

CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO RELACIONADA A FORMAS DE FERRO E ALUMÍNIO EM SOLOS SUBTROPICAIS⁽¹⁾

Cesar Crispim Vilar⁽²⁾, Antonio Carlos Saraiva da Costa⁽³⁾, Allan Hoepers⁽²⁾ & Ivan Granemann de Souza Junior⁽²⁾

RESUMO

O P é um dos macronutrientes primários essenciais para a produção vegetal. Apesar de ser o menos absorvido pelas plantas, é o mais utilizado nas adubações nos solos das regiões tropicais e subtropicais úmidas. Isso ocorre porque o P tem grande interação com os óxidos de Fe e Al, abundantes nessas condições. O estudo dessas interações é importante para se conhecer melhor a relação entre os constituintes do solo e a adsorção de P. O objetivo deste trabalho foi avaliar como os componentes da fração argila antes e após a dissolução seletiva dos óxidos de Fe dos solos e alguns de seus atributos mineralógicos influenciam na capacidade máxima de adsorção de P (CMAP). Para isso, foram utilizadas 20 amostras da fração argila isolada do horizonte B de solos do Estado do Paraná, as quais foram caracterizadas em seus atributos químicos e mineralógicos. Nesses solos, a CMAP e a área superficial específica externa (ASE) foram determinadas na fração argila natural (CMAP, ASE) e desferrificada (CMAP_d, ASE_d). Os valores de CMAP não apresentaram tendência definida com a dissolução seletiva dos óxidos de Fe. Em 13 amostras, a CMAP_d foi maior do que a CMAP. Na fração argila natural, os teores de Fe_d variaram entre 25,89 e 108,79, e os de Al_d, entre 6,69 e 30,09 g kg⁻¹. As formas de Al livre (Al_d) e de baixo grau de cristalinidade (Al_o) apresentaram maiores coeficientes de correlação com a CMAP e com a CMAP_d (r = 0,66 e 0,70, respectivamente). Entre os atributos químicos analisados, o P remanescente (P_{rem}) pode ser utilizado na estimativa da CMAP.

Termos de indexação: óxidos de ferro, gibbsita, complexos de esfera interna.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em setembro de 2009 e aprovado em maio de 2010.

⁽²⁾ Pós-Graduando em Agronomia. Universidade Estadual de Maringá – UEM. Av. Colombo 5790, CEP 87020-900 Maringá (PR). E-mails: cesarcrispim@hotmail.com; ahoepers@hotmail.com; ivangsjunior@gmail.com

⁽³⁾ Professor do Departamento de Agronomia, UEM. E-mail: antoniocscosta@gmail.com

SUMMARY: MAXIMUM PHOSPHORUS ADSORPTION CAPACITY AS RELATED TO IRON AND ALUMINUM FORMS IN SUBTROPICAL SOILS

Phosphorus is among the macronutrients the least absorbed by plants. Nevertheless, the amount of P-containing fertilizers applied to humid tropical and subtropical soils is relatively high. The reason is the strong interaction between of P and Fe and Al oxides, which are abundant in these soils. The study of these interactions is fundamental to know more about the relations between phosphorus adsorption and soil constituents. The objective of this study was to evaluate how the minerals in the clay fraction, before and after selective dissolution of the iron oxides and of different soils and how some of their mineralogical properties affect the maximum phosphorus adsorption capacity (MPAC). For this purpose, chemical and mineralogical soil properties, were characterized in the clay fraction of the B-Horizons in 20 samples soil from the State of Paraná. In these soils the maximum phosphorus adsorption capacity (MPAC) and the external specific surface area (SSA) were determined in the clay fraction before (MPAC, SSA) and after (MPAC_d, SSA_d) selective dissolution of the free iron oxides. No definite tendency of MPAC was observed with the selective dissolution of the iron oxides. The MPAC values were higher than the MPAC_d in seven and lower in 13 samples. In the clay fraction, Fe_d levels ranged from 25.9 to 108.8 g kg⁻¹, and Al_d 6.7 to 30.1 g kg⁻¹. The Al free (Al_f) and poorly crystalline forms (Al_o) were best correlated with MPAC and MPAC_d (r = 0.66 and 0.70, respectively). Among the chemical properties analyzed, remaining phosphorus (P-rem) can be used to estimate MPAC.

Index terms: iron oxides, gibbsite, inner-sphere-complexes.

INTRODUÇÃO

Solos intemperizados são conhecidos pelo seu alto desenvolvimento pedogenético e por seu reduzido número de espécies minerais (Allen et al., 1989). De modo geral, alguns minerais encontrados em abundância nesses solos são: caulinita, gibbsita, hematita, goethita e maghemita (Costa et al., 1999). Trabalhos mostram que a adsorção de P – termo genérico para todo processo que resulta na retenção do elemento (Novais et al., 2007) – acontece de forma mais intensa nesses solos (Novais & Smyth, 1999). Outros estudos realizados com intuito de avaliar essa relação mostram que isso se deve à formação de complexos de superfície de esfera interna do ânion fosfato com os minerais desses solos (Sposito, 1989; Ranno et al., 2007).

Uma das características usadas para avaliar o grau de interação do P com os sólidos do solo é a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), a qual pode ser calculada, entre outras, pela isoterma de Langmuir (Olsen & Watanabe, 1957). Segundo Alvarez V. et al. (2000), outro atributo que pode medir a atividade sortiva dos solos é o P remanescente (P-rem), que também pode ser utilizado como estimador da CMAP.

A fração argila é a porção mais ativa para esse fenômeno devido à sua alta área superficial específica (Novais & Smyth, 1999; Valladares et al., 2003; Ranno et al., 2007). Isso ocorre em razão da maior densidade de sítios ácidos de Lewis (Novais & Smyth, 1999) na superfície dos colóides.

