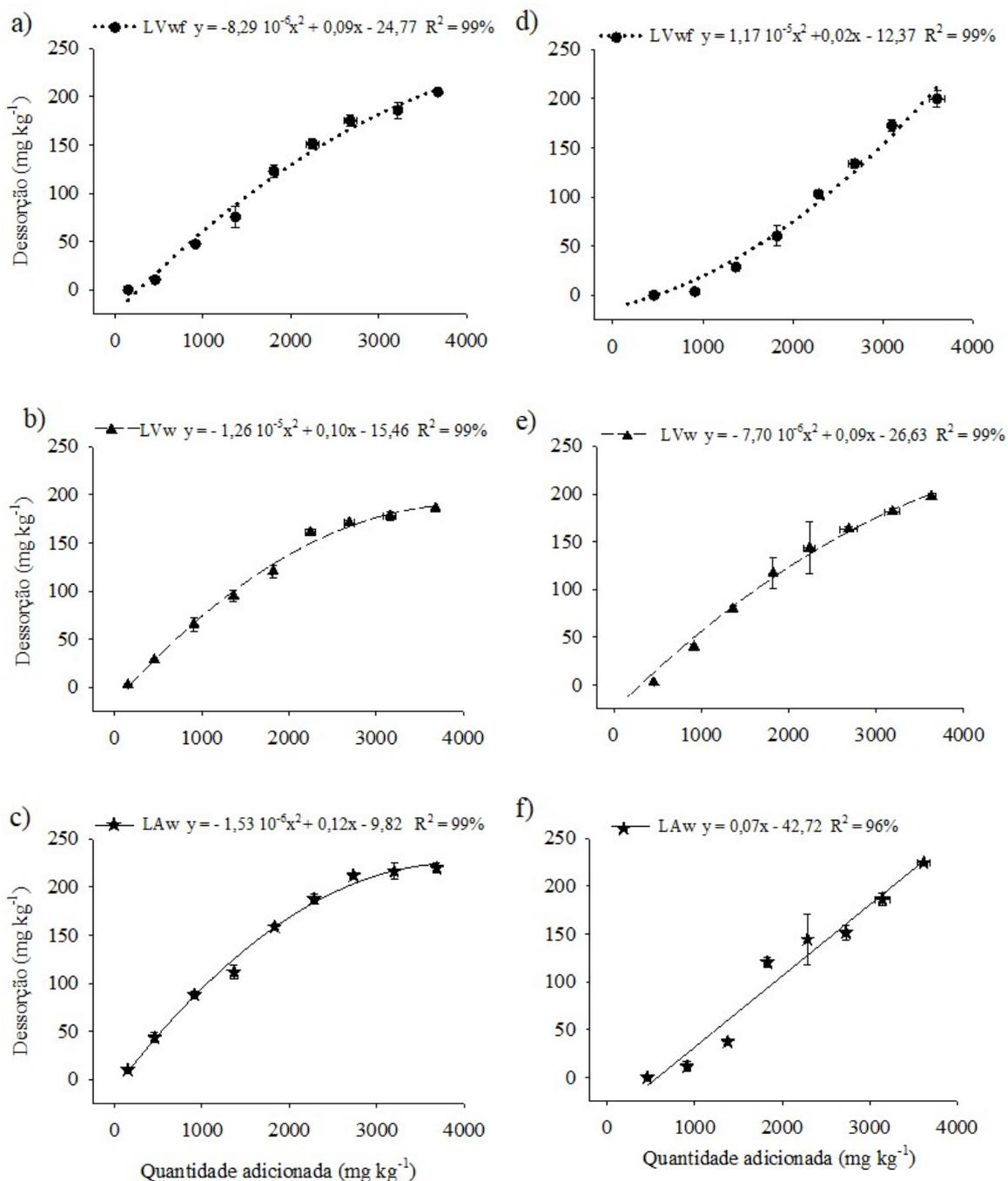


Figura 6: Quantidade dessorvida (mg kg^{-1}) pelas concentrações adicionadas na adsorção (mg kg^{-1}) de P em amostras dos horizontes A (a); (b) e (c) e Bw (d); (e) e (f) do Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LVwf), Latossolo Vermelho Ácrico típico (LVw) e Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAw). Relação adsorvente:solução 1:100; pH inicial $5,5 \pm 0,2$; força iônica $0,03 \text{ mol L}^{-1}$. Os pontos indicam dados experimentais observados em triplicata e as barras horizontais e verticais o desvio padrão. As linhas foram obtidas a partir das equações com melhores coeficientes de determinação (R^2).

As regressões de dessorção foram do tipo polinomiais de segundo grau para todos os solos, exceto para o horizonte Bw do solo LAw. Observa-se que a regressão de dessorção para o horizonte A do solo LVwf possui uma inclinação descendente tendo a

curva uma concavidade para baixo (coeficiente da função de segundo grau negativo) já no horizonte Bw tem uma inclinação ascendente tendo a curva uma concavidade para cima (coeficiente da função de segundo grau positivo). Isso indica que o horizonte Bw possui maior afinidade em manter o fósforo adsorvido. Além disso, a maior proximidade da curva do solo LVwf horizonte Bw em relação ao eixo x, indica que o solo tende a reter mais fortemente o fósforo e sua dessorção tende a ser desfavorecida ou ocorrer em menor proporção em função do aumento da quantidade adicionada e, conseqüentemente, adsorvida. Nesse caso, a dessorção é desfavorecida em função de menores quantidades adicionadas.

