

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**DINÂMICA DE MINERAIS PEDOGÊNICOS E ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM
SOLOS SOB DISTINTOS USOS E MANEJOS**

Jessé Rodrigo Fink

(Dissertação)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

DINÂMICA DE MINERAIS PEDOGÊNICOS E ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM
SOLOS SOB DISTINTOS USOS E MANEJOS

Jessé Rodrigo Fink
Engenheiro Agrônomo (UFSM)

Dissertação apresentada como um dos requisitos
à obtenção do Grau de Mestre em Ciência do Solo

Porto Alegre, RS
Fevereiro de 2012

CIP - Catalogação na Publicação

FINK, JESSÉ RODRIGO
DINÂMICA DE MINERAIS PEDOGÊNICOS E ADSORÇÃO DE
FÓSFORO EM SOLOS SOB DISTINTOS USOS E MANEJOS / JESSÉ
RODRIGO FINK. -- 2012.
57 f.

Orientador: ALBERTO VASCONCELLOS INDA JUNIOR.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Programa
de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Porto Alegre, BR-
RS, 2012.

1. minerais 2:1HE. 2. estabilidade de minerais
pedogênicos. 3. adsorção de P. 4. sistemas de manejo
do solo. 5. óxidos de Fe . I. JUNIOR, ALBERTO
VASCONCELLOS INDA, orient. II. Título.

JESSÉ RODRIGO FINK
Engenheiro Agrônomo - Universidade Federal de Santa Maria

DISSERTAÇÃO

Submetida como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de

MESTRE EM CIÊNCIA DO SOLO

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo

Faculdade de Agronomia

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovado em: 22.02.2012
Pela Banca Examinadora



ALBERTO V. INDA JUNIOR
Orientador - PPG Ciência do Solo

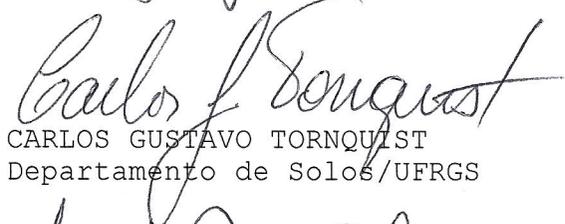
Homologado em: 28.06.2012
Por



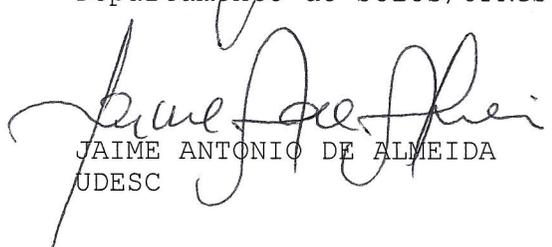
ALBERTO V. INDA JUNIOR
Coordenador do
Programa de Pós-Graduação em
Ciência do Solo



CARLOS ALBERTO BISSANI
Departamento de Solos/UFRGS



CARLOS GUSTAVO TORNQUIST
Departamento de Solos/UFRGS



JAIMÉ ANTONIO DE ALMEIDA
UDESC



PEDRO ALBERTO SELBACH
Diretor da Faculdade
de Agronomia

*Dedico aos meus pais, José Fink e Izolda Degasperi Fink, por todo amor,
carinho e orientação de vida... ao meu irmão, Jefferson Antônio, pela amizade
e pelo afeto sempre presente.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão da bolsa de estudo.

Ao professor Dr. Alberto Vasconcellos Inda Junior pela orientação, confiança, amizade e disponibilidade para prestar todo auxílio necessário durante o desenvolvimento das atividades.

Aos professores do Departamento de Solos, em especial o professor Cimélio Bayer, Paulo César do Nascimento, Carlos Alberto Bissani, Carlos Gustavo Tornquist e Elvio Giasson, por todo o conhecimento e experiência transmitidos tanto em sala de aula como nos demais momentos de orientação.

Agradeço a minha família, pelo amor, apoio e dedicação incondicional.

Aos Laboratoristas Luís Antonio e Adão Luís, pela disponibilidade em ajudar.

Ao secretário do PPGCS Jader pela presteza e excelente trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica, Jessica Oliveira e Matheus Corrêa por toda ajuda, dedicação e amizade.

A todos os colegas do PPGCS pelos bons momentos de descontração vividos, amizade, ajudas prestadas e conversas construtivas. Em especial, agradeço aos colegas Tiago Broetto e Victor Hugo da Silveira.

À minha namorada, Jovana Bavaresco, pelo carinho e companheirismo em todos os momentos.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para completar mais uma etapa de minha vida.

Muito Obrigado.

DINÂMICA DE MINERAIS PEDOGENÊNICOS E ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS SOB DISTINTOS USOS E MANEJOS¹

Autor: Eng. Agr. Jessé Rodrigo Fink

Orientador: Prof. Dr. Alberto Vasconcellos Inda Junior

RESUMO

As condições de uso e manejo do solo influenciam as características químicas do solo, da solução do solo, a interação entre minerais e elementos químicos e a mineralogia da fração argila. O primeiro estudo avaliou o impacto de diferentes condições de uso (campo nativo, lavoura e pastagem) e manejo do solo (lavoura com e sem aplicação de cama de aviário) em minerais 2:1 com hidróxi-Al nas entrecamadas. Em um Argissolo Vermelho avaliou-se características químicas do solo e da solução do solo e, na fração argila, foram realizadas análises de difratometria de raios X com tratamentos para expansão e contração de minerais 2:1. As características químicas do solo e da solução do solo foram afetadas pelas condições de uso e manejo em relação ao campo nativo. A difratometria de raios X mostrou alterações na presença e na intensidade dos picos de minerais nas condições de uso e manejo do solo com influência antrópica. Porém, nem todas as tendências foram confirmadas pelos diagramas de estabilidade de minerais. O segundo estudo, realizado em experimentos de longa duração, teve como objetivos quantificar a capacidade máxima de adsorção de fósforo e as variáveis mineralógicas influentes em três Latossolos e dois Argissolos, bem como avaliar o efeito do plantio direto em mitigar esse potencial de adsorção em comparação a solos em preparo convencional. A capacidade máxima de adsorção de fósforo variou de 297 a 4961 mg kg⁻¹ e foi proporcional ao teor de Fe relativo aos óxidos de Fe pedogênicos, às concentrações de goethita e ferrihidrita, à proporção de gibbsita em relação a caulinita, e à área superficial específica. Nos solos em plantio direto verificou-se pequeno aumento no teor de carbono na camada superficial, o que não refletiu na redução da adsorção de fósforo nos solos sob este sistema de manejo.

¹ Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (57p.) Fevereiro, 2012. Trabalho realizado com apoio financeiro do CNPq.

PEDOGENICS MINERALS DYNAMIC AND PHOSPHORUS ADSORPTION UNDER DIFERENTS SOIL USES AND MANENGEMENT²

Author: Eng. Agr. Jessé Rodrigo Fink

Adviser: Prof. Dr. Alberto Vasconcellos Inda Junior

ABSTRACT

The conditions of use and soil management influence on soil chemical properties, soil solution, the interaction between minerals and chemical elements and clay mineralogy. The first study evaluated the impact of different conditions of use (pasture, crop and pasture) and soil management (tillage with and without application of manure) on the mineralogy of 2:1 minerals with hydroxy-Al in the interlayer. In soil samples of a Red-evaluated the chemical characteristics of soil and soil solution and in the clay soil were analyzed with X-ray diffraction with treatments for expansion and contraction of 2:1 minerals. The chemical characteristics of soil and soil solution were affected by the conditions of use and management in relation to pasture. The X-ray diffraction showed changes in the presence and intensity of the peaks of minerals under the conditions of use and management of soil with human influence. However, not all trends were confirmed by mineral stability diagrams. The second study, involving long-term experiments, aimed to quantify the maximum adsorption capacity of phosphorus and mineralogical variables influential in three two Oxisols and Ultisols, and to evaluate the effect of tillage to mitigate this potential adsorption compared the soils under conventional tillage. The maximum adsorption capacity of phosphorus ranged from 297 to 4961 mg kg⁻¹ and was directly related to the Fe content on the pedogenic Fe oxides, the concentrations of goethite and ferrihidrita, the proportion of gibbsite relative to kaolinite, and the area specific surface. In soils in no-till there was a slight increase of carbon content in the surface layer, which is not reflected in the reduction of P sorption in soils under this management system.

² M.Sc. Dissertation in Soil Science – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (57p.) February, 2012. Work performed with financial support from CNPq.

SUMÁRIO

1	Introdução Geral	1
2	Capítulo I – Avaliação da dinâmica de minerais pedogênicos em Argissolo Vermelho sob usos e manejos distintos.....	3
2.1	Resumo	3
2.2	Introdução.....	4
2.3	Material e métodos	6
2.4	Resultados e discussão	9
2.4.1	Caracterização do complexo sortivo do solo	9
2.4.2	Mineralogia do solo	11
2.4.3	Composição da solução do solo.....	20
2.4.4	Diagramas de estabilidade	24
2.5	Conclusões	26
2.6	Referências Bibliográficas	26
3	Capítulo II - Mineralogia e adsorção de fósforo em solos das regiões Sul e Centro-Oeste sob preparo convencional e plantio direto	30
3.1	Resumo	30
3.2	Introdução.....	30
3.3	Material e métodos	32
3.3.1	Descrição dos locais e coleta das amostras dos solos.....	32
3.3.2	Análises físicas.....	34
3.3.3	Difratometria de raios X.....	35
3.3.4	Análises químicas.....	35
3.3.5	Análise dos dados	37
3.4	Resultados e discussão	37
3.4.1	Caracterização dos solos	37
3.4.2	Composição mineralógica e adsorção de fósforo nos solos.....	40
3.4.3	Efeito do sistema de manejo na adsorção de fósforo.....	48
3.5	Conclusões	48
3.6	Referências Bibliográficas	49

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 1. Características químicas do complexo sortivo do solo sob usos e manejos distintos em duas profundidades.....	10
Tabela 2. Coeficientes de correlação de Pearson (r) e nível de probabilidade entre C orgânico, características químicas, ASE e teores de Fe do solo.	11
Tabela 3. Valores de ASE, teor de argila e teores de ferro e de alumínio das extrações seletivas do solo sob usos e manejos distintos em duas profundidades	13
Tabela 4. Características químicas da solução do solo sob usos e manejos distintos em duas profundidades	21
Tabela 5. Formas e atividade do Al e formas do COD na solução do solo sob usos e manejos distintos em duas profundidades, determinadas pelo Minteq 3.0	23
Tabela 6. Classe do solo, localização, geologia, tempo do experimento e sistema de sucessão/rotação de culturas dos solos	33
Tabela 7. Teor de argila e características do complexo sortivo dos solos da profundidade 0 – 0,20 m	38
Tabela 8. Teores de Fe dos óxidos de Fe pedogênicos, concentração dos tipos específicos de óxidos de Fe, atributos mineralógicos e área superficial específica dos solos.....	41
Tabela 9. Substituição isomórfica de Fe por Al (SI) e fórmula química dos óxidos de Fe identificados nos solos	44
Tabela 10. Coeficientes de correlação de Pearson ⁽¹⁾ e probabilidade de significância ⁽²⁾ dos parâmetros que interferem na CMAP	47

RELAÇÃO DE FIGURAS

Figura 1. Difrátogramas de raios X da fração óxido de Fe concentrado do Argissolo estudado. Ct- caulinita, Qz- quartzo, Gb- gibbsita, Gt- goethita, Hm- hematita, Mh- maghemita, An- anatásio 14

Figura 2. Difrátogramas de raios X da fração argila desferrificada orientada do solo sob campo nativo (CN) após os tratamentos para expansão e contração dos argilominerais 2:1. Kt: caulinita; Qz: quartzo; An: anatásio. (K - °C: amostras saturadas com K e aquecidas a diferentes temperaturas; Mg - 25 °C: amostras saturadas com Mg e mantidas a temperatura de 25 °C; Mg + Gl: amostras saturadas com Mg e solvatadas com glicerol) 16

Figura 3. Difrátogramas de raios X da fração argila desferrificada orientada do solo sob lavoura sem adição de cama de aviário (PDSC) após os tratamentos para expansão e contração dos argilominerais 2:1. Kt: caulinita; Qz: quartzo; An: anatásio. (K - °C: amostras saturadas com K e aquecidas a diferentes temperaturas; Mg - 25 °C: amostras saturadas com Mg e mantidas a temperatura de 25 °C; Mg + Gl: amostras saturadas com Mg e solvatadas com glicerol) 17

Figura 4. Difrátogramas de raios X da fração argila desferrificada orientada do solo sob lavoura com adição de cama de aviário (PDCC) após os tratamentos para expansão e contração dos argilominerais 2:1. Kt: caulinita; Qz: quartzo. (K - °C: amostras saturadas com K e aquecidas a diferentes temperaturas; Mg - 25 °C: amostras saturadas com Mg e mantidas a temperatura de 25 °C; Mg + Gl: amostras saturadas com Mg e solvatadas com glicerol) 18

Figura 5. Difrátogramas de raios X da fração argila desferrificada orientada do solo da área de deposição de esterco e urina bovina (PT) após os tratamentos para expansão e contração dos argilominerais 2:1. Kt: caulinita; Qz: quartzo. (K - °C: amostras saturadas com K e aquecidas a diferentes temperaturas; Mg - 25 °C: amostras saturadas com Mg e mantidas a temperatura de 25 °C; Mg + Gl: amostras saturadas com Mg e solvatadas com glicerol) 19