Na fração argila natural, os teores de Fe e Al extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Fe_d e Al_d, teor livre) e oxalato ácido de amônio a pH 3 no escuro (Fe_o e Al_o, teor pobremente cristalino) são alguns dos atributos mineralógicos que melhor se correlacionam com a CMAP (Hernández & Meurer, 1998). Com muita frequência, a correlação com os teores pobremente cristalinos tem sido maior do que com os teores livres (Hernández & Meurer, 1998). É comum a atribuição desse fato à elevada área superficial específica dos óxidos pobremente cristalinos (Sambatti et al., 2002). Contudo, em solos bem drenados, os teores desses minerais são geralmente muito reduzidos. Com isso, os teores livres de Fe e Al, nesses solos, apresentam maior correlação com a CMAP (Peña & Torrent, 1984; Torrent, 1987).

Os óxidos de Fe mais estudados quanto à adsorção de P são a goethita (Gt) e a hematita (Hm), pois são os mais abundantes em solos oxidícos (White & Dixon, 2002). No entanto, a presença de maghemita tem se mostrado comum em vários solos, principalmente naqueles derivados de rochas vulcânicas básicas, como o basalto (Costa et al., 1999).

A adsorção de P pela Gt foi estudada por diversos autores, que, de forma geral, têm encontrado elevação da CMAP com o aumento do seu teor. Por exemplo, Torrent et al. (1990) sugerem que a adsorção de P pela Gt é simples e ocorre principalmente na face do cristal com índice de Miller 110. Já para a Hm, alguns autores atribuem a adsorção de P às faces não basais do mineral (Barrón et al., 1988; Torrent et al., 1994).

Na maioria dos trabalhos publicados, a presença de Gt eleva mais a adsorção de P quando comparada a de Hm (Bigham et al., 1978; Karim & Adams, 1984; Fontes & Weed, 1996).

Por outro lado, a correlação dos teores de óxidos de Al com a adsorção de P pode ser maior (Leal & Velloso, 1973; Lopes & Cox, 1979; Barbieri et al., 2009; Pozza et al., 2009) ou equivalente (Eberhardt et al., 2008) à dos óxidos de Fe. Outro mineral importante nestes solos, a caulinita, pode apresentar baixa (Rolim Neto et al., 2004; Moreira et al., 2006) ou elevada (Goldberg & Sposito, 1985) participação na adsorção de P.

A adsorção de P é um processo complexo e ainda demanda maior estudo, razão pela qual é justificado o objetivo de correlacionar atributos mineralógicos da fração argila natural e desferrificada, do horizonte B de solos subtropicais pouco influenciados pela atividade antrópica, com a CMAP.

MATERIAL E MÉTODOS

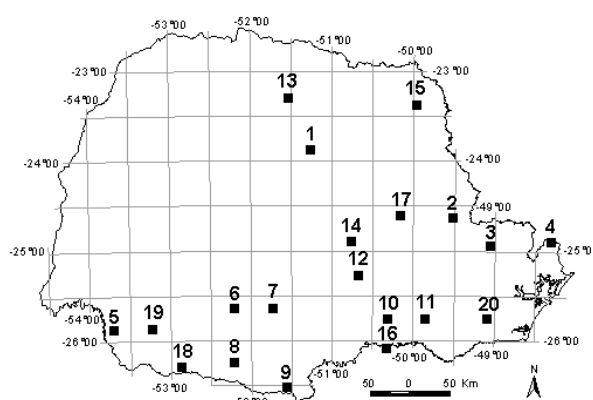
Amostras de solo

Foram utilizadas 20 amostras da fração argila isolada do horizonte B de solos do Estado do Paraná (Figura 1). Essas amostras pertencem a um projeto maior de caracterização geoquímica dos horizontes B do Estado, convênio entre a Minerais do Paraná – MINEROPAR, que concedeu as amostras, e a Universidade Estadual de Maringá – UEM, que realizou a sua caracterização química e mineralógica. As análises foram realizadas no Laboratório de Química e Mineralogia do Solo da UEM (LQMS). A terra fina seca ao ar (TFSA) foi obtida após secagem dos solos ao ar e peneiramento em peneira com malha de 2 mm. Para o fracionamento, amostras da TFSA foram submetidas à agitação mecânica durante 8 h na presença de NaOH 0,02 mol L⁻¹, como agente dispersante (Embrapa, 1997). A fração argila foi separada por sucessivos sifonamentos, respeitando o tempo de sedimentação das partículas, conforme a lei de Stokes.

Atributos químicos e mineralógicos

Na TFSA, foram determinados os atributos químicos: pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, teor de C orgânico, soma das bases (SB), capacidade de troca catiônica (CTC), saturação por bases (valor V %) e saturação por Al (valor m %), conforme métodos descritos pela Embrapa (1997).

Os teores de Fe e Al livres (Fe_d e Al_d) foram determinados na fração argila pelo método do ditonitocitrato-bicarbonato de sódio (DCB) descrito em Mehra & Jackson (1960). Os teores de Fe_o e Al_o da fração argila, associados aos materiais com baixo grau de cristalinidade, foram determinados após extração com oxalato ácido de amônio (OAA) (Camargo et al., 1986).



1	Mauá da Serra	11	Faxinal Castilho
2	Vila Branca	12	Rebouças
3	Tunas	13	Sabáudia
4	Serra do Aleixo	14	Imbitúva
5	Centro Novo	15	Joaquim Távora
6	Porto Santana	16	Rio Preto do Sul
7	Águas de Santa Clara	17	Castro
8	Estil	18	São Lourenço
9	Horizonte	19	Marmelândia
10	Palmira	20	São José dos Pinhais

Figura 1. Distribuição e identificação dos municípios onde foram coletadas as amostras no Estado do Paraná.

A determinação dos teores de Fe e Al nos extratos foi feita por espectrofotometria de absorção atômica, num equipamento GBC 932 AA, utilizando-se chama de acetileno para o Fe e de acetileno-óxido nítrico para o Al.

A fração argila foi submetida a dois tratamentos. O primeiro consistiu na concentração dos óxidos de Fe (argila NaOH 5 mol L⁻¹), que foi baseada na dissolução seletiva da caulinita, da gibbsita e dos minerais aluminossilicatados de baixo grau de cristalinidade (Norrish & Taylor, 1961). Para isso, as amostras foram aquecidas com solução de NaOH 5 mol L⁻¹ até fervura e mantidas assim por uma hora. O segundo procedimento consistiu em dissolver e retirar os óxidos de Fe livres, pelo método DCB.