O solo LVw possui uma inclinação descendente em ambos os horizontes, tendo a curva uma concavidade para baixo (coeficiente da função de segundo grau negativo). Isso indica uma menor afinidade dos horizontes do solo LVw em manter o fósforo adsorvido comparado ao solo LVwf. A maior proximidade da curva em relação ao eixo y indica que o fósforo retido pelo solo é dessorvido em maior proporção em função da quantidade adicionada e, conseqüentemente, adsorvida. Nesse caso, a dessorção tende a ocorrer em função de menores quantidades adicionadas quando comparada ao Bw do LVwf.

O solo LAw também teve regressão polinomial de segundo grau com inclinação descendente tendo a curva uma concavidade para baixo indicando baixa afinidade em manter P adsorvido. Já no horizonte Bw a regressão linear indica que o solo dessorve o P na mesma proporção que o elemento é adicionado ou adsorvido.

De maneira geral os horizontes A apresentaram menor afinidade de adsorção de P e elevada capacidade de dessorção do elemento o que pode ser atribuído ao maior teor de matéria orgânica. Já os horizontes Bw tiveram maior afinidade e capacidade de adsorção de P e baixa capacidade de dessorção desse elemento, característica comum de solos com elevado teor de óxidos de Fe e de Al como afirmam Bahia Filho et al. (1983) e Pozza et al. (2009). Essa elevada capacidade adsorviva e baixa capacidade dessorviva comprovam que grande parte do P adicionado fica retida no solo reduzindo o índice de aproveitamento desse nutriente pelas plantas.

5.2.5 Matéria orgânica do solo e adsorção de fósforo

A redução no teor de matéria orgânica do horizonte A para o horizonte Bw em todos os solos acarretou aumento nos parâmetros de Langmuir (Figura 7). A capacidade máxima de adsorção, a redução de matéria orgânica em $19,62 \text{ g kg}^{-1}$ no horizonte B do

solo LVwf ocasionou um aumento de $0,556 \text{ g kg}^{-1}$ de fósforo. No solo LVw a redução de $23,78 \text{ g kg}^{-1}$ resultou no aumento de $0,245 \text{ g kg}^{-1}$ de fósforo e no solo LAw, a redução de matéria orgânica de $20,22 \text{ g kg}^{-1}$ resultou no aumento na adsorção de fósforo de $1,38 \text{ g kg}^{-1}$.