Figura 6. Diagrama de estabilidade de minerais (EHE= esmectita e VHE= vermiculita com camadas ocupada por hidróxi-Al, -P- parcialmente ou -E- extensivamente) e representação da composição do solo em relação às linhas de estabilidade. CN: campo nativo; PDSC: lavoura sob sistema de plantio direto sem aplicação de cama de aviário; PDCC: lavoura sob sistema de plantio direto

sem aplicação de cama de aviário; PT: área de deposição de esterco e urina dos animais da pastagem natural.	25
Figura 7. Médias climatológicas de precipitação (a) e temperatura (b) e localização dos solos estudados.....	34
Figura 8. Teor de carbono orgânico total nas duas camadas de cada solo nos dois sistemas de manejo (Letras minúsculas referem-se à comparação de profundidades dentro de cada sistema de manejo; Letras MAIÚSCULAS referem-se à comparação da profundidade 0 – 0,10m entre sistemas de manejo).....	39
Figura 9. Difratogramas de raios X da fração argila total dos solos avaliados, obtidos em amostra não orientadas. Ct- caulinita. Qz- quartzo. Gb- gibbsita. Gt- goethita. Hm- hematita. Mh- maghemita	42
Figura 10. Difratogramas de raios X da fração óxidos de ferro concentrado dos solos avaliados, obtidos em amostras não orientadas. Qz- quartzo. Gt- goethita. Hm- hematita. Mh- maghemita. An- anatásio	43
Figura 11. Capacidade máxima de adsorção de fósforo – CMAP - nas duas camadas de cada solo nos dois sistemas de manejo (Letras minúsculas referem-se à comparação de profundidades dentro de cada sistema de manejo; letras MAIÚSCULAS referem-se à comparação da profundidade 0 – 0,10m entre sistemas de manejo).....	46

RELAÇÃO DE APÊNDICES

Apêndice 1. Testes de capacidade máxima de adsorção de P em diferentes tempos de agitação para Argissolos e Latossolos (eixo das abscissas: [P] na solução de equilíbrio no volume de 30 ml; eixo das ordenadas: adsorção de P no solo mg kg^{-1}).	54
Apêndice 2. Curvas de adsorção de P ajustadas pelo modelo de Langmuir para todos os solos, sistemas de manejo e profundidades avaliadas.	55

1 Introdução Geral

O solo, conforme postulado por Jenny em 1941, é o produto da atuação, ao longo do tempo, do clima e dos organismos sobre um material de origem, condicionados pelo relevo. A intensidade da atuação destes cinco fatores de formação do solo determina uma composição mineralógica predominante em cada solo. Tal composição imprime ao solo características químicas, físicas e biológicas distintas, e afeta a dinâmica e a cinética com que os processos destas naturezas ocorrem neste ambiente.

Dentre as frações granulométricas do solo, o estudo mineralógico tem enfoque principalmente na fração argila devido a sua importância no comportamento químico e físico do solo que, em determinadas situações, podem afetar a produtividade de culturas. As interações entre componentes da fração argila (óxidos de Fe e de Al, argilominerais 1:1 e 2:1, com ou sem hidróxi-Al nas entrecamadas) com compostos orgânicos e inorgânicos necessitam de maior conhecimento, principalmente onde a condição natural foi alterada.

Mudanças do tipo de uso ou do sistema de manejo do solo podem modificar propriedades químicas e físicas do solo, dependendo da escala de tempo. A alteração expressiva de uma condição de equilíbrio químico dinâmico da solução do solo, alcançado ao longo do tempo em uma condição natural, para uma nova condição de equilíbrio pode afetar e modificar o sistema mineralógico do solo por reações químicas que ocorrem neste ambiente. Assim, argilominerais 2:1 com hidróxi-Al nas entrecamadas poderiam despolimerizar o Al da entrecamada, bem como, pode ocorrer a dissolução de óxidos de ferro pedogênicos, seguida da neoformação de novos tipos minerais.

Ainda, as interações entre os componentes minerais e orgânicos ou minerais e inorgânicos também podem afetar a disponibilidade de íons para as plantas. Os óxidos de ferro (goethita, hematita, ferrihidrita e maghemita) e alumínio (gibbsita) conferem aos solos tropicais e subtropicais importantes características químicas e físicas devido à sua alta reatividade, grande área superficial específica e variabilidade de suas cargas com o pH do solo. As principais reações que ocorrem com este grupo de minerais são ligações com ânions de fosfato e com a matéria orgânica, em que uma reação prevalece em relação à outra. Da mesma forma que descrito anteriormente, mudanças no uso e manejo do solo também podem alterar a dinâmica das reações entre os óxidos de ferro e alumínio, íons de fosfatos e matéria orgânica. A maior adição de resíduos orgânicos ao solo pelo sistema de plantio direto, em comparação ao sistema de plantio convencional, incrementa o teor de matéria orgânica do solo. Por sua vez, os grupos carboxílicos da matéria orgânica podem competir com os íons de fosfato pelos sítios de adsorção dos minerais, aumentando a concentração de P na solução do solo, bem como a disponibilidade deste elemento essencial para as plantas.

Considerando que a ação antrópica sobre o sistema solo através de usos e manejos distintos altera sua condição natural ao longo do tempo, este trabalho foi desenvolvido a fim de obter melhor entendimento sobre os efeitos de tais mudanças sobre a mineralogia do solo, bem como sobre seu comportamento químico e físico. Para tanto, foram desenvolvidos dois estudos: i) dinâmica de minerais pedogênicos em Argissolo Vermelho sob usos e manejos distintos; ii) mineralogia e adsorção de fósforo em solos tropicais e subtropicais sob sistemas de preparo convencional e plantio direto.

2 Capítulo I – Avaliação da dinâmica de minerais pedogênicos em Argissolo Vermelho sob usos e manejos distintos

2.1 Resumo

O intemperismo de minerais e sua estabilidade são condicionados pelo pedoambiente. A alteração das condições naturais do solo pode modificar a composição da sua solução, alterando o equilíbrio termodinâmico entre as fases sólida e líquida, podendo modificar a mineralogia do solo. Esse trabalho objetivou avaliar a influência do sistema de uso e de manejo do solo nas suas propriedades químicas e verificar possíveis alterações de minerais da fração argila. Em amostras de solo de um Argissolo Vermelho submetido aos usos campo nativo, pastagem e lavoura sob os manejos com e sem aplicação de cama de aviário, avaliou-se os teores de carbono orgânico e de macronutrientes, acidez potencial e ativa, área superficial específica, teor de argila e o teor de ferro dos óxidos de Fe pedogênicos. Na fração argila do solo, sob cada condição de uso e manejo, foram realizadas análises mineralógicas por difratometria de raios X com tratamentos para expansão e contração de minerais 2:1, visando detectar presença de polímeros de Al ocupando as entrecamadas destes minerais. Na solução do solo, sob cada condição de uso e manejo, determinou-se pH, carbono orgânico dissolvido, condutividade elétrica e elementos químicos que tinham teor acima de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, além de verificar as espécies químicas do Al presentes na solução do solo. Diagramas de estabilidade de minerais foram gerados e cada condição de uso e manejo do solo foi alocada conforme a composição da solução do solo. As condições de uso e manejo do solo afetaram as características químicas do solo e da solução do solo em relação à condição de campo nativo. A difratometria de

raios X mostrou alterações na presença e na intensidade dos picos de minerais nas condições de uso e manejo do solo diferente do campo nativo, porém nem todas as alterações foram confirmadas pelos diagramas de estabilidade de minerais.

2.2 Introdução

A alteração de minerais primários e pedogênicos são processos que ocorrem através de reações de transformação no estado sólido ou dissolução/neoformação. A formação e estabilidade dos minerais pedogênicos são determinadas pelas condições do meio (pedoambiente) (Azevedo et al., 1996; Resende et al., 2005), o que possibilita a utilização desses minerais como indicadores pedoambientais e de processos pedogenéticos (Inda Junior e Kämpf, 2005; Inda et al., 2010).

Os principais minerais presentes em solos tropicais e subtropicais são argilominerais do tipo 1:1 (caulinita), óxidos de ferro (goethita, hematita, maghemita, ferrihidrita), óxidos de alumínio (gibbsita) e argilominerais do tipo 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas (2:1HE) (Nitzsche et al., 2008; Schaefer et al., 2008). Em revisões sobre óxidos de ferro e argilominerais em solos brasileiros, Kämpf e Curi (2000, 2003) sugerem que alterações pedoambientais na camada superficial de solos podem afetar a mineralogia do solo, com destaque aos óxidos de ferro e dos argilominerais 2:1HE.

Os óxidos de ferro apresentam alta estabilidade termodinâmica e baixa solubilidade em pedoambientes aeróbios, persistindo no solo por longo período (Bigham et al., 2002). A formação e estabilidade de argilominerais 2:1 HE também são favorecidas em ambientes oxidantes, com ocorrência de ciclos de umedecimento e secagem do solo, sob condições de acidez moderada e baixos teores de matéria orgânica (Kämpf e Curi, 2003; Azevedo e Vidal-Torrado, 2009). Entretanto, mudanças nas condições naturais de troca de energia e matéria entre o ambiente e o solo, acima da capacidade de amortização do próprio solo, podem condicionar um novo equilíbrio dinâmico no solo (Azevedo et al., 1996). A nova condição causa alterações no solo, que podem se manifestar relativamente rápido na solução do solo, em meso-escala no teor de matéria orgânica e na morfologia do solo, e em escala pedológica na textura do solo (Addiscott, 1994).

Ao longo do tempo, as ações antrópicas sobre o solo através da implantação de lavouras com manejos distintos ou introdução de animais em campo nativo têm modificado o aporte de resíduos e as condições químicas do solo, afetando o equilíbrio dinâmico natural, podendo causar alterações mineralógicas. A influência do uso ou manejo do solo na alteração de minerais tem sido investigada (Azevedo et al., 1996; Pai et al., 2004; Silva Neto et al., 2008; Inda et al., 2011), no entanto, pouco se sabe sobre a dinâmica evolutiva do solo sob estas condições.

A adoção do sistema plantio direto por longo período modificou as condições pedoambientais em comparação ao sistema de preparo convencional do solo, causando alterações na dinâmica dos óxidos de ferro na camada superficial do solo, com dissolução de formas cristalinas seguida da neoformação de formas de baixa cristalinidade em Latossolos (Silva Neto et al., 2008) e Argissolos (Inda et al., 2011) do sul do Brasil.

Com relação aos argilominerais 2:1HE, Azevedo et al. (1996) verificaram que a calagem criou condições químicas que poderiam influenciar a despolimerização do Al das entrecamadas, porém esta não foi confirmada na análise por difratometria de raios X. Já Niederbudde e Rühlicke (1981), utilizando a calagem, e Oficcer et al., (2006), estudando áreas de deposição concentrada de urina e esterco bovino, verificaram despolimerização do Al das entrecamadas de minerais 2:1 e atribuíram tal fato ao aumento do pH pelos manejos avaliados. Outro fator que comina para a liberação dos polímeros de Al das entrecamadas de minerais 2:1HE é a diminuição da atividade e complexação deste metal por ligantes orgânicos da solução do solo, o que foi verificado por Huang et al. (2007), além de ser referência para explicar a menor estabilidade de vermiculita HE e esmectita HE em horizontes superficiais com acúmulo de matéria orgânica (Pai et al., 2004).

A cinética com que os processos de alterações mineralógicas ocorrem no solo é lenta. No entanto, ferramentas como os diagramas de estabilidade de minerais podem indicar se há condições termodinâmicas para que ocorra a transformação de um mineral presente em outras formas (Karathanass e Wells, 1989). Com auxílio desta ferramenta, Azevedo et al. (1996) e Inda et al. (2010) verificaram que a alteração no sistema de manejo do

solo criou condições termodinâmicas propícias para a despolimerização do Al das entrecamadas de minerais 2:1, nos solos por eles estudados.

O objetivo desse trabalho foi verificar a influência do uso e sistema de manejo do solo nas propriedades químicas da solução do solo e conferir se estas apresentam condições termodinâmicas suficientes para possibilitar a transformação de minerais 2:1 com hidróxi Al.

2.3 Material e métodos

O estudo foi realizado em um Argissolo Vermelho Distrófico típico (Embrapa, 2006), localizado na Estação Experimental Agronômica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, município de Eldorado do Sul. Neste solo, quatro usos e manejos distintos do solo foram selecionados: campo nativo sem pastejo (CN); lavoura sob sistema plantio direto sem aplicação de cama de aves (PDSC); lavoura sob sistema plantio direto com aplicação de cama de aves (PDCC); e área onde há alta deposição de esterco e urina de bovinos em local de pastagem natural com carga animal constante (PT). O sistema de plantio direto foi implantado no ano de 2000 sobre CN e conta com rotação de culturas abrangendo milho (*Zea mays*), soja (*Glycine max*), aveia preta (*Avena strigosa*), azevém (*Lolium multiflorum*) e ervilhaca (*Vicia sativa*) (Dorneles, 2011). Até o ano de 2007, as parcelas do PDCC receberam por meio de adubação a lanço aproximadamente $5,7 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de cama de aviário na base seca, o qual apresentava em média 312 g kg^{-1} de C orgânico (carbono orgânico total) (Dorneles, 2011). A partir 2007 a área passou a não ser fertilizada (Dorneles, 2011). O local de pastagem natural contém uma oferta de pastagem de 4% (pasto/peso animal), sendo que as amostras foram coletadas em uma área onde os animais estercavam e urinavam, que se situa próximo ao local da alimentação.

Amostras de solo de cada condição de uso e manejo foram coletadas nas camadas de 0,00-0,025 e 0,025-0,05 m de profundidade, com três repetições experimentais. Após secas ao ar e destorroadas, as amostras de solo foram passadas em peneiras de 2 mm para obter a terra fina seca ao ar (TFSA) e encaminhadas ao Laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos – UFRGS – para os procedimentos analíticos.