O resíduo, na forma de pó, após concentração dos óxidos de Fe e extração com DCB (argila_d), foi submetido à análise de difração de raios X (DRX) num equipamento Shimadzu XRD 6000, equipado com cátodo de Cu, filtro de Ni e radiação K α , operando a 30 mA e 40 kV. A velocidade de varredura foi de 0,02 °2 θ por 0,6 s, numa amplitude de 10 a 70 °2 θ para os óxidos de Fe concentrados e de 5 a 30 °2 θ para a argila_d. As áreas relativas aos reflexos 001 da caulinita (001 Ct) e 002 da gibbsita (002 Gb) foram estimadas pelo programa Grams Galactic 3.0®.

Foram calculadas razões entre as formas de Fe e de Al (Fe_d/(Fe_d + Fe_o), Al_d/(Al_d + Al_o)), caulinita (Ct/(Ct + Gb)) e gibbsita (Gb/(Gb + Ct)), utilizando-se as áreas dos reflexos 001 da Ct e 002 da Gb, conforme descrito por Cunha et al. (2005), e correlacionadas com a CMAP e a CMAP_d.

A área superficial específica da fração argila natural (ASE) e da argila_d (ASE_d) foi determinada pelo método BET (Brunauer et al., 1938), num equipamento Quantachrome Quantasorb Surface Area Analyser, por meio de uma isoterma de adsorção do N₂.

Fósforo remanescente (P-rem)

O P remanescente foi determinado em amostras da fração argila natural, pesando-se cerca de 350 mg e colocando em contato com 10 mL de uma solução de KCl 0,01 mol L⁻¹ contendo 60 mg kg⁻¹ de P, na forma de KH₂PO₄, por 4 h (Alvarez V. et al., 2000). Em seguida, a solução foi centrifugada, sendo determinada a concentração do elemento na solução sobrenadante, pelo método colorimétrico (Embrapa, 1997).

Capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP e CMAP_d)

Na obtenção da capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) utilizaram-se, para cada amostra da fração argila, duas séries de sete tubos, onde foram adicionados cerca de 500 mg de amostra. Em cada série de tubos, adicionaram-se soluções de KCl 0,01 mol L⁻¹, pH 6, contendo 0, 5, 10, 20, 40, 80 e 120 mg L⁻¹ de P, na forma de KH₂PO₄, com uma relação argila:solução da ordem de 1:10. Posteriormente, o conjunto foi colocado em mesa agitadora a 160 oscilações/min, durante 4 h. Após 24 h de contato, material-solução, centrifugaram-se

os tubos por 10 min a 3.000 rpm. A concentração de P na solução sobrenadante foi determinada pelo método colorimétrico (Embrapa, 1997). Da mesma forma, determinou-se a capacidade máxima de adsorção de P na argila_d (CMAP_d). Nesse caso, utilizaram-se soluções contendo 0; 2,5; 5; 10; 20; 40; e 80 mg L⁻¹ de P nas soluções iniciais.

As quantidades de P adsorvidas foram determinadas por diferença entre as concentrações iniciais e as concentrações da solução de equilíbrio. As concentrações de equilíbrio (C_{eq}) e os respectivos valores de P adsorvidos, então, foram submetidos ao ajuste da isoterma de Langmuir (Olsen & Watanabe, 1957), que, após linearizada, foi usada para estimar o valor da CMAP e CMAP_d, a partir da declividade da reta, conforme descrito por Novais & Smyth (1999).

As correlações e regressões simples determinadas entre a adsorção de P (CMAP e CMAP_d) e os atributos do solo foram feitas utilizando-se a rotina *Proc corr* do programa estatístico SAS (SAS, 1999).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Atributos químicos e mineralógicos dos solos

Observa-se que os solos analisados apresentaram pH em CaCl₂ baixo (Quadro 1); somente três amostras mostraram pH acima de 4,5: as dos municípios

Quadro 1. Atributos químicos e mineralógicos da fração argila antes e após a dissolução seletiva dos óxidos de ferro

Amostra	Atributos químicos ⁽¹⁾						Atributos mineralógicos ⁽²⁾							
	pH	C	SB	CTC	V	m	Fe _a	Al _a	Fe _o	Al _o	ASE	ASE _d	Ct/(Ct+ Gb)	Gb/(Gb+ Ct)
		g dm ⁻³	cmolc dm ⁻³		%		g kg ⁻¹			m ² g ⁻¹				
1	4,5	2,80	0,18	3,60	5,00	40,00	69,20	6,73	3,92	3,49	54,18	45,08	0,83	0,17
2	3,9	6,74	0,25	10,70	2,34	90,97	31,98	13,04	3,30	4,37	52,54	46,16	0,98	0,02
3	4,0	6,10	0,14	13,20	1,06	97,03	52,71	22,24	7,12	4,27	67,25	50,39	0,80	0,20
4	4,4	6,76	0,26	5,22	4,98	58,73	108,79	25,46	2,83	4,09	71,44	n.d.	0,98	0,02
5	4,4	6,54	3,53	9,73	36,28	17,52	62,56	6,72	11,16	5,38	71,68	74,19	0,95	0,05
6	4,3	11,43	2,42	11,42	21,19	24,84	99,27	23,19	15,69	6,83	82,92	69,77	0,89	0,11
7	4,1	20,19	0,19	10,64	1,79	87,66	76,83	20,18	7,12	8,65	63,08	72,66	0,54	0,46
8	5,2	6,50	3,54	7,81	45,33	0,00	84,91	14,50	8,55	5,72	72,04	66,42	0,88	0,12
9	3,9	5,22	0,30	22,29	1,35	96,88	41,67	13,37	8,76	7,25	70,47	56,15	0,91	0,09
10	3,9	6,33	1,17	16,33	7,16	80,76	27,62	11,16	2,01	5,62	62,83	57,17	0,91	0,09
11	3,8	5,85	1,41	20,36	6,93	85,02	25,89	10,00	5,29	5,73	44,95	45,63	0,69	0,31
12	3,9	7,52	1,34	20,29	6,60	84,81	31,31	11,33	4,10	6,61	43,90	36,06	1,00	0,00
13	5,5	10,34	17,51	21,48	81,52	0,00	46,95	12,85	8,46	4,99	63,59	102,05	1,00	0,00
14	3,9	24,31	0,52	16,85	3,09	88,52	41,41	23,94	3,60	10,12	48,27	80,96	0,68	0,32
15	5,3	10,28	10,7	15,30	69,93	0,00	54,78	16,34	8,04	6,98	62,93	42,95	1,00	0,00
16	4,3	5,55	0,21	6,41	3,28	53,33	60,26	10,84	9,88	10,40	60,07	66,04	0,70	0,30
17	4,2	21,68	0,78	11,23	6,95	50,94	78,26	30,09	13,91	21,28	66,36	69,69	0,25	0,75
18	4,0	9,70	0,87	18,46	4,71	84,71	84,81	16,86	7,47	4,65	62,43	42,95	1,00	0,00
19	4,2	2,59	3,40	12,40	27,42	36,80	82,17	12,25	11,29	4,91	66,05	69,35	1,00	0,00
20	4,2	5,97	0,17	6,85	2,48	89,10	47,66	11,65	6,16	9,05	53,29	47,32	0,00	0,00