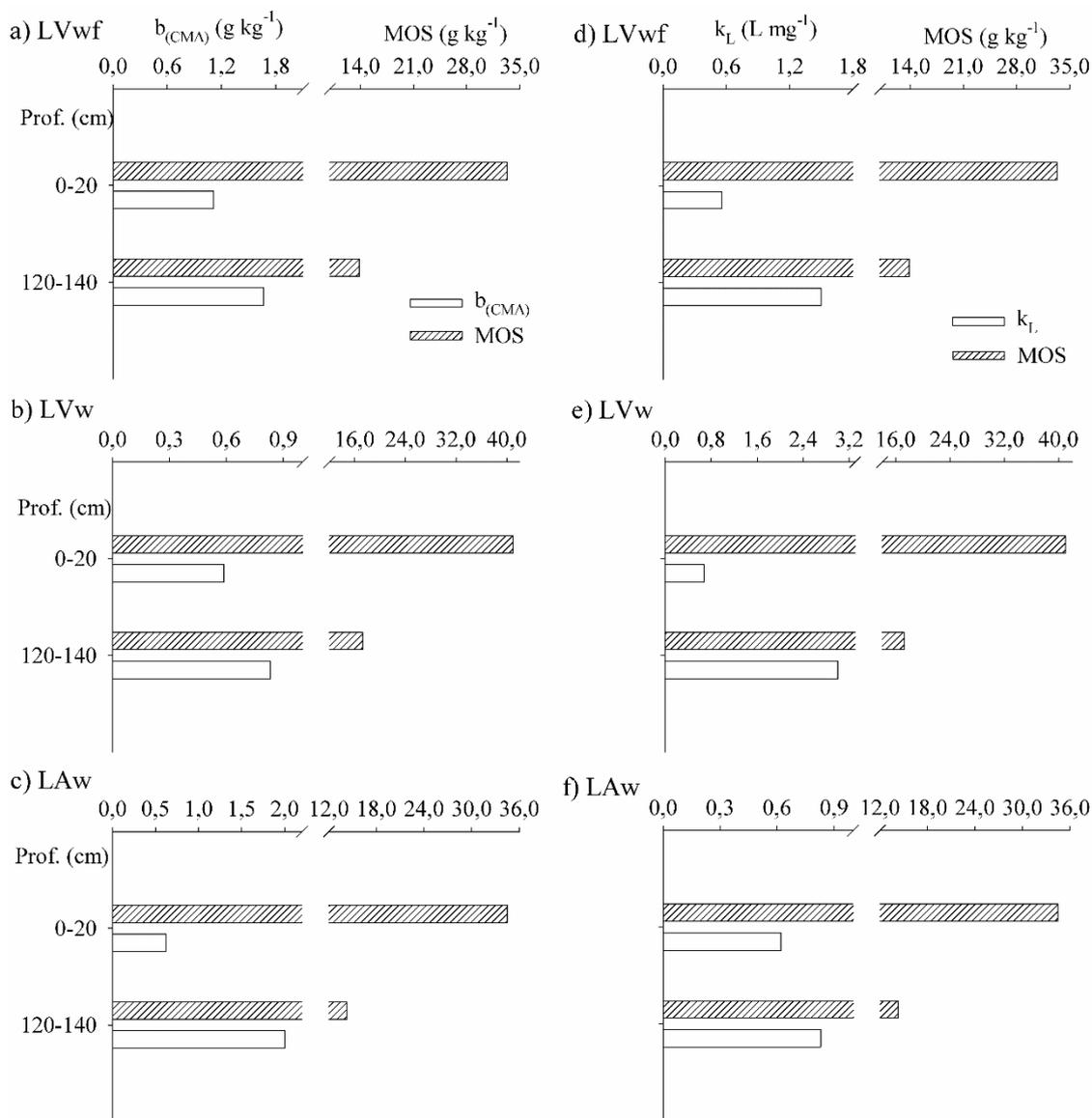


Figura 7. Comparação entre os teores de matéria orgânica dos horizontes A (0-20 cm) e Bw (120-140 cm) do Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LVwf), Latossolo Vermelho Ácrico típico (LVw) e Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAw) com os parâmetros da equação de Langmuir: $b_{(CMA)}$ – capacidade máxima de adsorção e k_L – constante relacionada a força de ligação ou energia de adsorção.

O aumento verificado na força de ligação ou energia de adsorção representada pelo k_L foi igual $0,94 \text{ L mg}^{-1}$ para o LVwf, $2,32 \text{ L mg}^{-1}$ para o LVw e $0,21 \text{ L mg}^{-1}$ para o

LAW. Silva et al. (2001) também atribuíram o maior teor de matéria orgânica na camada superficial a menor adsorção de fosfato e comprovaram que a redução de 9 g kg^{-1} de matéria orgânica da camada superficial para a camada subsuperficial foi responsável por proporcionar um aumento de 260 mg kg^{-1} na adsorção de fósforo.

O mesmo efeito ocorreu com os parâmetros de Freundlich (Figura 8), que também aumentaram com a redução no teor de matéria orgânica do horizonte A para o horizonte Bw. O k_F do solo LVwf aumentou 403 L mg^{-1} no horizonte Bw mediante a redução de $19,62 \text{ g kg}^{-1}$ no teor de matéria orgânica. No solo LVw aumentou 287 L mg^{-1} mediante a redução de $23,78 \text{ g kg}^{-1}$ no teor de matéria orgânica e o no solo LAW aumentou 664 L mg^{-1} no horizonte Bw mediante a redução $20,22 \text{ g kg}^{-1}$ no teor de matéria orgânica. Em relação a constante n , os aumentos nos seus valores no horizonte Bw mediante as reduções já descritas nos valores de matéria orgânica foram da ordem de 1,07 para o solo LVwf, 2,43 para o solo LVw e 0,17 para o solo LAW.

Conforme as figuras apresentadas (Figuras 7 e 8), observa-se que outros trabalhos também descrevem tendências de aumentos dos parâmetros de Langmuir e Freundlich em função da redução da concentração de matéria orgânica. Almeida, Torrent e Barrón (2003) que verificaram que a constante da equação de Freundlich modificada, que mede a quantidade de fósforo necessária para manter 1 mg kg^{-1} de fósforo na solução de equilíbrio, aumentou a medida que a matéria orgânica diminuiu, o que ocorreu em maior profundidade no solo. Tomasi et al. (2012) também verificaram que o solo sob mata nativa apresentou maior quantidade de carbono orgânico total (106 mg kg^{-1}) e menor capacidade de adsorção de fósforo (2.361 mg kg^{-1}). Esse efeito pode ser atribuído a possibilidade do carbono orgânico no solo causar bloqueio das cargas positivas dos minerais pelos grupos funcionais da matéria orgânica e aumento da densidade de cargas negativas inibido a retenção do fósforo (MOTA; et al, 2002).