A análise granulométrica foi realizada pelo método preconizado pela Embrapa (1997). A área superficial específica (ASE) da fração TFSA das camadas 0,00-0,025 e 0,025-0,05 m foi estimada pelo método de adsorção de água (Quirk, 1955). Amostras de aproximadamente 1,0 g de TFSA foram colocadas em vidros pesa filtro previamente pesados e submetidas a uma atmosfera de 0 % de umidade (UR = 0 %) pelo período de 12 dias em dessecadores contendo pentóxido de fósforo, sendo posteriormente pesadas. Após, pelo mesmo período, as mesmas amostras foram submetidas a uma atmosfera de 20 % de saturação (UR = 20%) em dessecadores contendo uma solução saturada de acetato de potássio, sendo novamente pesadas. Considerando a área que uma molécula de água recobre, calculou-se a ASE conforme a seguinte equação:

$$ASE(m^2 g^{-1}) = \left(\frac{6,02214 \times 10^{23} \text{ moléculas H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \right) \times \left(\frac{0,108 \times 10^{-18} \text{ m}^2}{\text{moléculas H}_2\text{O}} \right) \times \left(\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g amostra}} \right)$$

onde, g amostra é a massa de amostra submetida ao pentóxido de fósforo; g H₂O é a diferença entre a massa da amostras submetida ao acetato de potássio e o pentóxido de fósforo.

Os elementos Ca⁺², Mg⁺², K⁺, Al⁺³ trocáveis e P disponível no solo, bem como o teor de H+Al e pH, foram determinados segundo a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995), a partir dos quais calculou-se a soma de bases (S = Ca + Mg + K), capacidade de troca de cátions (CTC_{pH7} = Ca + Mg + K + H + Al), saturação por bases (V = S / CTC_{pH7}) e saturação por alumínio (m = Al / Ca + Mg + K + Al). O C orgânico na fração TFSA foi determinado por combustão seca em analisador de carbono SHIMADZU VCSH.

Para a solução do solo, pesou-se 25 g de TFSA em tubos PVC e deixou-se em sua capacidade de campo durante 24 horas (6 ml de água - capacidade de campo = 24 %). Os tubos PVC tinham volume aproximado de 22 cm³ e a extremidade inferior coberta com filtro de poros 8 µm. A solução do solo foi extraída por centrifugação a 4000 rpm por 25 minutos. O volume de solução recuperada foi de aproximadamente 60 % da quantidade de água adicionada. Leituras de pH e condutividade elétrica foram realizadas logo após

a extração da solução do solo, em dois aparelhos distintos previamente calibrados. A solução do solo foi armazenada em geladeira por 3 dias, quando procedeu-se as determinações de Ca, Mg, K, Fe, Mn, Na, Al, S, Si e P por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). O teor de carbono orgânico dissolvido (COD) na solução do solo foi determinado em analisador de carbono SHIMADZU VCSH dois dias após a extração. A especiação e a atividade química dos elementos da solução do solo foram calculadas pelo programa computacional Visual MINTEQ 3.0 (2010).

As análises de difratometria de raios X (DRX) (Difratômetro Siemens D 5000, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e filtro de Fe, em voltagem de 40 kV e corrente de 25 mA) foram realizadas em lâminas contendo amostras orientadas da fração argila total desferrificada (as amostras foram compostas das três repetições de cada uso do solo da camada 0,00–0,025 m). O intervalo de leitura foi de 2 a 40 $^{\circ}2\theta$ para as amostras saturadas com K e aquecidas a 25 $^{\circ}\text{C}$, e de 2 a 15 $^{\circ}2\theta$ para as amostras saturadas com K e aquecidas a 110, 350 e 550 $^{\circ}\text{C}$ e também para as saturadas com Mg a 25 $^{\circ}\text{C}$ e para as solvatadas com glicerol. Os difratogramas da fração argila obtidos das lâminas saturadas com K a 25 $^{\circ}\text{C}$ foram ajustados entre usos/manejos do solo com base no pico 101 do quartzo (Qz) (0,333 nm) do CN. Após a primeira correção, os difratogramas foram ajustados pelo pico 001 da caulinita (Kt) entre os tratamentos aplicados nas lâminas, com exceção do tratamento K a 550 $^{\circ}\text{C}$. Uma amostra do CN foi submetida à concentração de óxidos de Fe com NaOH 5 mol L^{-1} à quente (Kämpf e Schwertmann, 1982), na qual efetuou-se a difratometria de raios X num intervalo de 20 a 80 $^{\circ}2\theta$.

A extração do Fe relativo à totalidade dos óxidos de Fe pedogênicos (Fed) e Ald na TFSA foi realizada através da utilização de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio em duas extrações sucessivas a 80 $^{\circ}\text{C}$ (Mehra e Jackson, 1960). Os teores de Fe relativo aos óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Feo) e Alo foram obtidos através da extração com solução de oxalato de amônio 0,2 mol L^{-1} a pH 3,0, no escuro (Schwertmann, 1964). A extração de Fe relativo ao óxido de Fe maghemita (FeMh) com H_2SO_4 1,8 mol L^{-1} a 80 $^{\circ}\text{C}$ (Schwertmann e Fechter, 1984) teve duração de 45 minutos. A modificação do tempo de extração proposto no método original (Schwertmann e Fechter, 1984) para quantificação da maghemita foi realizada com base no decaimento da

susceptibilidade magnética de massa específica (χ) em baixa frequência (465 Hz, χ_{bf}), obtida com um magnetômetro Bartington MS2B. Os teores de Fe e Al solubilizados foram determinados por espectroscopia de absorção atômica (EAA).

Os diagramas de estabilidade ($\text{pH}^{-1/3}$ pAl versus pH_4SiO_4) foram grafados com base nos parâmetros termodinâmicos extrapolados por Lindsay (1979) e Karathanasis (1988).

Os parâmetros avaliados foram submetidos à ANOVA e ao teste de médias (Tukey; $\alpha = 0,05$) com auxílio do software Statistical Analysis System (SAS for Windows). Compararam-se as médias entre profundidades da mesma condição de uso e manejo do solo e entre as condições de uso e manejo do solo compararam-se somente as médias da profundidade 0,00 – 0,025 m.

2.4 Resultados e discussão

As condições de uso do solo para lavoura (PDSC e PDCC) e para área de deposição de esterco e urina de bovinos (PT) terão como referência o campo nativo (CN), o qual foi considerado a condição natural.

2.4.1 Caracterização do complexo sortivo do solo

As propriedades químicas do complexo sortivo do solo foram influenciadas pelas condições de uso e manejo do solo (Tabela 1). O teor de C orgânico do solo no CN foi de 23,00 g kg⁻¹ na camada superficial. Já no uso PT, o valor desta variável foi maior, enquanto que no PDSC foi menor. Essa dinâmica pode estar relacionada com a quantidade de resíduos orgânicos adicionados em superfície, maior no PT e menor no PDSC, uma vez que no PT havia deposição de esterco bovino na área de coleta de solo. Isso também pode ter contribuído para a diminuição do teor de C orgânico em profundidade nas condições sob CN, PDCC e PT. Os fatores que contribuíram para a ausência de diferença dos teores em profundidade podem ter sido a degradação da matéria orgânica de menor recalcitrância e a menor adição de resíduos orgânicos na superfície no PDSC (Bayer, 1996).

Os valores de pH em todas as profundidades e usos do solo foram semelhantes e próximos a 6,0, com exceção da profundidade 0,025–0,05 m na

Tabela 1. Características químicas do complexo sortivo do solo sob usos e manejos distintos em duas profundidades

Manejo	Prof	CO	pH	Ca	Mg	K	AI	H+AI	CTC _{pH7}	V	m	P
	m	g kg ⁻¹					cmol _c kg ⁻¹				%	mg kg ⁻¹
CN	0,00-0,025	23,00aBC	5,8ns/NS	5,0nsAB	3,1ns/NS	0,4nsB	0,0ns/NS	3,5ns/NS	11,9nsAB	69,3ns/NS	0,0ns/NS	5,2nsB
	0,025-0,05	14,67b	5,7	3,8	2,6	0,3	0,1	4,2	10,9	59,4	2,2	3,5
PDSC	0,00-0,025	12,14*C	5,7ns	3,1aB	2,2ns	0,4nsB	0,0ns	4,3ns	10,0nsB	57,7ns	0,0ns	4,0nsB
	0,025-0,05	12,03	5,7	3,5b	2,3	0,4	0,0	4,6	10,7	57,5	0,0	3,4
PDCC	0,00-0,025	31,83aAB	5,8ns	7,6nsA	2,6 ^a	0,4nsB	0,0ns	3,8ns	14,4aA	73,7ns	0,0ns	32,3aB
	0,025-0,05	17,03b	5,9	6,1	2,1b	0,3	0,0	2,9	11,4b	74,5	0,0	24,3b
PT	0,00-0,025	36,77aA	5,8ns	5,8aAB	2,8a	1,0aA	0,0ns	3,6ns	13,1aAB	72,7 ^a	0,0ns	86,0aA
	0,025-0,05	16,78b	5,2	2,2b	1,5b	0,7b	0,2	5,8	10,2b	43,2b	5,5	20,7b

CN: campo nativo; PDSC: lavoura sob sistema de plantio direto sem aplicação de cama de aviário; PDCC: lavoura sob sistema de plantio direto sem aplicação de cama de aviário; PT: área de deposição de esterco e urina dos animais da pastagem natural. Letras minúsculas referem-se à comparação de profundidades dentro de cada sistema de manejo; letras MAIÚSCULAS referem-se à comparação da profundidade 0,00-0,025 m entre sistemas de manejo.

condição PT (Tabela 1). Tais valores, aliados à adição de fertilizantes (PDSC e PDCC), urina e esterco de gado (PT) e ciclagem de nutrientes com concentração de cátions na superfície (CN), resultam em alta saturação por bases ($V > 57\%$) e baixos teores de Al trocável e saturação por Al (m) em todas as condições de uso e manejo do solo. Já a acidez potencial (H+Al) teve valores variando de 2,9 a 5,8 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, porém nenhum uso ou manejo do solo diferenciou-se do CN. A menor $\text{CTC}_{\text{pH}7}$ no PDSC foi a única condição que diferenciou-se do CN, o que está relacionado ao teor de C orgânico menor neste uso do solo (Tabela 1 e 2). Ainda, o aumento do teor de C orgânico correlacionou-se positivamente ($r=0,8417$; $p<0,0001$) com o aumento dos teores de P disponíveis (Tabela 1 e 2), corroborando com Matos (2006) que ressaltou a importância da permanência de resíduos orgânicos para aumentar as formas de P mais lábeis.

Embora nenhuma condição de uso ou manejo do solo tenha se diferenciado do CN em relação aos teores de Ca^{2+} , este elemento parece ter relação com a quantidade de resíduo adicionado no solo. A condição de PDCC, onde há alta adição de cama de aves com teor elevado de Ca^{2+} , apresentou o maior teor de Ca^{2+} disponível ($7,6 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$) na camada superficial, enquanto a condição PDSC apresentou o menor valor ($3,1 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$). Para o teor de K, apenas o PT teve valores mais altos que o CN. Segundo Oliveira et al. (2004) e Serrano et al. (2011), a urina de bovinos pode ser utilizada como alternativa para adubação potássica devido ao alto conteúdo desse elemento no material.

Tabela 2. Coeficientes de correlação de Pearson (r) e nível de probabilidade entre C orgânico, características químicas, ASE e teores de Fe do solo.

	C orgânico	ASE	$\text{CTC}_{\text{pH}7}$	P disponível	Fed	Feo	FeMh
C orgânico	1,000	0,8430 <0,0001	0,7618 <0,0001	0,8417 <0,0001	-0,5680 0,0038	0,4778 0,0182	-0,7480 <0,0001

2.4.2 Mineralogia do solo

Os teores de argila para todos os usos ou manejos do solo e nas duas profundidades avaliadas foram semelhantes, não influenciando nos valores de ASE (Tabela 3). Os valores de ASE, por sua vez, apresentaram-se

diretamente relacionada com o teor de C orgânico ($r=0,8430$; $p<0,0001$) (Tabela 2) tanto em profundidade na mesma condição de uso ou manejo do solo quanto entre as condições de uso e manejos, na camada superficial. Comportamento semelhante foi observado por Almeida et al. (2003).

O teor de Fe da totalidade dos óxidos de Fe pedogênicos (Fed) não variou em profundidade para nenhuma das condições de uso e manejo do solo (Tabela 3). Na camada superficial, nenhuma das condições de uso e manejo do solo diferiu do CN. No entanto, verifica-se que ocorreu maior teor no PDSC ($13,9 \text{ g kg}^{-1}$) do que no PT ($9,1 \text{ g kg}^{-1}$). Já o teor de Fe relativos ao óxido de Fe cristalino maghemita (FeMh) do PT foi menor que no CN. Estes resultados indicam uma possível dissolução dos óxidos de Fe cristalinos nas condições de usos ou manejos que propiciam o aumento nos teores de C orgânico, correlacionando-se negativamente com Fed ($r=-0,5680$; $p<0,0038$) e FeMh ($r=-0,7480$; $p<0,0001$) (Tabela 2), conforme sugerido por Silva Neto et al. (2008) e Inda et al. (2011). No entanto, estes autores ressaltam que há, nestes casos, precipitação de óxidos de Fe em formas de baixa cristalinidade, aumentando o teor de Feo, o que não foi observado no presente estudo (Tabela 3). Os teores de Feo nas condições de uso e manejo do solo que tiveram os maiores teores de C orgânico não diferiram do CN, sugerindo que o Fe reduzido das formas cristalinas pode ter sido lixiviado, uma vez que a camada avaliada é pouco espessa e o Fe^{+2} é móvel no solo.