⁽¹⁾ Teor de carbono (C); soma de bases (SB); saturação por bases (V %); saturação por alumínio (m %) e capacidade de troca catiônica (CTC). ⁽²⁾ Teores de ferro e alumínio extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_a e Al_a) e oxalato ácido de amônio (Fe_o e Al_o), área superficial específica externa da fração argila natural (ASE) e desferrificada (ASE_d), razão entre áreas dos reflexos 001 da caulinita e 002 da gibbsita (Ct/(Ct+ Gb) e Gb/(Gb+ Ct)), não determinado (n.d.).

de Mauá da Serra, Sabáudia e Joaquim Távora, sendo o menor valor 3,8. Além disso, as amostras apresentaram, de modo geral, alta saturação por Al (m %) e baixa saturação por bases (V %). A capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos analisados variou entre 5,22, para a amostra de Serra do Aleixo, e 22,29 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$, para a amostra de Horizonte. Os atributos químicos evidenciaram característica de meio ácido para essas amostras.

Os atributos mineralógicos também apresentaram ampla variação (Quadro 1). O teor de Fe_d variou entre 25,89 e 108,79, para as amostras de Faxinal Castilho e Serra do Aleixo, respectivamente, e o de Fe_o , entre 2,01 e 15,69 g kg^{-1} , para as amostras de Palmira e Porto Santana, respectivamente.

O teor de Al nas diferentes formas variou entre 6,72 na amostra de Centro Novo e 30,09 na de Castro para Al_d , e entre 3,49 e 21,28 g kg^{-1} para o Al_o nas amostras de Mauá da Serra e Castro, respectivamente. Esses valores são muito semelhantes aos que foram encontrados por Costa et al. (1999) e Valladares et al. (2003), quando estudaram solos de região tropical provenientes de diferentes materiais de origem, e por Fontes & Weed (1996), para a fração argila de solos do Triângulo Mineiro.

A ASE variou entre 43,90 e 82,92, para as amostras de Rebouças e Porto Santana, respectivamente, e a ASE_d , entre 36,06 e 102,05 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, para Rebouças e Sabáudia, respectivamente; no entanto, os valores de ASE e ASE_d médios foram muito semelhantes: 62,01 e 60,05 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente (Quadro 1).

A redução do valor mínimo da ASE_d em relação a ASE, encontrada para a amostra de Joaquim Távora, e o aumento do valor máximo da ASE_d em relação a ASE para a amostra de Imbitúva podem ser explicados pela influência da matéria orgânica e dos óxidos de

Fe, que, quando presentes, promovem redução da ASE determinada pelo método BET (Souza Junior et al., 2007), devido ao recobrimento das partículas e à ação cimentante das partículas, respectivamente. Por exemplo, no solo de Imbitúva foi observado o maior aumento da área superficial após a desferrificação, sendo o maior teor de C determinado na mesma amostra (Quadro 1).

A razão $\text{Ct}/(\text{Ct} + \text{Gb})$ variou entre 0,00 e 1,00, com média de 0,81, e a razão $\text{Gb}/(\text{Gb} + \text{Ct})$, entre 0,00 e 0,75, com média de 0,15. Algumas amostras não apresentaram o reflexo 002 da gibbsita.

Capacidade máxima de adsorção de fósforo

A isoterma de adsorção de Langmuir ajustou, com altos coeficientes de correlação, tanto os resultados de adsorção de P da fração argila natural ($R^2 = 0,98$, média dos valores de R^2 de todas as isotermas) quanto da fração argila desferrificada ($R^2 = 0,99$, média dos R^2 de todas as isotermas), para os modelos logarítmico e linearizado.

A CMAP na fração argila apresentou ampla variação (518 a 2.192 mg kg^{-1}), bem como a CMAP_d , que variou entre 326 e 2.604 mg kg^{-1} (Figura 2). Os valores de CMAP encontrados para essas amostras foram maiores do que os anteriormente publicados para o horizonte subsuperficial de solos com argila de baixa atividade (Valladares et al., 2003). Esses autores observaram valores entre 455 e 1.667 mg kg^{-1} na TFSA. Fontes & Weed (1996) encontraram maiores valores de CMAP para a fração argila (2.137 a 5.110 mg kg^{-1}), possivelmente por terem trabalhado com solos de elevado teor de gibbsita e goethita. Os maiores valores mostram ainda a importância da fração argila na CMAP (Novais & Smyth, 1999; Valladares et al., 2003; Ranno et al., 2007).