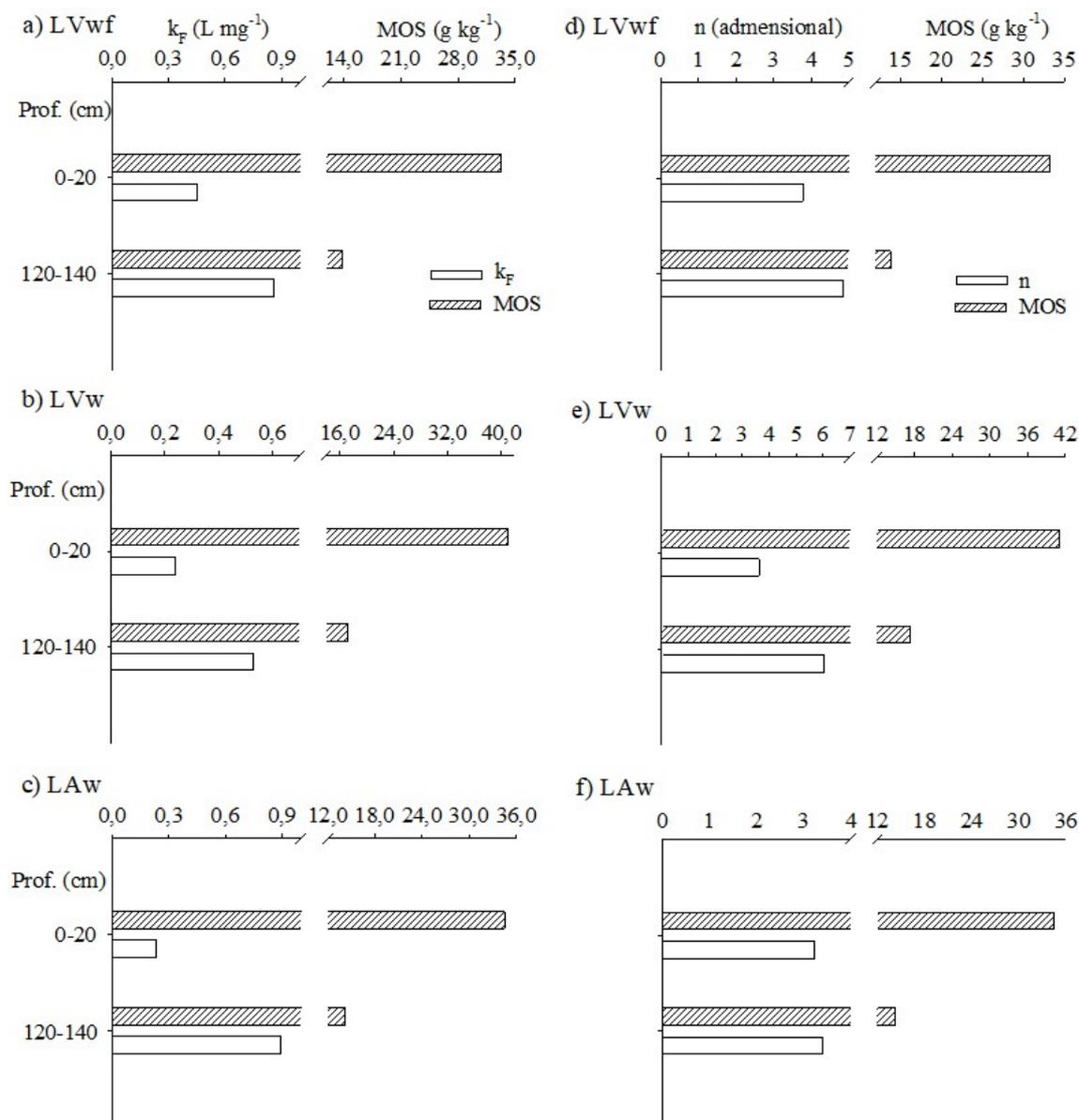


Figura 8. Comparação entre os teores de matéria orgânica dos horizontes A (0-20 cm) e Bw (120-140 cm) do Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LVwf), Latossolo Vermelho Ácrico típico (LVw) e Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAw) com os parâmetros da equação de Freundlich: k_F – parâmetro de Freundlich, n – constante de Freundlich.

6 CONCLUSÃO

Os horizontes A dos Latossolos apresentaram menor capacidade de adsorção de fósforo comparados aos horizontes Bw;

Maior teor de matéria orgânica contribuiu para reduzir os parâmetros sortivos dos modelos de Langmuir e Freundlich;

A matéria orgânica é um importante atributo que pode contribuir para redução da adsorção de fósforo pelo solo e para aumentar a disponibilidade desse nutriente para as plantas.

Trabalhos futuros poderão ser realizados para qualificar e quantificar a mineralogia e as frações da matéria orgânica, ácido fúlvico, ácido húmico e humina, a fim de verificar a influência desses atributos na adsorção e dessorção de fósforo pelos solos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor do solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. **Ciência do Solo**, vol. 27, n. 6, p. 985-1002, 2003.
- ANDA, M.; et al. Mineralogy and factors controlling charge development of three Oxisols developed from different parent materials. **Geoderma**, v. 143, n. 1-2, p. 153-167, 2008.
- ANDRADE, F. V.; et al. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 6, p. 1003-1011, 2003.
- AQUINO, B. F. **Conceitos fundamentais em fertilidade do solo**. Fortaleza: UFC, 2004. 182p.
- BAHIA FILHO, A. F. C.; et al. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do Planalto Central. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 7, p. 221-226, 1983.
- BROGGI, F.; et al. Adsorption and chemical extraction of phosphorus as a function of soil incubation time. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 32-38, 2010.
- CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Adsorção de fosfato em solos com caráter ácido avaliada por um modelo de complexação de superfície. **R. bras. Ci. Solo**, v. 21, p. 353-360, 1997.
- CORÁ, J. E.; et al. Adição de areia para dispersão de solos na análise granulométrica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 2, 2009.
- CURI, N.; et al. Sorção de fósforo em materiais de Latossolos do Brasil sudeste. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DA APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. **Anais**. Rio de Janeiro, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1988. p. 267-282. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/333968/anais>>. Acesso em 14 jun. 2021.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 3ª edição revisada e ampliada. Editores TEIXEIRA et al. Brasília, Distrito Federal: Embrapa Informação Tecnológica, 2017. 573p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **O Novo Mapa de Solos do Brasil**: Legenda Atualizada. Escala 1:5.000.000. Documento 130. Editores SANTOS et al. Rio de Janeiro - RJ: EMBRAPA Solos, 2011. 67p.