As relações entre a totalidade dos óxidos de Fe pedogênicos e de baixa cristalinidade (Feo/Fed) não foram diferentes nas duas profundidades (Tabela 3) e indicaram predomínio de óxidos de Fe cristalinos, como verificado no difratograma de raios X (Figura 1). Na figura 1, observa-se que os principais óxidos de Fe presentes no solo foram hematita e goethita. Estas duas formas de óxidos de Fe tiveram reflexões de intensidade semelhante, uma vez que o pico de primeira ordem da hematita (plano 012) é de 30% e da goethita (plano 110) é de 100% (Figura 1). Quando adotadas práticas que modificam a condição natural do solo (CN), verifica-se que a relação Feo/Fed aumenta para o PT e diminui para o PDSC. De um modo geral, observou-se que quando o solo sob CN foi submetido a um uso ou manejo que proporcionou aumento

Tabela 3. Valores de ASE, teor de argila e teores de ferro e de alumínio das extrações seletivas do solo sob usos e manejos distintos em duas profundidades

Manejo	Prof	ASE	Argila	Fed	FeMh	Feo	Alid	Alo	Feo/Fed	Alo/Alid
	m	m ² g ⁻¹			g kg ⁻¹					
CN	0,00 – 0,025	17,2nsAB	192nsNS	12,2 nsAB	0,9 nsAB	1,5 a A	1,6 nsAB	1,0 nsA	0,12 nsB	0,63 nsA
	0,025 – 0,05	14,4	204	12,9	0,8	1,7 b	1,6	1,1	0,13	0,70
PDSC	0,00 – 0,025	13,4nsB	239 ns	13,9 nsA	1,3 nsA	1,1nsB	1,8 nsA	1,1 nsA	0,08 nsC	0,61 nsAB
	0,025 – 0,05	12,8	237	12,9	1,3	1,1	1,7	1,1	0,09	0,67
PDCC	0,00 – 0,025	19,2aA	198 ns	11,7 nsAB	0,7 nsBC	1,5 nsA	1,7 nsAB	1,1 nsA	0,13 nsB	0,68 nsA
	0,025 – 0,05	14,9b	214	11,9	1,0	1,5	1,5	1,0	0,12	0,66
PT	0,00 – 0,025	18,3aAB	188 ns	9,1 nsB	0,3 bC	1,5 a A	1,4 nsB	0,5 nsB	0,17 nsA	0,33 nsB
	0,025 – 0,05	11,6b	187	10,1	0,7 a	1,3 b	1,5	0,5	0,13	0,35

CN: campo nativo; PDSC: lavoura sob sistema de plantio direto sem aplicação de cama de aviário; PDCC: lavoura sob sistema de plantio direto sem aplicação de cama de aviário; PT: área de deposição de esterco e urina dos animais da pastagem natural. Letras minúsculas referem-se à comparação de profundidades dentro de cada sistema de manejo; letras MAIÚSCULAS referem-se à comparação da profundidade 0 – 0,025m entre sistemas de manejo.

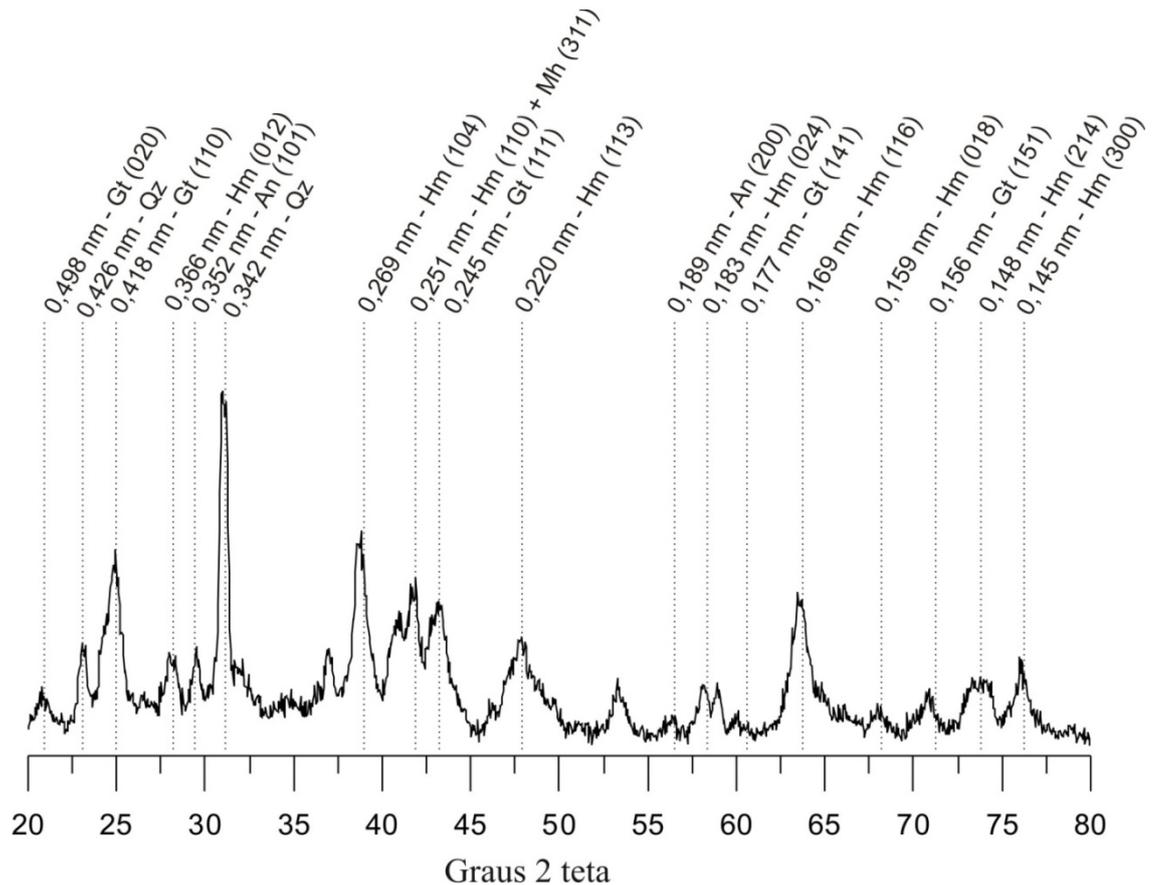


Figura 1. Difratoogramas de raios X da fração óxido de Fe concentrado do Argissolo estudado. Ct- caulinita, Qz- quartzo, Gb- gibbsita, Gt- goethita, Hm- hematita, Mh- maghemita, An- anatásio

do C orgânico, a relação Fe_o/Fe_d aumentou, principalmente devido dissolução dos óxidos de Fe cristalinos, conforme mencionado anteriormente.

O teor de Al extraído por ditionito-citrato-bicarbonato no CN foi de $1,6 \text{ g kg}^{-1}$, sendo que as outras condições de uso e manejo do solo não diferiram (Tabela 3). Os teores de Al_o podem ter sido influenciados pela capacidade de complexação do oxalato, uma vez que há possibilidades de complexação de minerais de Al de baixa cristalinidade.

Os principais minerais presentes na fração argila desferrificada de todas as condições de usos e manejos são a caulinita, o quartzo, os minerais 2:1 expansíveis, 2:1 HE e o anatásio, sendo identificados nos difratogramas do tratamento K a 25°C.

Para a discussão da mineralogia dos solos considerar-se-á que os minerais presentes na condição CN estiveram presentes nas demais condições quando instalado os experimentos. No CN, os tratamentos de aquecimento da

lâmina da fração argila desferrificada saturada com K mostrou aumento de intensidade do pico próximo a 1,000 nm (Figura 2), chegando à máxima intensidade no tratamento a 550°C, o que é característico da presença de minerais 2:1 expansíveis, colapsados na maior temperatura (Azevedo e Vidal-Torrado, 2009). Ainda, no tratamento de aquecimento a 550°C nota-se pequenos picos em ângulos baixos, mostrando a possibilidade de ocorrência de minerais 2:1 com polímeros de Al nas entrecamadas, que evitam o colapso total dos minerais 2:1 a 1,000 nm. A presença de minerais 2:1HE é confirmada no tratamento de saturação com Mg e solvatação com glicerol, onde surge uma reflexão próxima à 1,346 nm, não chegando a expansão total da vermiculita que é em 1,4 nm (Azevedo e Vidal-Torrado, 2009). A permanência do pico próximo a 1,000 nm no tratamento de solvatação com glicerol é indicativo da presença de mica, provavelmente muscovita por sua maior resistência ao intemperismo.

O PDSC apresentou composição mineralógica com pequenas alterações na intensidade dos picos dos minerais (Figura 3). O pico próximo a 1,000 nm foi mais intenso que no CN para todos difratogramas (Figura 3). Além disso, o pico do mineral próximo a 1,37 nm teve maior expansão do que os minerais presentes no CN, nesta mesma região do espectro.

No PDCC, quando aplicado o tratamento de saturação de Mg e solvatação com glicerol, o pico a 1,000 nm, presente na amostra saturada com K a 25 °C, praticamente desapareceu (Figura 4), evidenciando-se uma diluição deste pico em direção a valores de 1,4 nm. O maior aporte de compostos orgânicos (cama de aviário) pode favorecer a alteração das micas presentes no CN para minerais como vermiculita, ou intraestratificados mica-vermiculita, pela perda gradual de K.

O uso PT foi o que mais apresentou diferenças em relação ao CN (Figura 5). Neste uso, há indícios de que o pedoambiente proporcionou aceleração no intemperismo de minerais micáceos, presentes nas condições de CN, para minerais 2:1 expansíveis ou caulinita. Tal fato é constatado na amostra saturada com Mg e solvatada com glicerol, onde houve o desaparecimento do pico no espaçamento 1,004 nm, presente no tratamento K a 25°C. No entanto, a quantidade de minerais 2:1 expansíveis era pequena devido a pouca intensidade e pico a 1,000 nm no tratamento K a 550°C. Isso

pode sugerir que os minerais 2:1 (formados a partir da perda de K pela mica) sofreram processo de dessilicação e passaram para formas 1:1.

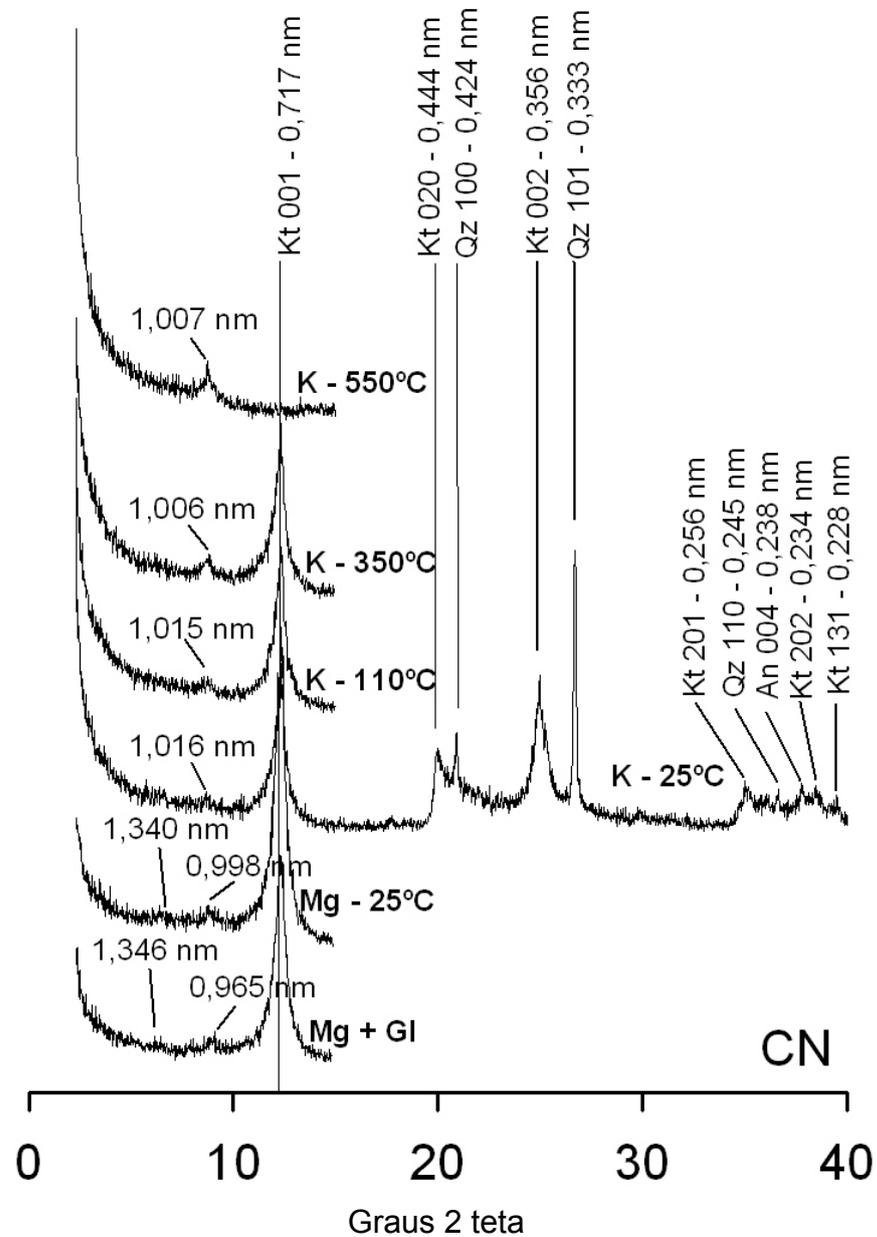


Figura 2. Difratoigramas de raios X da fração argila desferrificada orientada do solo sob campo nativo (CN) após os tratamentos para expansão e contração dos argilominerais 2:1. Kt: caulinita; Qz: quartzo; An: anatásio. (K - °C: amostras saturadas com K e aquecidas a diferentes temperaturas; Mg - 25 °C: amostras saturadas com Mg e mantidas a temperatura de 25 °C; Mg + Gl: amostras saturadas com Mg e solvatadas com glicerol)