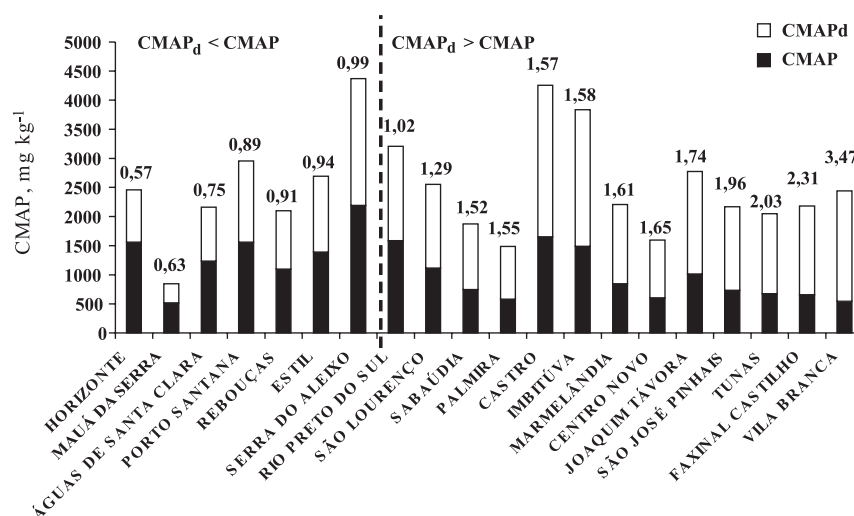


Figura 2. Relação entre a capacidade máxima de adsorção de fósforo da argila natural (CMAP) e a da desferrificada (CMAP_d), em ordem crescente, da esquerda para a direita.

A formação de complexos de superfície de esfera interna do ânion fosfato com os óxidos de Fe e Al ocorre nesses solos, já que os valores mais elevados de CMAP foram observados em solos com os maiores somatórios dos teores de Fe e Al (DCB e OAA) associados às maiores ASEs. Como exemplo, podem-se observar as amostras de Vila Branca, Serra do Aleixo e Castro (Quadro 1 e Figura 2).

Relações entre a CMAP e os atributos mineralógicos dos solos

Muitos trabalhos na literatura indicaram os óxidos de Fe como os principais participantes na elevada CMAP dos solos (Hernández & Meurer, 1998); todavia, os resultados do presente estudo revelam que a fração argila livre dos óxidos de Fe pode também contribuir de maneira significativa para a adsorção de P (Figura 2). O efeito de cimentação e de recobrimento que os óxidos de Fe e a matéria orgânica exercem sobre os demais componentes da fração argila dos solos pode impedir que eles manifestem sua atividade de superfície (Souza Junior et al., 2007) e do Al presente nas entrecamadas dos minerais de argila do tipo 2:1, que podem adsorver grande quantidade de P (Karathanasis & Shumaker, 2009). Ao retirarem esses componentes do solo, os minerais residuais expõem suas superfícies, que, de modo geral, também apresentam grande quantidade de hidroxilas. Desse modo, apresentam-se com livre acesso para a formação de complexos com íons, como o fosfato (Goldberg & Sposito, 1985).

A menor relação encontrada na razão $CMAP_d/CMAP$ foi para a amostra 9, do município de Horizonte. Nesse solo, a $CMAP_d$ apresentou valor equivalente a 57 % da CMAP. Já a fração argila da amostra 2, do município de Vila Branca, apresentou o maior valor dessa razão: a $CMAP_d$ foi 3,47 vezes maior que a CMAP (Figura 2). No conjunto de amostras estudadas, a razão $CMAP_d/CMAP$ foi menor que a unidade em sete casos. As amostras que apresentaram valores de $CMAP > CMAP_d$ sugerem a presença de óxidos de Fe com elevada CMAP (Hernández & Meurer, 1998). Entretanto, para as amostras que apresentaram $CMAP < CMAP_d$ evidencia-se o acúmulo de minerais, como a gibbsita, os minerais de argila 1:1 (Ct) e 2:1 com Al na entrecamada (vermiculita e, ou, esmectita), com grande afinidade pelos íons fosfato após a remoção dos óxidos de Fe. Esses minerais presentes na argila_d apresentam superfícies hidroxiladas associadas aos grupos funcionais superficiais aluminol ([Al-OH]) e silanol ([Si-OH]), os quais podem ter grande participação na adsorção de P (Novais & Smyth, 1999; Penn et al., 2005; Karathanasis & Shumaker, 2009). Esta interpretação é comprovada quando se analisam os difratogramas da fração argila concentrada em óxidos de Fe e da argila_d para as amostras de Horizonte ($CMAP_d < CMAP$), Serra do Aleixo ($CMAP_d \sim CMAP$) e Vila Branca ($CMAP_d > CMAP$) (Figura 3). Nessas três amostras observa-se a presença de Gt e Hm como principais óxidos de Fe da fração argila, porém o grau

de cristalinidade da Gt diminui na seguinte ordem: Serra do Aleixo > Horizonte > Vila Branca (Figura 3a). Nas amostras em estudo, os óxidos de Fe mais cristalinos apresentaram maior relação com a adsorção de P (Quadro 2), o que explica a grande CMAP do solo de Serra do Aleixo (2.193 mg kg^{-1}) e a $CMAP > CMAP_d$ do solo de Horizonte. Por outro lado, na fração argila desferrificada, os três solos apresentaram Ct, Gb e minerais de argila 2:1 como principais constituintes. O grau de cristalinidade da Ct decresceu na seguinte ordem: Serra do Aleixo > Horizonte > Vila Branca, e o da Gb: Vila Branca > Serra do Aleixo > Horizonte (Figura 3b). Para as amostras estudadas, os óxidos de Al mais cristalinos são os mais importantes para a adsorção de P, se comparados aos pobremente cristalinos (Quadro 2). Com isso, no caso da amostra de Horizonte ($CMAP_d < CMAP$), a Gt mais cristalina propiciou maior adsorção de P para a fração argila natural, ao passo que a cristalinidade da Ct associada a apenas traços de Gb definiu uma menor adsorção na argila_d (Figura 2). Quanto à amostra de Serra do Aleixo ($CMAP_d \sim CMAP$), a alta cristalinidade da Gt na fração argila natural e a alta cristalinidade da Ct e da Gb na argila_d resultaram em adsorção de P semelhante para as duas frações (Figura 2). Por