ERICH, M. S.; FITZGERALD, C. B.; PORTER, G. A. The effect of organic amendments on phosphorus chemistry in a potato cropping system. **Agriculture Ecosystems and Environment**, v. 88, p. 79-88, 2002.

FERREIRA, M. M. Caracterização física do solo. In: LIER, Q. de J. V. **Física do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2010.

GALVÃO, S. R. S.; SALCEDO, I. H.; OLIVEIRA, F. F. Acumulação de nutrientes em solos arenosos adubados com esterco bovino. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, n.1, p. 99 – 105, 2008.

GUILHERME, L. R. G.; et al. Adsorção de fósforo em solos de várzea do estado de minas gerais. **R. Bras. Ci. Solo**, n. 24, p. 27-34, 2000.

GUSTAFFSON, J.P. 2020. Visual Minteq, ver.3.1, Kungliga Tekniska högskolan [Royal Institute of Technology]. Department of Land and Water Resources Engineering. Stockholm [Online WWW]. Disponível em URL: [4http://https://vminteq.lwr.kth.se/download/](http://https://vminteq.lwr.kth.se/download/). Acessado em 20 de setembro de 2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE) e MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). **Mapa de Biomas do Brasil**. In: Biomas, Geociências, Brasil: Escala 1:5.000.000, 2004. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/cartas-e-mapas/informacoes-ambientais/15842-biomas.html?=&t=downloads>. Acesso em: 18 mar. 2020.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de atributos e ambientes pedogenênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v.1. p.107-138.

KER, J. C. **Latosolos do Brasil**: uma revisão. *Genomos*, v. 5, n. 1, p. 17-40. 1997.

KER, J. C. et al. **Pedologia**: fundamentos. 1ª edição. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. 343p.

LOPES, A.; GUILHERME, L. R. G. Chapter One - A Career Perspective on Soil Management in the Cerrado Region of Brazil. **Advances in Agronomy**, v. 137, p. 1-72, 2016.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G.; RAMOS, S. J. **The saga of agricultural development of the Brazilian Cerrado**. International Potash Institute, Latin America, v. s/n, n. 32, p. 29-56, nov. 2012.

LOPES, A. S.; SILVA, C. A. P.; BASTOS, A. R. R. Reservas de fosfatos e produção de fertilizantes fosfatados no Brasil e no Mundo. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. **Fósforo na Agricultura Brasileira**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 2004, cap. 2, p. 13-34.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 638 p.

MALUF, H. J. G. M.; et al. Adsorption and availability of phosphorus in response to humic acid rates in soils limed with CaCO_3 or MgCO_3 . **Ciência e Agrotecnologia**, v. 42, n. 1, p. 7-20, 2018.

MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds). **Química e Mineralogia do Solo**. Parte I – Conceitos Básicos. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2009a. 695 p.

MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds). **Química e Mineralogia do Solo**. Parte II – Aplicações. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009b. 685 p.

MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. S. **Matéria orgânica do solo: métodos de análises**. Viçosa: UFV; 2005. 107 p.

MOREIRA, F. L. M.; et al. Adsorção de fósforo em solos do Estado do Ceará. **Revista Ciência Agronômica**, v. 37, n. 1, p.7-12, 2006.

MOTTA, P. E. F. et al. Adsorção e formas de fósforo em Latossolos: Influência da mineralogia e histórico de uso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n.2, p.349-359, 2002.

NANZER, M. C. Estoque de carbono orgânico total e fracionamento granulométrico da matéria orgânica em sistemas de uso do solo no Cerrado. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 18, n. 1, 2019.

NOVAIS, R. F. et al. **Fertilidade do Solo**. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. 1017 p.

OLIVEIRA, I. P. de., et al. Considerações sobre a acidez dos solos do cerrado. **Revista Eletrônica Faculdade Montes Belos**, v. 1, n. 1, p. 1-12, 2005.

PEREIRA, M. G.; et al. Carbono, matéria orgânica leve e fósforo remanescente em diferentes sistemas de manejo do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 45, n. 5, p. 508-514, 2010.

POZZA, A. A. A. et al. **Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética**. Química Nova, São Paulo, v. 32, n. 1, p.99-105, 2009.

RAMOS, F. T. Soil organic matter doubles the cation exchange capacity of tropical soil under no-till farming in Brazil. **Journal of the Science Food Agriculture**, v. 98, n. 9, p. 3595–3602, 2018.

RESENDE, M. et al. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. 5. ed. Lavras: Editora UFLA, 2007. 322 p. SANTOS, H. G. et al. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 5. ed. Brasília: Embrapa, 2018. 187p.

RUIZ, H. A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (silte + argila). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 297-300, 2005.