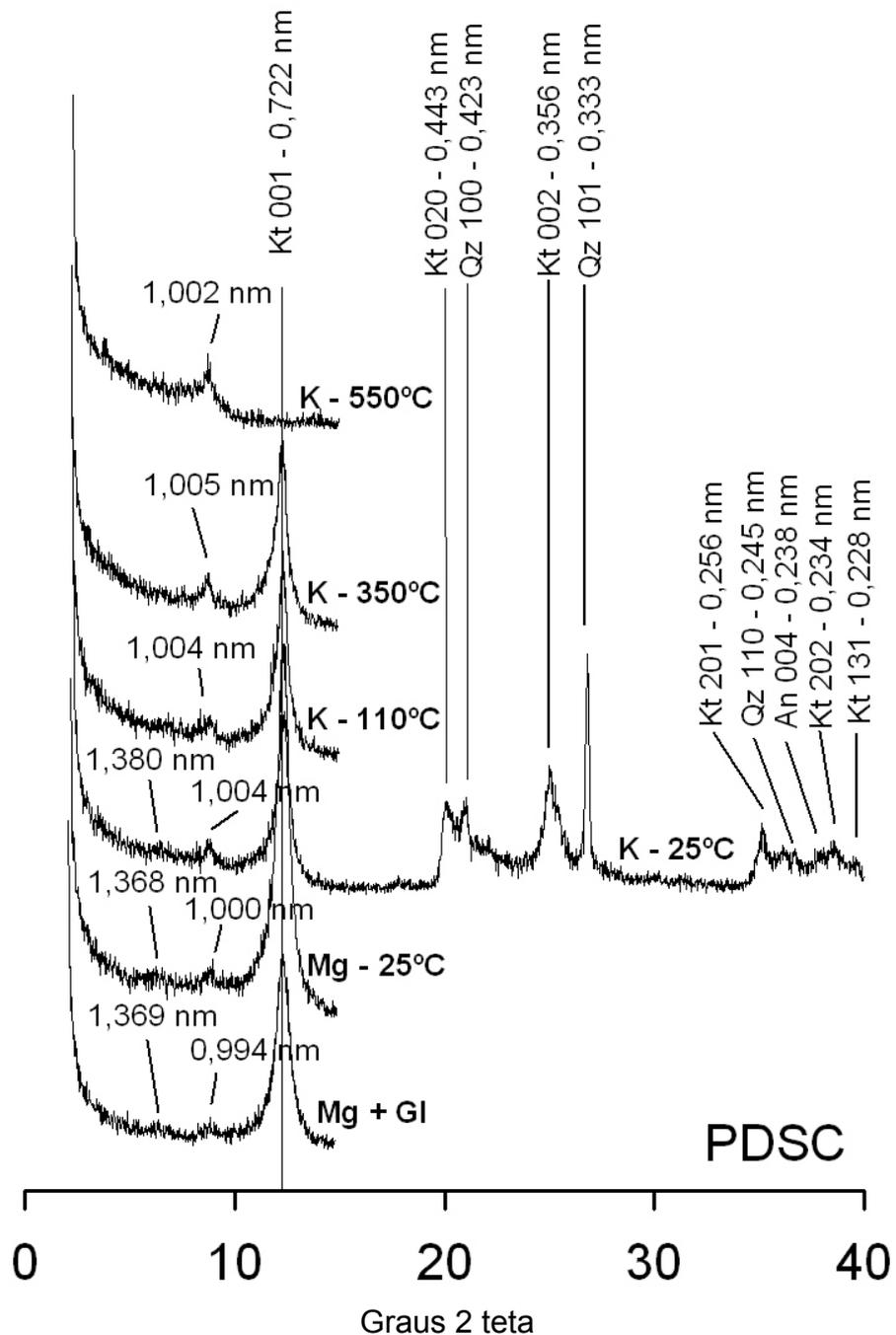


Figura 3. Difratoigramas de raios X da fração argila desferrificada orientada do solo sob lavoura sem adição de cama de aviário (PDSC) após os tratamentos para expansão e contração dos argilominerais 2:1. Kt: caulinita; Qz: quartzo; An: anatásio. (K - °C: amostras saturadas com K e aquecidas a diferentes temperaturas; Mg - 25 °C: amostras saturadas com Mg e mantidas a temperatura de 25 °C; Mg + Gl: amostras saturadas com Mg e solvatadas com glicerol)

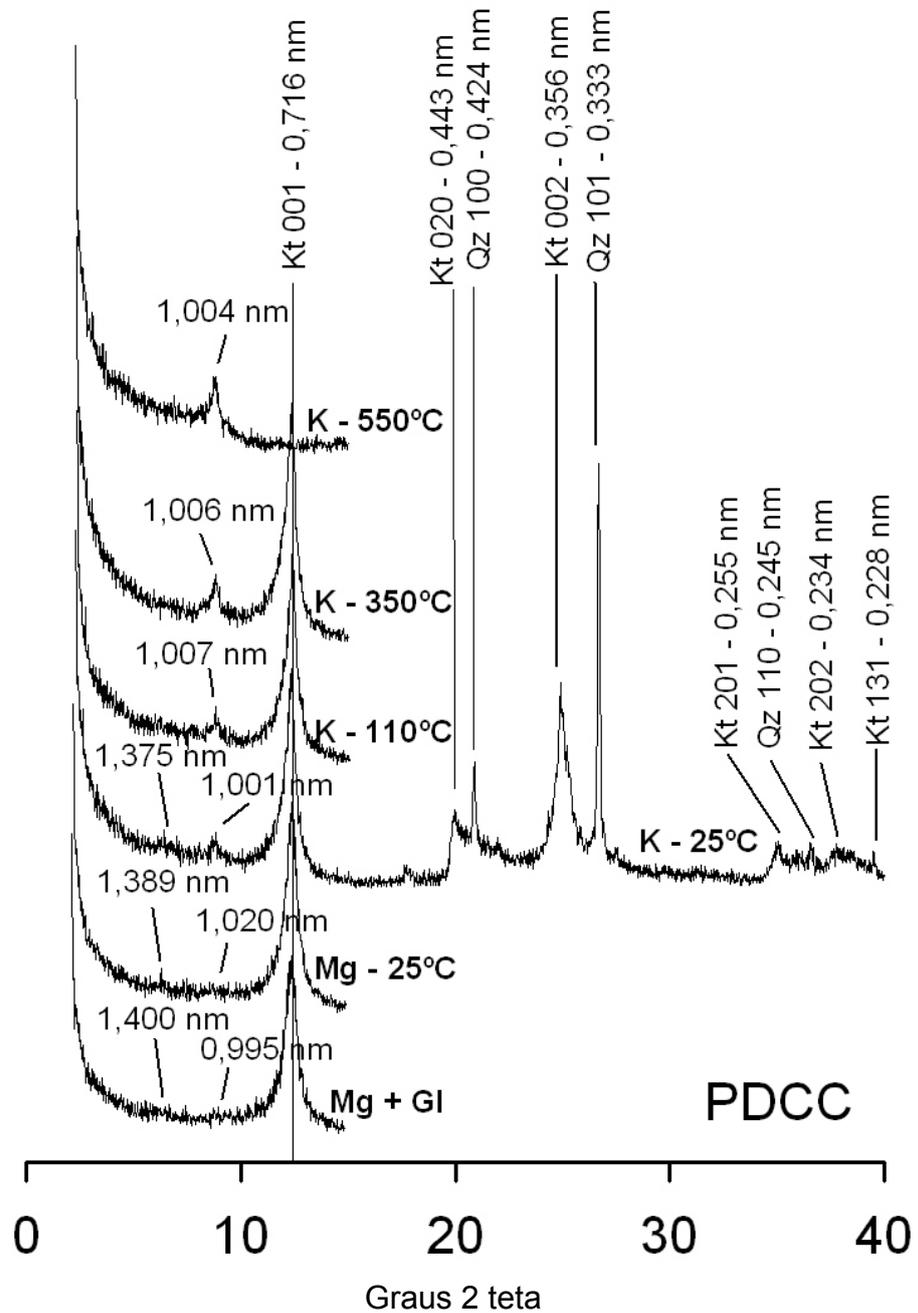


Figura 4. Difrátogramas de raios X da fração argila desferrificada orientada do solo sob lavoura com adição de cama de aviário (PDCC) após os tratamentos para expansão e contração dos argilominerais 2:1. Kt: caulinita; Qz: quartzo. (K - °C: amostras saturadas com K e aquecidas a diferentes temperaturas; Mg - 25 °C: amostras saturadas com Mg e mantidas a temperatura de 25 °C; Mg + Gl: amostras saturadas com Mg e solvatadas com glicerol)

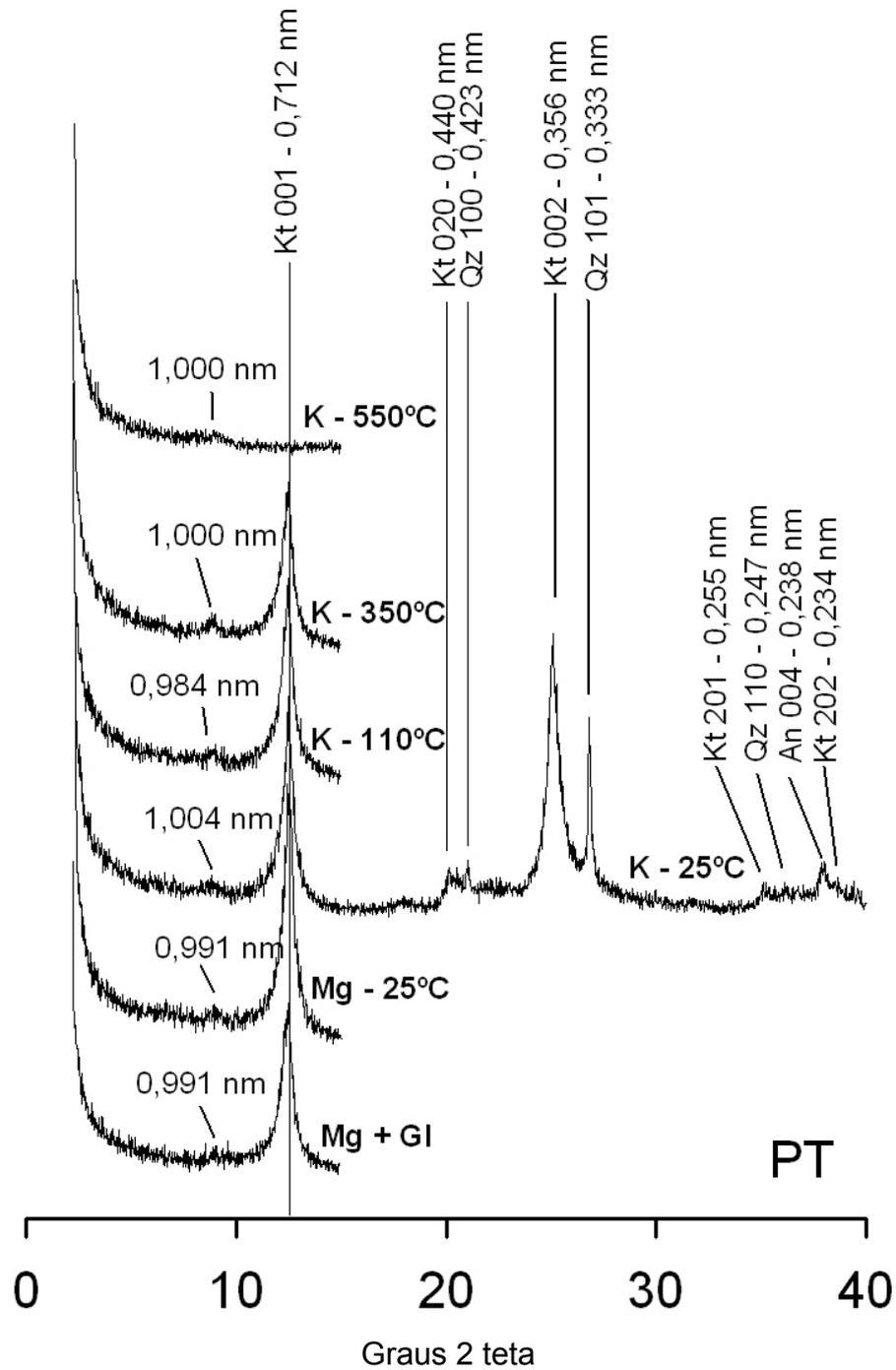


Figura 5. Difratoogramas de raios X da fração argila desferrificada orientada do solo da área de deposição de esterco e urina bovina (PT) após os tratamentos para expansão e contração dos argilominerais 2:1. Kt: caulinita; Qz: quartzo. (K - °C: amostras saturadas com K e aquecidas a diferentes temperaturas; Mg - 25 °C: amostras saturadas com Mg e mantidas a temperatura de 25 °C; Mg + Gl: amostras saturadas com Mg e solvatadas com glicerol)

Estes resultados vão ao encontro de Niederbudde e Rühlicke (1981) e Oficcer et al. (2006), os quais avaliaram a calagem e áreas de deposição de urina e esterco bovino, respectivamente, e verificaram alteração na mineralogia dos minerais 2:1HE pela despolimerização do Al das entrecamadas dos minerais ocasionada pela modificação do pH nos manejos em questão.

Por outro lado, os resultados deste estudo diferem dos encontrados por Inda et al. (2010) e Azevedo et al. (1996). Inda et al. (2010) observaram que o acúmulo de C orgânico em um Latossolo sob sistema de plantio direto, durante 26 anos, não foi o suficiente para mostrar mudanças significativas na despolimerização de Al das entrecamadas dos minerais 2:1HE. O mesmo foi evidenciado por Azevedo et al. (1996), que não observou mudanças mineralógicas nos minerais 2:1HE em um Latossolo após 23 anos da aplicação de altas doses de calcário.

2.4.3 Composição da solução do solo

Os parâmetros avaliados na solução do solo de cada condição de uso e manejo estão dispostos na tabela 4. Os valores de pH da solução do solo foram semelhantes aos determinados diretamente no solo e variaram de 5,5 a 6,2. Dinâmica semelhante para os valores de pH da solução do solo foi observada por Azevedo et al. (1996).

O teor de COD está relacionado ao teor de C orgânico do solo. Entre as condições de uso e manejo do solo, observou-se que somente os valores encontrados no PT (284,1 mg L⁻¹) e PDSC (58,3 mg L⁻¹) foram significativamente maior e menor, respectivamente, do que os do CN (166,9 mg L⁻¹). Em amostras de um Latossolo sob plantio direto, Inda et al. (2010) encontraram teor de 86,7 g L⁻¹, sendo que este valor é inferior à maioria dos tratamentos deste estudo. Apenas no PT foi observada diferença entre os valores de COD em profundidade, possivelmente por apresentar o maior aporte de resíduos orgânicos em superfície do que as demais condições.