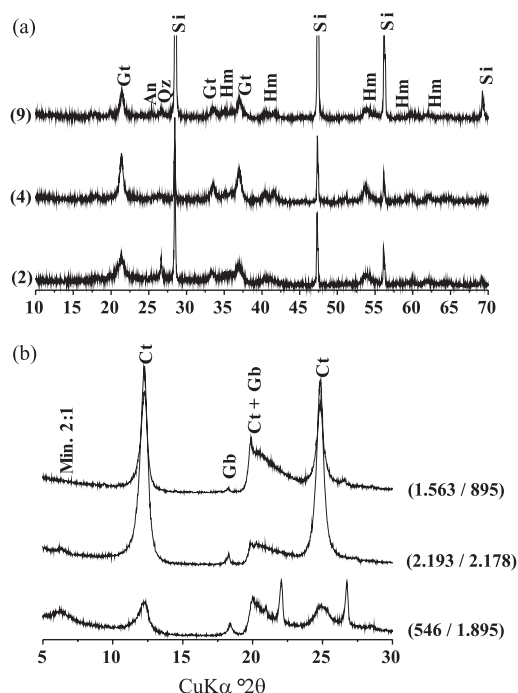


Figura 3. Difratogramas de raios X da fração argila concentrada em óxidos de ferro (a) e fração argila desferrificada (b) para as amostras dos municípios de Horizonte (9), Serra do Aleixo (4) e Vila Branca (2). Entre parênteses, à esquerda, capacidade máxima de adsorção de fósforo da fração argila natural e, à direita, capacidade máxima de adsorção de fósforo da fração argila desferrificada; Gt: goethita; Na: anatásio; Qz: quartzo; Si: silício; Hm: hemathita; Min. 2:1: minerais de argila 2:1; Gb: gibbsita; e Ct: caulinita.

Quadro 2. Relações entre atributos mineralógicos e capacidade máxima de adsorção de fósforo da fração argila (CMAP)

Atributos mineralógicos ⁽¹⁾	Argila total			Argila desferrificada		
	Equação	r ⁽²⁾	p ⁽³⁾	Equação	r	p
Todas as amostras						
Al _d	CMAP = 485,05x + 331,83	0,66	0,01	CMAP _d = 587,77x + 501,37	0,70	0,01
Al _o	CMAP = 508,13x + 733,72	0,42	0,07	CMAP _d = 772,23x + 878,55	0,55	0,01
Fe _d	CMAP = 109,91x + 425,91	0,57	0,01	-	0,16	0,49
Fe _o	-	0,25	0,29	-	0,25	0,29
Al _d /(Al _d +Al _o)	-	0,15	0,52	-	0,13	0,57
Fe _d /(Fe _d +Fe _o)	-	0,09	0,70	-	0,01	0,96
Ct/(Ct + Gb)	-	-0,07	0,78	-	-0,07	0,78
Gb/(Gb + Ct)	-	0,30	0,20	-	0,30	0,21
Amostras com CMAP > CMAP _d						
Al _d	CMAP = 628,32x + 335,46	0,83	0,02	CMAP _d = 70,457x - 8,7565	0,84	0,02
Al _o	-	0,08	0,87	-	-0,12	0,80
Fe _d	-	0,49	0,26	-	0,63	0,13
Fe _o	-	0,15	0,75	-	0,04	0,94
Al _d /(Al _d +Al _o)	CMAP = 4840,8x - 2085,5	0,77	0,04	CMAP _d = 6173,5x - 3254,7	0,88	0,01
Fe _d /(Fe _d +Fe _o)	-	0,44	0,32	-	0,23	0,62
Ct/(Ct + Gb)	-	0,32	0,49	-	0,32	0,49
Gb/(Gb + Ct)	-	-0,32	0,49	-	-0,32	0,49
Amostras com CMAP < CMAP _d						
Al _d	CMAP = 371,57x + 376,23	0,61	0,03	CMAP _d = 576x + 690,89	0,77	0,01
Al _o	CMAP = 653,39x + 450,91	0,76	0,01	CMAP _d = 780,7x + 981,2	0,74	0,01
Fe _d	-	0,46	0,11	-	0,15	0,64
Fe _o	-	0,41	0,16	-	0,15	0,62
Al _d /(Al _d +Al _o)	-	-0,27	0,38	-	-0,06	0,84
Fe _d /(Fe _d +Fe _o)	-	-0,05	0,87	-	0,00	0,99
Ct/(Ct + Gb)	-	-0,33	0,27	-	-0,41	0,16
Gb/(Gb + Ct)	CMAP = 1212,7x + 752,6	0,67	0,01	CMAP _d = 1560,4x + 1324,3	0,70	0,01

⁽¹⁾ Teores de ferro e alumínio extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_d e Al_d) e oxalato ácido de amônio (Fe_o e Al_o); área superficial específica externa da fração argila natural (ASE) e desferrificada (ASE_d); razão entre áreas dos reflexos 001 da caulinita e 002 da gibbsita (Ct/(Ct + Gb) e Gb/(Gb + Ct)). ⁽²⁾ Coeficiente de correlação de Pearson. ⁽³⁾ Probabilidade mínima para ser significativo; (-) não significativo a 5 %.

último, para a amostra de Vila Branca (CMAP_d > CMAP), a menor cristalinidade da Gt na fração argila natural, a maior cristalinidade da Gb e a presença de Ct e Al na estrutura dos minerais de argila 2:1 na argila_d devem ter sido determinantes para a maior CMAP_d. Outros autores já encontraram elevada adsorção de P para óxidos de Fe mais cristalinos (Peña & Torrent, 1984; Torrent, 1987), gibbsita (Leal & Velloso, 1973; Lopes & Cox, 1979; Eberhardt et al., 2008; Barbieri et al., 2009; Pozza et al., 2009), caulinita (Goldberg & Sposito, 1985) e minerais de argila 2:1 com hidróxi-Al nas entrecamadas (Penn et al., 2005; Karathanasis & Shumaker, 2009).

Corroborando as afirmativas anteriores, observa-se que as formas livres de Fe e Al (Fe_d e Al_d) e suas razões foram as que melhor correlacionaram com a CMAP (Quadro 2), contrapondo os resultados obtidos por Fox & Searle (1978) para TFSA e Fontes & Weed (1996) para a fração argila, com relação à ordem de importância. Os resultados obtidos por esses autores indicaram que as formas pobremente cristalinas de

Fe e Al influenciam mais na CMAP que as formas livres. A grande diversidade dos materiais de origem, assim como os baixos teores de Fe_o e Al_o parece influenciar na relação entre essas formas e a CMAP; resultados semelhantes foram observados por Valladares et al. (2003).