- SANTOS, H. G. et al. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. Brasília: Embrapa, 2018. 187p.
- SCHEID, L. A.; GUIMARÃES, L.R. G.; RAMOS, S.J. The Saga of the Agricultural Development of the Brazilian Cerrado. **International Potash Institute**, 2012.
- SILVA, L. C. L. et al. **Pedodiversidade no Estado de Minas Gerais – Brasil**. Caderno de Geografia. v. 28, número especial 1, p. 18-39. 2018.
- SILVA, R. B.; et al. Alterações de propriedades físicas e hídricas de um latossolo vermelho distrófico pela adsorção de fósforo. **Revista Brasileira Ciências Solo**, v. 25, p. 791-798, 2001.
- SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego, Academic Press, 1995. 267p.
- TAVARES-FILHO, J.; MAGALHÃES, F. S. Dispersão de amostras de Latossolo Vermelho eutroférico influenciadas por pré-tratamento para oxidação da matéria orgânica e pelo tipo de agitação mecânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 4, p. 1429-1435, 2008.
- TOMASI, C. A.; et al. Atributos químicos e área superficial específica em Latossolo subtropical de altitude sob usos e manejos distintos. **Ciência Rural**, v. 42, n. 12, p. 2172-2179, 2012.
- TRABAQUINI, K. et al. Soil, land use time, and sustainable intensification of agriculture in the Brazilian Cerrado region. **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 189, n. 2, p. 70-85. 2017.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA (UFV), FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS (CETEC), UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS (UFLA) e FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). **Mapa de solos do estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: Banco de solos de Minas Gerais, 2010. 49p. Escala 1:650.000.
- VAN RAIJ, B. **Fertilidade do Solo e Manejo de Nutrientes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011. 420 p
- VITORINO, A. C. T.; et al. Mineralogia, química e estabilidade de agregados do tamanho de silte de solos da Região Sudeste do Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 1, p. 133-141, jan. 2003.
- WITHERS, P. J. A.; et al. Transitions to sustainable management of phosphorus in Brazilian agriculture. **Scientific Reports**, v. 8, p. 2537, 2018.
- ZHONGQI, H. E.; PAGLIARI, P. H; WALDRIP, H. M. Applied and environmental chemistry of animal manure: A review. **Pedosphere**, v. 26, n. 6, p. 779 – 816, 2016.

APÊNDICE I – PERFIS DE SOLOS



Figura 1: Perfil utilizado para coleta dos horizontes A (0,20 m) e Bw (1,20 m) do Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LVwf) sob pastagem.



Figura 2: Perfil utilizado para coleta dos horizontes A (0,20 m) e Bw (1,20 m) do Latossolo Vermelho Ácrico típico (LVw) sob cerrado.

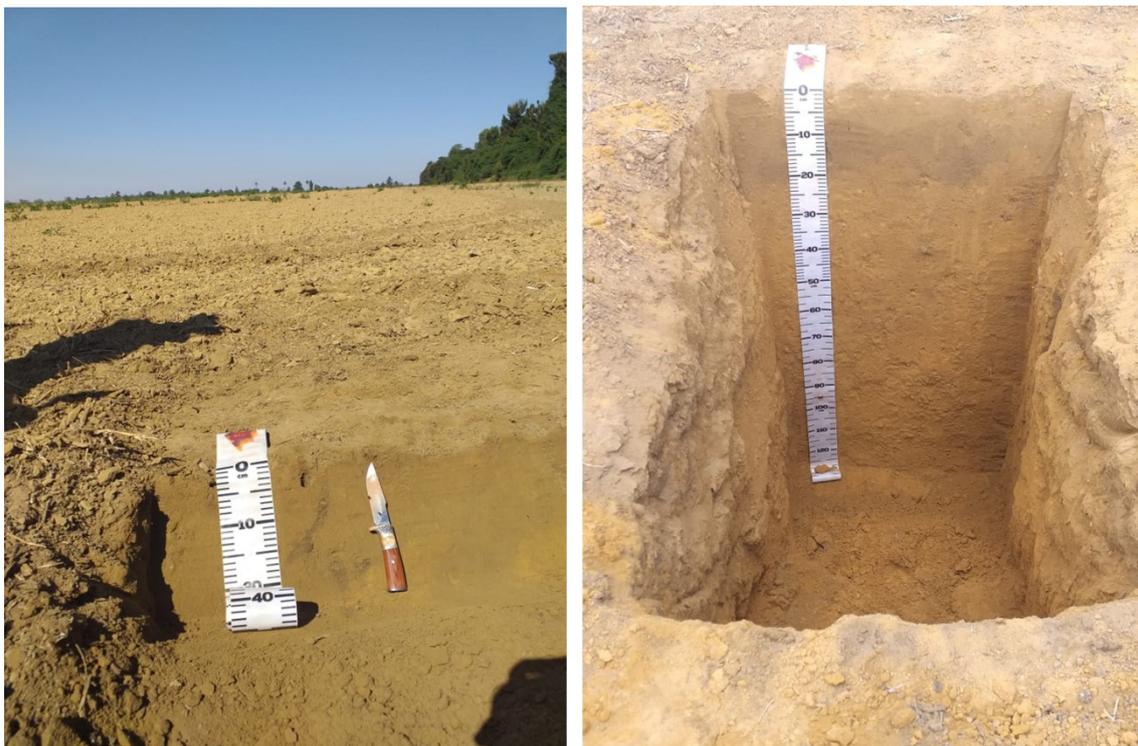


Figura 3: Perfil utilizado para coleta dos horizontes A (0,20 m) e Bw (1,20 m) do Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAW) sob cultivo anual.