Os elementos químicos da solução do solo Ca, Fe, Mn, Na, Al e Si não variaram em profundidade para nenhuma condição de uso e manejo do solo. Já os teores de K, Mg, S e P, no PT, e de S, no CN apresentaram diferença entre as camadas avaliadas. Comparando os teores dos nutrientes entre usos e manejos, observou-se que os valores presentes no PT são

Tabela4. Características químicas da solução do solo sob usos e manejos distintos em duas profundidades

Manejo	Prof m	pH	CE mS cm ⁻¹	COD	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Na	Al	S	Si	P
CN	0 – 0,025	5,8	0,33	166,9	17,46	16,73	11,32	1,89	0,14	3,07	4,09	9,53	17,06	0,47
		ns NS	ns C	ns B	ns B	ns NS	ns AB	ns NS	ns NS	ns B	ns B	ns B	a B	ns B
	0,025 – 0,05	5,8	0,27	129,6	9,31	11,38	6,72	3,20	0,10	2,28	7,58	6,66	18,00	0,37
												b		
PDSC	0 – 0,025	5,6	1,00	58,3	24,99	18,43	9,95	3,88	0,19	3,43	2,23	5,25	14,59	0,11
		ns	ns BC	ns C	ns B	ns	ns B	ns	ns	ns B	ns B	ns B	ns B	ns B
	0,025 – 0,05	5,8	2,26	66,0	17,10	25,02	9,89	1,12	0,20	3,75	2,58	5,83	13,37	0,37
PDCC	0 – 0,025	6,1	2,09	160,6	21,09	34,15	10,76	0,82	0,15	3,54	1,43	8,18	12,73	0,94
		ns	ns AB	ns B	ns B	ns	ns AB	ns	ns	ns B	ns B	ns B	ns B	ns B
	0,025 – 0,05	6,2	3,07	138,5	14,52	23,33	6,67	1,04	0,13	2,55	1,79	6,47	10,76	0,71
PT	0 – 0,025	5,9	3,04	284,1	144,57	34,58	21,36	7,58	0,25	288,49	21,75	16,40	40,41	4,72
		ns	ns A	a A	a A	ns	a A	ns	ns	ns A	ns A	a A	nsA	a A
	0,025 – 0,05	5,5	2,65	137,0	74,72	19,60	10,10	8,28	1,58	287,39	20,79	10,74	30,49	0,78
				b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b

CN: campo nativo; PDSC: lavoura sob sistema de plantio direto sem aplicação de cama de aviário; PDCC: lavoura sob sistema de plantio direto sem aplicação de cama de aviário; PT: área de deposição de esterco e urina dos animais da pastagem natural. Letras minúsculas referem-se à comparação de profundidades dentro de cada sistema de manejo; Letras MAIUSCULAS referem-se à comparação da profundidade 0 – 0,025m entre sistemas de manejo.

maiores do que os encontrados no CN para os elementos K, Mg, Na, Al, S, Si e P. Possivelmente, a diferença em profundidade, bem como o maior teor dos elementos no PT se deve à composição e o aporte de urina e esterco de gado em superfície (Oliveira et al., 2004; Serrano et al., 2011)

O teor de Al variou de $1,43 \text{ mg L}^{-1}$ no PDCC a $21,75 \text{ mg L}^{-1}$ no PT, sendo que somente o PT foi diferente do CN ($4,09 \text{ mg L}^{-1}$). Os menores teores de Al^{+3} na solução do solo sob sistemas de manejo da lavoura devem-se à aplicação de calcário na implantação dos experimentos. Ainda, no PDCC a aplicação de 40 t de cama de aviário em sete anos representou a incorporação de dose equivalente a 3500 kg ha^{-1} de CaCO_3 ao solo, potencializando a hidrólise de Al^{+3} para formas menos ativas.

Dentre as formas de Al presentes na solução do solo, a especificada como Al-Org (complexos organometálicos) foi a que teve maior contribuição, principalmente no CN (89%) (Tabela 5). Já no PDCC e PDSC, o menor teor de Al presente na solução do solo (Tabela 4) e a maior quantidade de Ca^{+2} proporcionou a maior ocupação dos grupos funcionais do COD por íons de Ca^{+} (21,9 a 31,5%) diminuindo a quantidade relativa de complexos organometálicos com Al em relação aos demais usos (Tabela 5). Ainda, a forma de AlSO_4^{+} esteve presente principalmente nas áreas de lavoura, possivelmente, devido a adição de S via cama de aviário (155 kg ha^{-1}) e via superfosfato simples (30 kg ha^{-1}) durante o período do experimento.

O teor de Al^{+3} não apresentou diferença estatística entre profundidades (Tabela 4), mas a atividade deste elemento na camada mais profunda do CN e do PT é cerca de 2,5 e 6,2 vezes maior que a camada superficial. Na camada superficial, a soma da concentração de outros cátions em relação ao Al é maior, refletindo no aumento da força iônica da solução e, conseqüentemente, depleção da atividade do Al^{+3} . A menor diferença entre os valores observados nas duas profundidades nos sistemas de manejo do uso lavoura pode estar associada à aplicação de fertilizantes em profundidade e à homogeneização do solo ocorrida pelo revolvimento nas linhas de semeaduras, diferente do CN e do PT, que tem a adição de resíduos em superfície, além da ausência do revolvimento. A atividade do Al depende do teor de C orgânico, podendo formar complexo de esfera interna e diminuir sua atividade na solução do solo e seu efeito tóxico às plantas.

Tabela 5. Formas e atividade do Al e formas do COD na solução do solo sob usos e manejos distintos em duas profundidades, determinadas pelo Mintageq 3.0

Formas do elemento	CN		PDSC		PDCC		PT
	0-0,025m	0,025-0,05m	0-0,025m	0,025-0,05m	0-0,025m	0,025-0,05m	
Al-Lorg	88.8	87.9	85.4	72.7	59.6	60.8	62.9
Al⁺³	0.5	0.7	1.9	1.6	0.5	1.1	6.6
AlH₃SiO₄⁺²	0.4	0.6	0.8	1.0	0.6	1.9	3.5
AlOH⁺²	1.8	2.4	4.1	5.4	3.5	3.7	9.0
Al(OH)₂⁺	3.0	4.0	4.2	8.7	11.2	6.2	6.3
Al(OH)₃(aq)	0.5	0.7	0.4	1.4	3.7	1.2	0.5
Al(OH)₄⁻	0.2	0.2	0.1	0.5	2.3	0.5	0.1
AlSO₄⁺	0.5	0.5	0.9	0.8	0.4	0.8	3.3
AlHPO₄⁺	4.0	2.5	1.9	6.7	17.2	10.6	1.3
Al₂PO₄⁺³	0.4	0.5	0.2	1.1	1.0	12.6	3.7
Atividade (Al⁺³)	4,8 x 10 ⁻⁷	12,4 x 10 ⁻⁷	9,51 x 10 ⁻⁷	9,07 x 10 ⁻⁷	1,62 x 10 ⁻⁷	32 x 10 ⁻⁷	199 x 10 ⁻⁷
C "livre"	65.3	58.1	57.2	55.8	62.4	59.3	46.0
C - H	1.8	1.2	1.7	0.9	0.7	0.6	0.5
C - Al	11.2	26.5	16.9	14.7	2.7	24.0	49.3
C - Ca	17.9	12.3	21.9	26.5	31.5	14.0	3.8
C - Mg	3.7	1.9	2.4	2.1	2.7	2.0	0.4

CN: campo nativo; PDSC: lavoura sob sistema de plantio direto sem aplicação de cama de aviário; PDCC: lavoura sob sistema de plantio direto sem aplicação de cama de aviário; PT: área de deposição de esterco e urina dos animais da pastagem natural.

Os teores de COD presentes na solução do solo foram suficientes para a formação de complexos com os principais cátions presentes no solo (Ca, Mg e Al), além de manter de 46,0 a 65,8 % do COD, na forma livre (Tabela 5).

2.4.4 Diagramas de estabilidade

As linhas de estabilidade para os minerais caulinita, gibbsita, quartzo, vermiculita (VHE) e esmectita (EHE) com entrecamadas ocupadas por hidróxi-Al (parcialmente –P– e extensamente –E), bem como, a distribuição das três repetições de campo das condições de usos e manejos do solo, conforme a composição da solução do solo, estão grafados na figura 6. Da mesma forma que na discussão da mineralogia, considera-se que todas as condições de usos e manejos do solo apresentavam a mesma dinâmica do CN quando instalado os experimentos. O CN apresentou condição de estabilidade para minerais micáceos, sendo alocado em uma região de subsaturação para os demais minerais grafados no diagrama (Figura 6).

Os manejos PDSC e PDCC, apesar de apresentarem teores de Si e Al na solução do solo alterados em relação à condição natural (CN), alocaram-se na região de subsaturação para todos os minerais grafados no digrama de estabilidade (Figura 6). Assim, os minerais extensivamente ocupados com HE nas entrecamadas, presentes no PDSC, podem ser alterados para condições de camadas parcialmente ocupadas por polímeros de Al. Também no PDSC, a composição da solução do solo mostra que minerais micáceos poderiam permanecer inalterados (2/3 das repetições), diferenciando da interpretação obtida pelos difratogramas de raios X (Figura 4).

A condição de deposição de urina e esterco de gado no PT aumentou os valores de pH, Al, K e Si na solução do solo em relação ao CN (Tabela 4) afetando o valor da atividade destes elementos, pelo incremento de outros íons que aumentaram a força iônica do meio. Para o K, o aumento da atividade na solução do solo (dado não mostrado) não favorece a perda deste elemento dos minerais micáceos para a solução do solo. Porém, a alteração da atividade de Al e Si na solução evidencia a tendência de minerais micáceos passarem para outras formas pedogênicas, assim como os minerais extensamente ocupados por HE nas entrecamadas passarem para a forma

com intercalação parcial das entrecamadas ou até para minerais 1:1. Tal fato também se relaciona com aumento do teor de COD (Tabela 5), o qual tem alto potencial de complexação de Al, diminuindo seu teor na solução do solo e forçando os polímeros de Al, que ocupam as entrecamadas dos minerais 2:1, a difundirem para a solução do solo. Isso explicaria a pequena quantidade de minerais 2:1HE (pouca intensidade nos picos característicos destes minerais) e a diminuição da intensidade do pico da mica nos difratogramas de raios X (Figura 5).

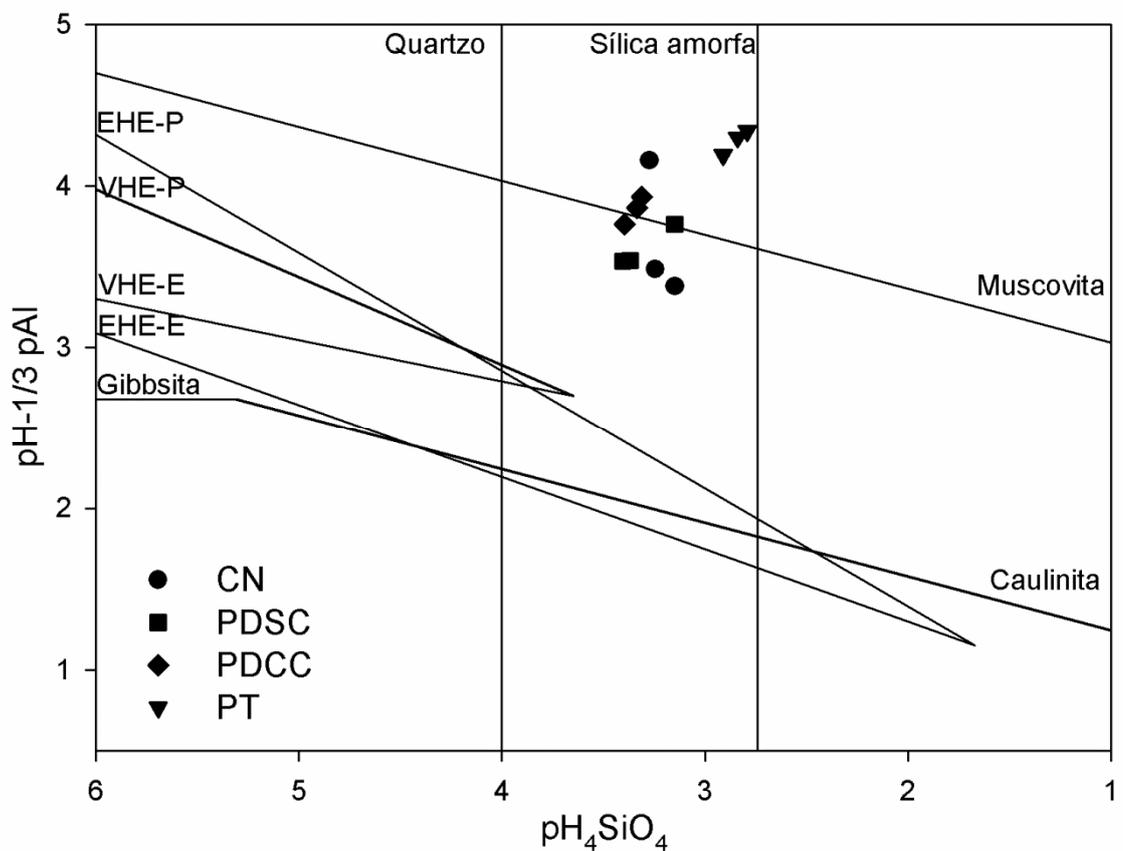


Figura 6. Diagrama de estabilidade de minerais (EHE= esmectita e VHE= vermiculita com camadas ocupada por hidróxi-Al, -P- parcialmente ou -E- extensivamente) e representação da composição do solo em relação às linhas de estabilidade. CN: campo nativo; PDSC: lavoura sob sistema de plantio direto sem aplicação de cama de aviário; PDCC: lavoura sob sistema de plantio direto sem aplicação de cama de aviário; PT: área de deposição de esterco e urina dos animais da pastagem natural.