Para as amostras que apresentaram a relação CMAP > CMAP_d, encontrou-se correlação positiva para Al_d, Al_d/(Al_d + Al_o), significativas a 5 % (Quadro 2). Nas amostras que apresentaram CMAP < CMAP_d, a correlação é positiva e significativa (p < 0,05) para: Al_d, Al_o e relação Gb/(Gb + Ct). Em todas as amostras analisadas observou-se que o Al_d tem grande participação na CMAP. A grande diferença entre os dois grupos é que, naqueles que apresentam relação CMAP > CMAP_d, os argilominerais apresentam maior grau de cristalinidade, influenciando significativamente na CMAP. No primeiro grupo, a correlação da CMAP com as razões que têm o Al_d foi positiva. No caso das amostras que apresentam a relação CMAP < CMAP_d, onde existe correlação positiva para a relação de áreas de gibbsita

(Gb/(Gb + Ct)) e a CMAP, as formas de Al pobremente cristalinas apresentaram elevada correlação com a adsorção de P (Quadro 2). Já a caulinita não apresentou correlação significativa a 5 %, concordando com os dados obtidos por Eberhardt et al. (2008).

Para a CMAP_d, as formas livres e pobremente cristalinas de Al contribuem significativamente ($r = 0,70$ e $0,50$, $p < 0,05$ para o Al_d e Al_o, respectivamente). Os resultados sugerem a necessidade de mais estudos quanto à influência dos diferentes minerais com elevado teor de Al na adsorção de P.

Quando se estudam separadamente os dois conjuntos de amostra (CMAP > CMAP_d e CMAP < CMAP_d), nota-se que, para a CMAP_d, os resultados são muito semelhantes àqueles da CMAP, variando apenas os níveis de significância e os coeficientes de correlação de Pearson (Quadro 2). Os resultados mostram a necessidade de se avaliar separadamente a CMAP de amostras com mineralogia contrastante.

O P-rem na fração argila variou entre 1,29 e 31,60 mg L⁻¹ e apresentou elevada e significativa e correlação negativa ($r = -0,86$, $R^2 = 0,74$, $p < 0,01$) com a CMAP (Figura 4a). Para cada aumento de 1 mg L⁻¹ de P-rem, observa-se decréscimo de 54,11 mg kg⁻¹ na CMAP. A quantidade de P adsorvida, estimada pelo P-rem, mostrou estreita relação de dependência com a CMAP ($r = 0,70$, $R^2 = 0,49$, $p < 0,05$) (Figura 4b), confirmando mais uma vez a utilidade dessa propriedade no conhecimento da reação solo-fosfato (Alvarez V. et al., 2000).

Entre a ASE e a CMAP observou-se baixo e não significativo coeficiente de correlação ($r = 0,39$, $p > 0,05$), mostrando que o método de determinação da ASE quantifica superfícies externas da amostra que não são responsáveis pela adsorção de P, ou seja, possivelmente não têm relação com a capacidade de adsorção de fosfato, diferentemente do observado para a capacidade de troca de cátions por Souza Junior et al. (2007). Assim como a ASE, a correlação entre CMAP_d e ASE_d não foi significativa ($r = 0,14$, $p > 0,05$), corroborando a sua ineficiência em avaliar a atividade

adsortiva de P (Rolim Neto et al., 2004). Entretanto, maiores correlações poderiam ser obtidas quando se utiliza a área superficial estimada por DRX (Fontes & Weed, 1996) ou a total, utilizando moléculas orgânicas polares (Costa et al., 2004).

CONCLUSÕES

1. A capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) de solos subtropicais apresentou valores sem uma tendência definida quando avaliada na fração argila natural e após remoção seletiva dos óxidos de Fe.
2. A CMAP da fração argila natural mostrou relação de dependência com as formas cristalinas de Fe e Al e não se correlacionou com as formas de Fe e Al de baixo grau de cristalinidade.
3. As formas de Al extraídas apresentaram maior correlação com a capacidade máxima de adsorção de P da fração argila natural e desferrificada, quando comparadas com as formas de Fe.
4. O P-rem apresentou correlação significativa ($p < 0,01$) com a capacidade máxima de adsorção de P da fração argila desses solos.
5. A área superficial específica externa da fração argila natural e a da fração argila desferrificada não mostraram correlação significativa ($p > 0,05$) com a adsorção de P para essas frações.

LITERATURA CITADA

- ALLEN, B.L. & HAJEK, B.F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.199-278.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. B. Inf. Soc. Bras. Ci. Solo, 25:27-32, 2000.

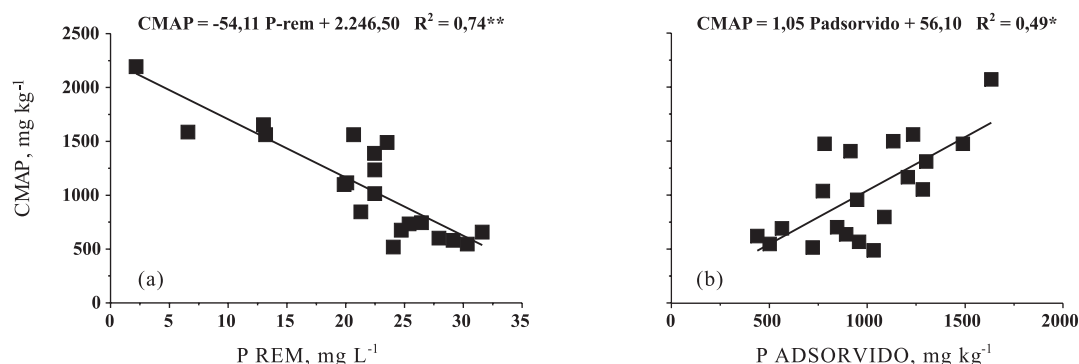


Figura 4. Relação entre a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP), o P-remanescente (P rem) (a) e a quantidade de fósforo adsorvida estimada pelo método do fósforo remanescente (Padsorvido) (b). R²: coeficiente de determinação; * e **: significativo a 5 e 1 %, respectivamente.