Figura 4: Secagem a sombra das amostras de solos coletadas dos horizontes A (A, B e C) e Bw (D, E e F) dos solos LVwf (A e D), LVw (B e E) e LAw (C e F), respectivamente.

APÊNDICE II – ANÁLISES EM LABORATÓRIO



Figura 1: Análise granulométrica. (A) dispersão física das amostras por 16 horas em agitador de 360° do tipo Wagner; (B): peneira de abertura de malha de 0,053 mm utilizada para separação da fração areia; (C) materiais utilizados na análise para separação da fração areia: frascos contendo o solo disperso, funil, coletor de porcelana, peneira e cadinhos para coleta dos materiais.

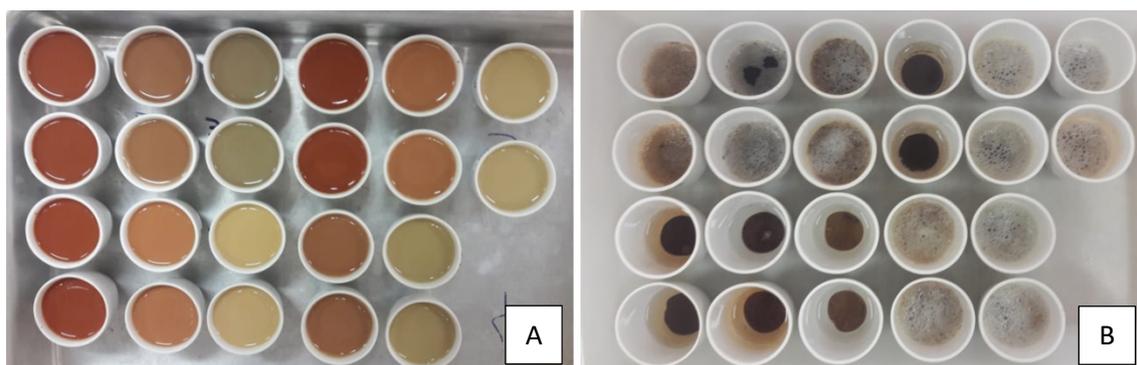


Figura 2: Cadinhos contendo a suspensão composto por hidróxido de sódio e fração argila (A); cadinhos contendo a fração areia após separação da fração silte e argila (B) antes da secagem em estufa a 103 °C.

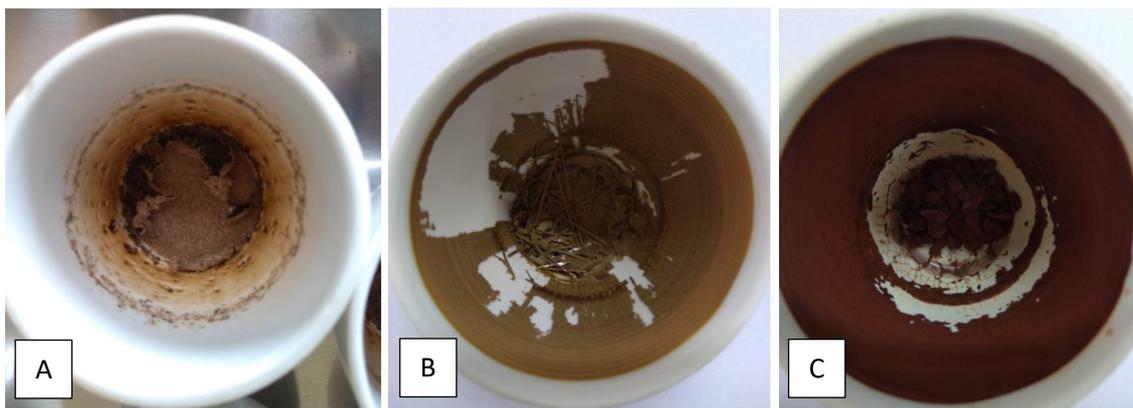


Figura 3: (A) fração areia após secagem em estufa 103°C; (B) fração argila contendo gibbsita no horizonte Bw do LAw; (C) fração argila com predomínio de hematita no horizonte Bw do LVwf.