2.5 Conclusões

As características do complexo sortivo do solo são afetadas pelas condições de uso e manejo do solo. Os minerais presentes no solo – micas, minerais 2:1 HE e expansíveis – sob campo nativo parecem ser alterados pela adoção de usos ou manejos distintos, devido à mudança na composição da solução do solo e, principalmente, com a atividade dos íons presentes nesta fase. Os diagramas de estabilidade de minerais também mostraram o estabelecimento de uma nova condição de equilíbrio químico dinâmico na solução do solo, confirmando a possibilidade de mudança de algumas classes de minerais, principalmente no PT.

2.6 Referências Bibliográficas

- ADDISCOTT, T. M. Simulation, prediction, foretelling or prophecy?: some thoughts on pedogenetic modeling. In: BRYANT, R. B.; ARNOLD, R. W. (Ed.) **Quantitative modeling of soil forming processes**. Madison: Soil Science Society of American, 1994. p. 1-15.
- ALMEIDA, J. A.; ERNANI, P. R. Influência do solvente, da relação solo/solvente, e da incubação das amostras úmidas na variação do pH de solos Catarinenses. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 26, p. 81-85, 1996.
- ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do Extremo-Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 985-1002, 2003.
- AZEVEDO, A. C.; KÄMPF, N.; BOHNEN, H. Alterações na dinâmica evolutiva de Latossolo Bruno pela calagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 20, p. 191-198, 1996.
- AZEVEDO, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Esmectita, vermiculita, minerais com hidróxi entrecamadas e clorita. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Org.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009, p. 381-426. v. 1.
- BAYER, C. **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas conservacionistas de manejo de solo**. 1996. 241 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
- BIGHAM, J. M.; FITZPATRICK, R. W.; SCHULZE, D. Iron oxides. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. p. 323-366. (Book Series,

7).

- BORTOLUZZI, E. C. et al. Alterações na mineralogia de um Argissolo do Rio Grande do Sul submetido à fertilização potássica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 327-335, 2005.
- DORNELES, E. P. **Atributos químicos de Argissolo e exportação de nutrientes por culturas sob sistemas de preparo e adubação**. 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212 p.
- HUANG, L. et al. Composition and transformation of 1.4 nm minerals in cutan and matrix of Alfisols in Central China. **J. Soils Sediments**, Heidelberg, v. 7, p. 240-246, 2007.
- INDA JUNIOR, A. V. et al. Aluminum hydroxy-interlayered minerals and chemical properties of a subtropical Brazilian Oxisol under no-tillage and conventional tillage. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 33-41, 2010.
- INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 851-866, 2005.
- INDA, A. V et al. **Dinâmica dos óxidos de ferro em Argissolo Vermelho subtropical sob influência do sistema de plantio direto há longo prazo (21 anos)**. 2011. (Documento não publicado).
- KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. p. 1-54. v. 3.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 1, p. 107-138, 2000.
- KÄMPF, N.; SCHNEIDER, P.; MELLO, P. F. Alteração mineralógica em sequência Vertissolo-Litossolo na Região da Campanha no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 19, p. 349-357, 1995.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5M - NaOH concentration treatment for iron oxids in soils. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 30, p. 401-408, 1982.
- KARATHANASIS, A. D. Compositional and solubility relationships between aluminum-hydroxyinterlayered soil-smectites and vermiculites. **Soil Science**

- Society of American Journal**, Madison, v. 52, p. 1500-1508, 1988.
- KARATHANASIS, A. D.; WELLS, K. L. A comparison of mineral weathering trends between two management systems on a catena of loess-derived soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 53, p. 582-588, 1989.
- LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley, 1979. 449 p.
- MATOS, E. S. et al. Formas de fósforo no solo em sistemas de milho exclusivo e consorciado com feijão sob adubação orgânica e mineral. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 625-632, 2006.
- MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxides removal from soil and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Proceedings Clays and Clay Minerals Conference**, London, v. 7, 1960, p. 317-327, 1960.
- MIRANDA, J. et al. Composição química da solução de solo sob diferentes coberturas vegetais e análise de carbono orgânico solúvel no deflúvio de pequenos cursos de água. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 633-647, 2006.
- NIEDERBUDDE, E.A.; RÜHLICKE, G. Umwandlung von Al-Chloriten durch Kalkung. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, Weinheim, v. 144, p.127-135, 1981.
- NITZSCHE, R. P. et al. X-ray diffraction and infrared characterization of Oxisols from central and southeastern Brazil. **Clay Minerals**, London, v. 43, p. 549–560, 2008.
- OFFICER, S. J. et al. Variability of clay mineralogy in two New Zealand steep-land topsoils under pasture. **Geoderma**, Amsterdam, v. 132, p. 427-440, 2006.
- OLIVEIRA, F. L. et al. Desempenho de taro em função de doses de cama de aviário, sob sistema orgânico de produção. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 26, p. 149-153, 2008.
- PAI, C. W. et al. Hydroxy-interlayered minerals of forest soils in A-Li Mountain, Taiwan. **Geoderma**, Amsterdam, v. 123, p. 154-255, 2004.
- QUIRK, J. P. Significance of surface areas calculated from water vapor sorption isotherms by use of the B.E.T equations. **Soil Science**, Baltimore, v. 80, p. 423-430, 1955.
- RESENDE, M. et al. **Mineralogia de solos brasileiros – interpretação e aplicação**. Lavras: Editora UFLA, 2005.
- RICH, C. I. Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. **Clays Clay Minerals**, Boulder, v. 16, p. 15-30, 1968.

- SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, London, v. 43, p. 137-154, 2008.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, Weinheim, v. 105, p. 194-202, 1964.
- SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H. The influence of aluminium on iron oxides: XI. Aluminium-substituted maghemite in soils and its formation. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 48, p. 1462-1463, 1984.
- SERRANO, L. A. L.; SILVA, V. M.; FORMENTINI, E. A. Uso de compostos orgânicos no plantio do cafeeiro conilon. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 58, p. 100-107, 2011.
- SILVA NETO, L. F. et al. Óxidos de ferro em latossolos tropical e subtropical brasileiros em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1873-1881, 2008.
- TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174 p. (Boletim técnico, 5).
- TOMASI, C. A. **Atributos químicos e matéria orgânica em Latossolo Vermelho sob usos e manejos distintos**. 2011. 65 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- VISUAL MINTEQ. **Free version, version 3.0 beta**. Sweden: Department of Land and Water Resources Engineering, 2010.

3 Capítulo II - Mineralogia e adsorção de fósforo em solos das regiões Sul e Centro-Oeste sob preparo convencional e plantio direto

3.1 Resumo

A disponibilidade de fósforo (P) em solos tropicais e subtropicais, normalmente baixa devido à forte adsorção desse elemento às superfícies dos óxidos de Fe e Al, pode ser aumentada quando do acúmulo de matéria orgânica (MO) nas camadas superficiais de solos sob sistemas conservacionistas de manejo. Este estudo, realizado em experimentos de longa duração (18-32 anos), teve como objetivo quantificar a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) e as variáveis mineralógicas determinantes em três Latossolos e dois Argissolos das regiões Sul e Centro-Oeste do Brasil, bem como avaliar o efeito do plantio direto (PD) em mitigar esse potencial de adsorção em comparação a solos em preparo convencional (PC). A CMAP variou de 297 a 4561 mg kg⁻¹ na camada de 0-0,10 m e de 285 a 4961 mg kg⁻¹ na camada de 0,10-0,20 m dos solos e foi diretamente relacionada ao teor de Fe relativo aos óxidos de Fe pedogênicos, às concentrações de goethita e ferrihidrita, à proporção de gibbsita em relação a caulinita e à área superficial específica (ASE). Nos solos em PD verificou-se um aumento pouco expressivo do teor de MO na camada de 0-0,10 m, e praticamente inexistente na camada de 0,10-0,20 m, o que não afetou a CMAP nos solos sob este sistema de manejo conservacionista em comparação ao solo em PC.

3.2 Introdução

O fósforo é um nutriente essencial cuja disponibilidade é normalmente baixa em solos altamente intemperizados de regiões tropicais e

subtropicais brasileiras, constituindo-se em um dos principais fatores de limitação da produção agrícola (Novais e Smyth, 1999). Sua deficiência é atribuída aos baixos teores totais e à forte adsorção (termo utilizado para todas as formas de retenção do elemento) pelas superfícies minerais, tornando indisponível parte do fósforo total para as plantas (Almeida et al., 2003; Johnson e Loeppert, 2006; Santos et al., 2008; Farias et al., 2009; Cessa et al. 2009).

Os principais minerais relacionados à adsorção de P no solo são os óxidos de Fe e de Al que, associados à caulinita, constituem a mineralogia predominante na fração argila da maioria dos solos das regiões Sul (subtropical) e Centro-Oeste (tropical) brasileiras (Kämpf e Curi, 2000; Kämpf e Curi, 2003; Nitzsche et al., 2008; Schaefer et al., 2008). Dentre os óxidos de Fe pedogênicos predominam os tipos hematita e goethita, seguidos da maghemita e da ferrihidrita, enquanto a gibbsita se destaca entre os óxidos de Al. As concentrações desses tipos de minerais nos solos, bem como características como cristalinidade, área superficial específica e concentração de radicais OH protonados, variam de acordo com o material de origem, intensidade de intemperismo, composição da solução do solo e condições de drenagem (Inda Junior e Kämpf, 2005; Schaefer et al., 2008) e podem também ser afetadas por sistemas de manejo do solo (Silva Neto et al., 2008; Inda et al., 2011).

O grau de interação entre os constituintes minerais do solo e o P pode ser avaliado pela capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP), a qual pode ser calculada pela equação ajustada de Langmuir (Olsen e Watanabe, 1957), entre outras. Vários estudos em solos com avançado grau de intemperização e bem drenados mostram uma expressiva variação da CMAP, em geral correlacionada a tipos cristalinos de óxidos de Fe e Al (Curi e Franzmeier, 1984; Fontes e Weed, 1996; Almeida et al., 2003; Cessa et al., 2009; Vilar et al., 2010). A maioria dos autores destaca que solos com predomínio de goethita e gibbsita adsorvem mais P que solos hematíticos e caulínicos, embora Torrent et al. (1994) tenham constatado que a capacidade média de adsorção de P por área seja similar entre goethitas e hematitas de solos, sendo a maior adsorção de P nas goethitas determinada por características estruturais, como a maior área superficial específica (ASE). Neste sentido, a elevada ASE de óxidos de Fe de baixa cristalinidade, como a

ferrihidrita, mesmo em concentrações reduzidas nos solos bem drenados, podem apresentar destaque na adsorção de P (Johnson e Loeppert, 2006; Ranno et al., 2007).

Em adição à composição mineralógica do solo, destaque tem sido dado ao efeito da matéria orgânica na redução da capacidade adsorptiva e na melhoria da disponibilidade de P para as plantas em solos cultivados há longo prazo sob sistemas de manejo conservacionistas, como o sistema de plantio direto (Pereira et al., 2010). Os ligantes orgânicos na solução do solo competem com o P pelos sítios de adsorção na superfície dos minerais, diminuindo a adsorção (Schwertman et al., 1986; Liu et al., 1999; Mikutta et al., 2006; Cessa et al., 2010). Entretanto, não existe consenso e, em alguns estudos, esse efeito do aumento dos teores de C orgânico em reduzir a adsorção de P não tem sido verificado (Boschetti et al., 1998; Valladares et al., 2003; Ranno et al., 2007).

Este estudo objetivou determinar a capacidade máxima de adsorção de fósforo em Argissolos e Latossolos e estabelecer suas relações com: (i) o teor de Fe relativo à totalidade dos óxidos de Fe pedogênicos; (ii) as concentrações de tipos específicos de óxidos de Fe (goethita, hematita, maghemita e ferrihidrita); (iii) a proporção de gibbsita e caulinita nos solos; e (iv) a área superficial específica dos solos. Em adição, objetivou avaliar o efeito do sistema de plantio direto na capacidade máxima de adsorção de fósforo dos solos em comparação ao preparo convencional.

3.3 Material e métodos

3.3.1 Descrição dos locais e coleta das amostras dos solos

O estudo foi baseado em cinco solos (três Latossolos e dois Argissolos) de diferentes regiões do Brasil (Tabela 6 e Figura 7). Nestes solos, são conduzidos experimentos de longa duração (17 a 32 anos) com sucessão e/ou rotação de culturas em sistemas de preparo convencional (PC) e de plantio direto (PD). Os experimentos seguem delineamento em blocos casualizados com três repetições. Em cada parcela experimental de ambos os sistemas de preparo (PC e PD), o solo foi amostrado conforme segue: (i) nas camadas de 0-0,10 e 0,10-0,20 m de profundidade, totalizando 60 amostras; e (ii) na camada 0-0,20 m de profundidade, totalizando 30 amostras. Além disso,

em área adjacente aos experimentos, sob condição natural, foram coletadas amostras representativas da camada 0-0,20 m para análise granulométrica e identificação da composição mineralógica do solo por difratometria de raios X. Após secas ao ar e destorroadas, as amostras foram passadas em peneiras de 2 mm para obter a fração terra fina seca ao ar (TFSA).

Tabela 6. Classe do solo, localização, geologia, tempo do experimento e sistema de sucessão/rotação de culturas dos solos

Solo	Localização/ Instituição	Material de origem	Experimento (anos)	Sucessão/rotação de culturas
Região Sul				
PVAd	Campo Experimental do Dept. de Solos-UFSM Santa Maria – RS	Arenito	17	Verão: Milho/Soja Inverno: Azevém/Trevo vesiculoso
PVd	Estação Experimental Agrônômica-UFRGS Eldorado do Sul – RS	Granito	25	Verão: Milho/Caupi Inverno: Aveia preta/Ervilhaca
LBa	Fundação Agrária de Pesquisa Agropecuária Guarapuava – PR	Basalto	32	Verão: Soja/Milho - Inverno: Trigo/Ervilhaca/Aveia Branca/Nabo
Região Centro-Oeste				
LVdf	Embrapa Agropecuária Oeste Dourados – MS	Basalto	20	Verão: Soja Inverno: Trigo
LVAAd	Fazenda Pamplona-SLC- Agrícola Luziânia – GO	Basalto	18	Verão: Milho/Soja/Algodão

PVAd: Argissolo Vermelho Amarelo distrófico; PVd: Argissolo Vermelho distrófico; LVdf: Latossolo Vermelho distroférico; LVAAd: Latossolo Vermelho Amarelo distrófico; LBa: Latossolo Bruno aluminico (Embrapa, 2006).