- BARRÓN, V.; HERRUZO, M. & TORRENT, J. Phosphate adsorption by aluminous hematites of different shapes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:647-651, 1988.
- BARBIERI, D.M.; MARQUES JÚNIOR, J.; ALLEONI, L.R.F.; GARBUIO, F.J. & CAMARGO, O.A. Hillslope curvature, clay mineralogy, and phosphorus adsorption in an Alfisol cultivated with sugarcane. *Sci. Agric.*, 66:819-826, 2009.
- BIGHAM, J.M.; GOLDEN, D.C.; BUOL, S.W.; WEED, S.B. & BOWEN, L.H. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: II. Influence on color, surface area, and phosphate retention. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:825-830, 1978.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P.H. & TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60:309-319, 1938.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)
- COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M.; RHOTON, F.E. & TRAINA, S.J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. *Clays Clay Miner.*, 47:466-473, 1999.
- COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M.; TORMENA, C.A. & PINTRO, J.C. Clay mineralogy and cation exchange capacity of Brazilian soils from water contents determined by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 413:73-79, 2004.
- CUNHA, P.; JÚNIOR, J.M.; CURTI, N.; PEREIRA, G.T. & LEPSCH, I.F. Superfícies geomórficas e atributos de Latossolos em uma sequência arenítico-basáltica da região de Jaboticabal (SP). *R. Bras. Ci. Solo*, 28:81-90, 2005.
- EBERHARDT, D.N.; VENDRAME, P.R.S.; BECQUER, T. & GUIMARÃES, M.F. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em Latossolos sob pastagens no cerrado. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:1009-1016, 2008.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análises de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: Relationships with specific surface area and mineralogy. *Geoderma*, 72:37-51, 1996.
- FOX, R.L. & SEARLE, P.G.E. Phosphate adsorption by soils of the tropics. In: DROSDOFF, M., ed. Diversity of soils in the tropics. Madison, American Society of Agronomy, 1978. p.97-119.
- GOLDBERG, S. & SPOSITO, G. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: A review. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 16:801-821, 1985.
- HERNÁNDEZ, J. & MEURER, E.J. Adsorção de fósforo e sua relação com formas de ferro em dez solos do Uruguai. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:223-230, 1998.
- KARATHANASIS, A.D. & SHUMAKER, P.D. Organic and inorganic phosphate interactions with soil hydroxi-interlayered minerals. *Soil Landscape Ecol.*, 9:501-510, 2009.
- KARIM, M.I. & ADAMS, W.A. Relationships between sesquioxides, kaolinite, and phosphate sorption in a catena of Oxisols in Malawi. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:406-409, 1984.
- LEAL, J.R. & VELLOSO, A.C.X. Dessorção do fosfato adsorvido em Latossolos sob vegetação de cerrado. II. Reversibilidade da isoterma de adsorção de fosfato em relação ao pH da solução em equilíbrio. *Pesq. Agropec. Bras.*, 8:89-92, 1973.
- LOPES, A.S. & COX, F.R. Relação de características físicas, químicas e mineralógicas com fixação de fósforo em solos sob cerrados. *R. Bras. Ci. Solo*, 3:82-88, 1979.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soil and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, 5:317-327, 1960.
- MOREIRA, L.F.L.M.; MOTA, F.O.B.; CLEMENTE, C.A.; AZEVEDO, B.M. & BOMFIM, G.V. Adsorção de fósforo em solos do Estado do Ceará. *R. Ci. Agron.*, 37:7-12, 2006.
- NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:294-306, 1961.
- NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L. Fertilidade do solo. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2007. 1017p.
- OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21:144-149, 1957.
- PEÑA, F. & TORRENT, J. Relationships between phosphate sorption and iron oxides in Alfisols from a river terrace sequence of Mediterranean Spain. *Geoderma*, 33:283-296, 1984.
- PENN C.J.; MULLINS, G.L. & ZELAZNY, L.W. Mineralogy in relation to phosphorus sorption and dissolved phosphorus losses in runoff. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 69:1532-1540, 2005.
- POZZA, A.A.A.; CURTI, N.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; COSTA E.T.S. & ZULIANI, D.Q. Adsorção e desorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. *Química Nova*, 32:99-105, 2009.
- RANNO, S.K.; SILVA, L.S.; GATIBONI, L.C. & RHODEN, A.C. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do Estado do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:21-28, 2007.
- ROLIM NETO, F.C.; SCHAEFER, C.E.G.R. & COSTA, L.M. Phosphorus adsorption, specific surface, and mineralogical attributes of soils developed from volcanic rocks from the Upper Paranaíba, MG (Brazil). *R. Bras. Ci. Solo*, 28:953-964, 2004.
- SAMBATTI, J.A.; COSTA, A.C.S.; MUNIZ, A.S.; SENGIK, E.; SOUZA JUNIOR, I.G. & BIGHAM, J.M. Relações entre a substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:117-124, 2002.

- SAS Institute. SAS/STAT Procedure guide for personal computers. 5.ed. Cary, 1999.
- SOUZA JUNIOR, I.G.; COSTA, A.C.S.; SABBATTI, J.A.; PETERNELE, W.S.; TORMENA, C.A.; MONTES, C.R. & CLEMENTE, C.A. Contribuição dos constituintes da fração argila de solos subtropicais à área superficial específica e à capacidade de troca catiônica. R. Bras. Ci. Solo, 31:1355-1365, 2007.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1989. 277p.
- TORRENT, J. Rapid and slow phosphate sorption by mediterranean soils: Effect of iron oxides. Soil Sci. Soc. Am. J., 51:78-82, 1987.
- TORRENT, J.; BARRON, V. & SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. Soil Sci. Soc. Am. J., 54:1007-1012, 1990.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. & BARRON, V. Phosphate sorption by natural hematites. Europ. J. Soil Sci., 45:45-51, 1994.
- VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G. & ANJOS, L.H.C. Phosphate sorption in low activity clay soils. Bragantia, 62:111-118, 2003.
- WHITE, G.N. & DIXON, J.B. Kaolin-Serpentine minerals. In: AMONETTE, J.E.; BLEAM, W.F.; SCHULZE, D.G. & DIXON, J.B., eds. Soil mineralogy with environmental applications. Madison, Soil Science Society of America, 2002. p.389-414.