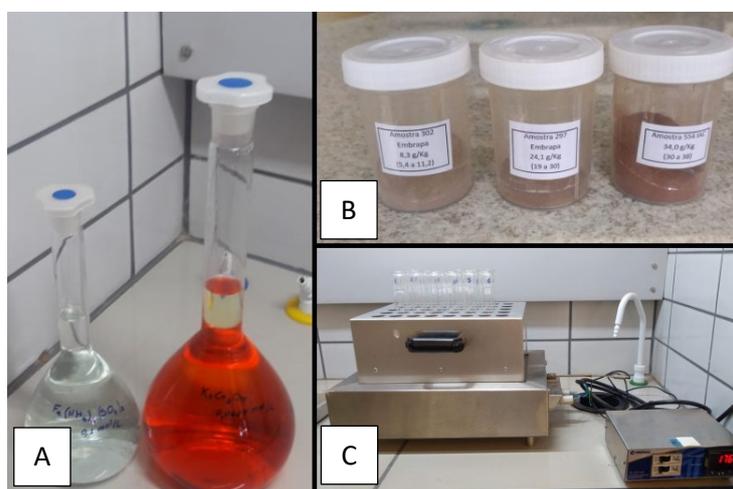


Figura 4: Materiais utilizados na análise de matéria orgânica. (A) solução de sulfato ferroso amoniacal $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ a $0,1999 \text{ mol L}^{-1}$ (translúcida) e bicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a $0,1666 \text{ mol L}^{-1}$ (avermelhada); (B) amostras controle para determinação da análise de matéria orgânica do solo, amostra 302 da EMBRAPA contendo $8,3 \text{ g kg}^{-1}$, amostra 297 da EMBRAPA contendo $24,1 \text{ g kg}^{-1}$ e amostra 554 do IAC contendo $34,0 \text{ g kg}^{-1}$ de matéria orgânica; (C) tubos de ensaios dispostos no bloco digestor pré-aquecido a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantidos por 30 min.

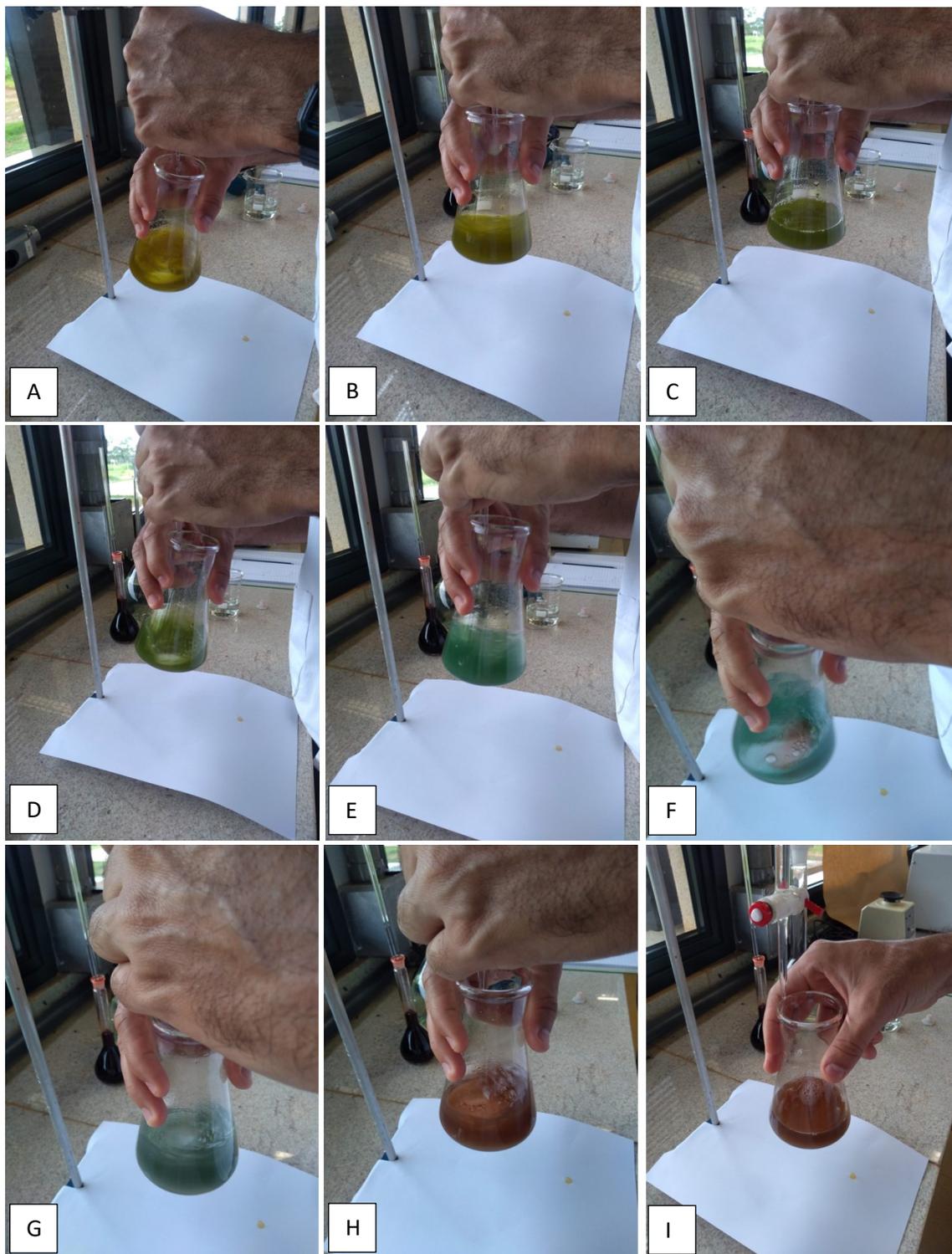


Figura 5: Sequência de imagens da titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal a $0,1999 \text{ mol L}^{-1}$ e utilizando $0,3 \text{ mL}$ de *o*-fenantrolina para análise de matéria orgânica dos solos. Quando se adiciona a solução indicadora, a amostra adquire uma coloração amarelada (A) e conforme se adiciona sulfato ferroso amoniacal fica esverdeada (B, C e D), azul (E e F), cinza (G) e, por fim, torna-se avermelhada (H e I). O ponto de viragem da titulação é nítido passando de cinza (G) para vermelho escuro (H e I), demandando atenção ao titular.