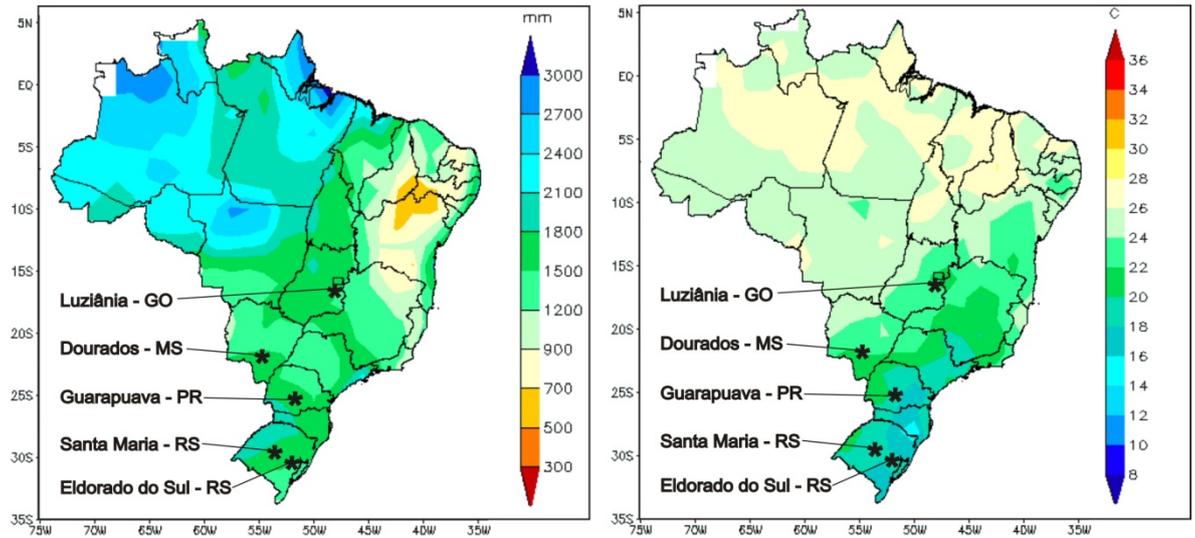


Figura 7. Médias climatológicas de precipitação (a) e temperatura (b) e localização dos solos estudados.

3.3.2 Análises físicas

A análise granulométrica foi realizada pelo método da pipeta após a dispersão das partículas por ultrassom. Para tanto, amostras de 20 g da fração TFSA da camada 0-0,20 m de cada solo, da condição natural, foram adicionadas a tubos de centrifuga de 100 mL contendo 80 mL de água destilada e submetidas a níveis variáveis de energia conforme o solo (entre 200 a 2100 J mL⁻¹), em aparelho de ultrassom Vibracel, marca SONICS e MATERIALS, modelo VC 750, equipado com sonda de 136 mm de comprimento e 13 mm de diâmetro. Detalhes sobre a calibração da energia necessária para a completa dispersão dos solos em partículas primárias são descritos por Inda Junior et al. (2007). Depois de dispersa, a fração argila de cada solo foi coletada por sedimentação segundo a Lei de Stokes. A suspensão de argila foi floculada com HCl 0,1 mol L⁻¹, lavada com solução etanol/água na proporção 1:1 e secada em estufa a 50 °C.

A área superficial específica (ASE) da fração TFSA das camadas 0-0,10 e 0,10-0,20 m foi estimada pelo método de adsorção de água (Quirk, 1955). Amostras de aproximadamente 1,0 g foram colocadas em vidros pesa filtro previamente pesados e submetidas a uma atmosfera de 0 % de umidade (UR = 0%) pelo período de 12 dias em dessecadores contendo pentóxido de fósforo, sendo posteriormente pesadas. Após, pelo mesmo período, as amostras foram submetidas a uma atmosfera de 20 % de umidade (UR = 20%)

em dessecadores contendo acetato de potássio, sendo posteriormente novamente pesadas. Considerando que 1 molécula de água recobre $0,108 \text{ nm}^2$, calculou-se a ASE conforme a seguinte equação:

$$ASE(m^2 g^{-1}) = \left(\frac{6,02214 \times 10^{23} \text{ moléculas H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \right) \times \left(\frac{0,108 \times 10^{-18} \text{ m}^2}{\text{moléculas H}_2\text{O}} \right) \\ \times \left(\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g amostra}} \right)$$

onde, g amostra é a massa de amostra submetida ao pentóxido de fósforo; g H₂O é a diferença entre a massa da amostras submetida ao acetato de potássio e o pentóxido de fósforo.

3.3.3 Difractometria de raios X

As análises de difratometria de raios X (DRX) (Difratômetro Siemens D 5000, com radiação de CoK α e filtro de Fe, em voltagem de 40 kV e corrente de 25 mA), foram realizadas em amostras não orientadas da fração argila total (intervalo de 4 a 60 °2 θ) e da fração óxidos de Fe concentrada (intervalo de 20 a 80 °2 θ) de amostras representativas da camada 0-0,20 m dos solos sob condição natural. A fração óxidos de Fe concentrada foi obtida via tratamento da fração argila com NaOH 5 mol L⁻¹ à quente (Norish e Taylor, 1960; Kämpf e Schwertmann, 1982).

3.3.4 Análises químicas

Os elementos Ca⁺², Mg⁺², K⁺, Al⁺³, H+Al, pH e P foram determinados na fração TFSA da camada 0-0,20 m de profundidade, segundo metodologia descrita por Tedesco et al. (1995) e serviram de base para o cálculo da soma de bases (S), capacidade de troca de cátions (CTC_{pH7}), saturação por bases (V) e saturação por alumínio (m).

O carbono orgânico total (C orgânico) na fração TFSA das camadas 0-0,10 e 0,10-0,20 m de profundidade foi determinado por combustão seca em analisador de carbono SHIMADZU VCSH.

As extrações seletivas de Fe foram realizadas na fração TFSA dos solos nas camadas 0-0,10 e 0,10-0,20 m de profundidade. A extração do Fe relativo à totalidade dos óxidos de Fe pedogênicos (Fed) foi realizada com a utilização de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio em duas extrações sucessivas a 80°C (Mehra e Jackson, 1960; Inda Junior e Kämpf, 2003). O teor

de Fe relativo aos óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Feo) foi obtido através da extração com solução de oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 3,0, no escuro (Schwertmann, 1964), e foi considerado neste estudo como o teor de Fe relativo à ferrihidrita. Os teores de Fe solubilizados foram determinados por espectroscopia de absorção atômica (EAA).

A proporção entre os diferentes tipos de óxidos de Fe identificados nos DRX da fração óxidos de Fe concentrada foi estimada a partir das áreas das reflexões do plano 110 da goethita (Gt-110), do plano 012 da hematita (Hm-012) e do plano 220 da maghemita (Mh-220), obtidas com o auxílio do programa computacional Siemens DIFFRAC plus-EVA; multiplicando-se a área da reflexão Gt-110 por 0,30, uma vez que a intensidade da reflexão Hm-012 e Mh-220 são de 30 % (Almeida et al., 2000; Almeida et al., 2003). A substituição por Al^{+3} na goethita foi estimada segundo a regressão $\text{Al} (\text{mol mol}^{-1}) = 17,30 - 5,72c$ (nm) (Schulze, 1984); na hematita segundo a regressão $\text{Al} (\text{mol mol}^{-1}) = 31,09 - 6,17a_0$ (nm) (Schwertmann et al., 1979); e na maghemita segundo a regressão $\text{Al} (\text{mol mol}^{-1}) = 37,54 - 4,50a_0$ (nm) (Schwertmann e Fechter, 1984). A concentração de cada tipo específico de óxido de Fe foi obtida pela alocação do teor de Fe relativo aos óxidos de Fe cristalinos (Fed – Feo), conforme a proporção dos mesmos em cada solo e considerando suas fórmulas químicas. A razão gibbsita/(gibbsita + caulinita), $G_b / (G_b + C_t)$, foi calculada a partir de difratogramas de lâminas de amostras não orientadas da fração argila total, segundo a relação entre a área das reflexões do plano 002 da gibbsita (IGb-002) e do plano 001 da caulinita (ICt-001) (Dick, 1986; Motta e Kämpf, 1992).

Para a avaliação de adsorção de P, utilizou-se 3,00 g de TFSA, em duplicata, que foi equilibrada com 30 mL de KCl $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo doses de 30, 60, 120, 240, 480, 960, 1920 mg dm^{-3} de P para os Latossolos e 15, 30, 60, 120, 240, 480, 960 mg dm^{-3} para os Argissolos. A suspensão foi agitada horizontalmente por 5 h (Latosolos) ou 2 h (Argissolos), tempos determinados através de testes de estabilização de adsorção em função do tempo (Apêndice I). Após a agitação deixou-se a solução em repouso por 20 h e avaliou-se o teor de P no sobrenadante de acordo com o método Murphy e Riley (1962). A quantidade de P adsorvida nas amostras foi estimada através da diferença entre o P adicionado e o P do sobrenadante. Os valores de capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) foram obtidos com a

utilização dos parâmetros da equação de Langmuir ajustada:

$$P_{ads} = (K P_{max} P_{sol}) + (K P_{sol})$$

Onde, P_{ads} é o P adsorvido na amostra (mg kg^{-1}), P_{sol} é a concentração na solução (mg L^{-1}), K é a constante referente à energia de sorção, P_{max} é a capacidade máxima de adsorção P.

3.3.5 Análise dos dados

As análises de correlação de Pearson entre os parâmetros avaliados e o teste de médias (Tukey, $\alpha = 0,05$) foram realizadas com auxílio do software Statistical Analysis System (SAS for Windows).

3.4 Resultados e discussão

3.4.1 Caracterização dos solos

O teor de argila em cada solo e a caracterização química dos solos sob ambos os sistemas de manejo são apresentados na Tabela 7.

Os Argissolos desenvolvidos de arenito e granito apresentaram teores de argila ($< 230 \text{ g kg}^{-1}$ de solo) inferiores aos Latossolos desenvolvidos de basalto (argila $> 590 \text{ g kg}^{-1}$ de solo). O pH dos solos variou entre 4,8 a 5,2, com exceção do LVAd, o qual teve valores de pH próximo a 6,0. Isso refletiu nos teores de H+Al e saturação por alumínio (m), onde o LVAd teve os menores valores destes parâmetros. A soma de bases (S) variou de 2,96 a $9,79 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, respectivamente, nos solos PVAd e LVdf, sendo o Ca^{+2} o cátion predominante. Os valores de $\text{CTC}_{\text{pH}7}$ variaram entre $7,3 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ no PC do PVAd e $16,6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ no PD do LVdf, sendo a saturação por bases (V) superior a 50 % somente no solos LVAd e LVdf. O teor de P disponível foi superiores no PD em relação ao PC na maioria dos solos, variando de $9,5 \text{ mg kg}^{-1}$ no PC do LBa a 59 mg kg^{-1} no PD do LVAd.

O teor de C orgânico variou expressivamente entre os solos (Figura 8), sendo a amplitude determinada por características dos solos como o teor de argila (Argissolos $<$ Latossolos) e ambientais (temperatura, precipitação), as quais afetam o acúmulo e proteção da matéria orgânica nos diferentes ambientes onde estes solos estão inseridos (Figura 8). O efeito significativo do PD no incremento do C orgânico em relação ao PC foi verificado somente na camada 0-0,10 m dos solos PVd e LBa, provavelmente, devido ao

Tabela 7. Teor de argila e características do complexo sortivo dos solos da profundidade 0 – 0,20 m

Solo	SM	Arg	pH	K	Ca	Mg	Al	H+Al	CTC _{pH7}	S	V	m	P
		g kg ⁻¹					cmol _c kg ⁻¹				%		mg kg ⁻¹
PVAd	PD	65	4,9	0,21	2,4	0,9	1,0	10,9	14,4	3,51	24	22	22,0
	PC		5,0	0,16	2,0	0,8	0,6	4,4	7,3	2,96	40	17	11,0
PVd	PD	228	4,9	0,21	3,2	1,8	0,9	7,7	13,0	5,21	40	15	16,0
	PC		4,8	0,28	4,3	1,5	1,0	8,7	14,8	6,98	41	15	16,0
LBa	PD	642	5,0	0,42	4,3	1,8	0,5	7,7	14,3	6,52	46	7	10,0
	PC		5,0	0,48	3,3	1,2	0,7	8,7	13,7	4,98	36	12	9,5
LVdf	PD	596	5,0	0,49	6,5	2,7	0,4	6,9	16,6	9,69	58	4	37,0
	PC		5,2	0,49	6,8	2,5	0,3	6,2	15,9	9,79	61	3	19,0
LVAd	PD	886	5,8	0,22	4,5	2,2	0,0	4,4	11,3	6,02	61	0	59,0
	PC		6,1	0,29	4,6	2,2	0,0	2,8	9,8	7,09	72	0	11,0

SM = Sistema de Manejo; Arg = argila; V = saturação por bases; m = saturação por alumínio; S = soma de bases.

maior tempo dos experimentos nestas áreas (25 e 32 anos respectivamente). Considerando as duas camadas de solo avaliadas, o teor de Corgânico diminuiu em profundidade em todos os solos sob PD, com exceção do LVdf, enquanto sob PC isso foi observado somente nos solos LVAd e LBA (Figura 8).

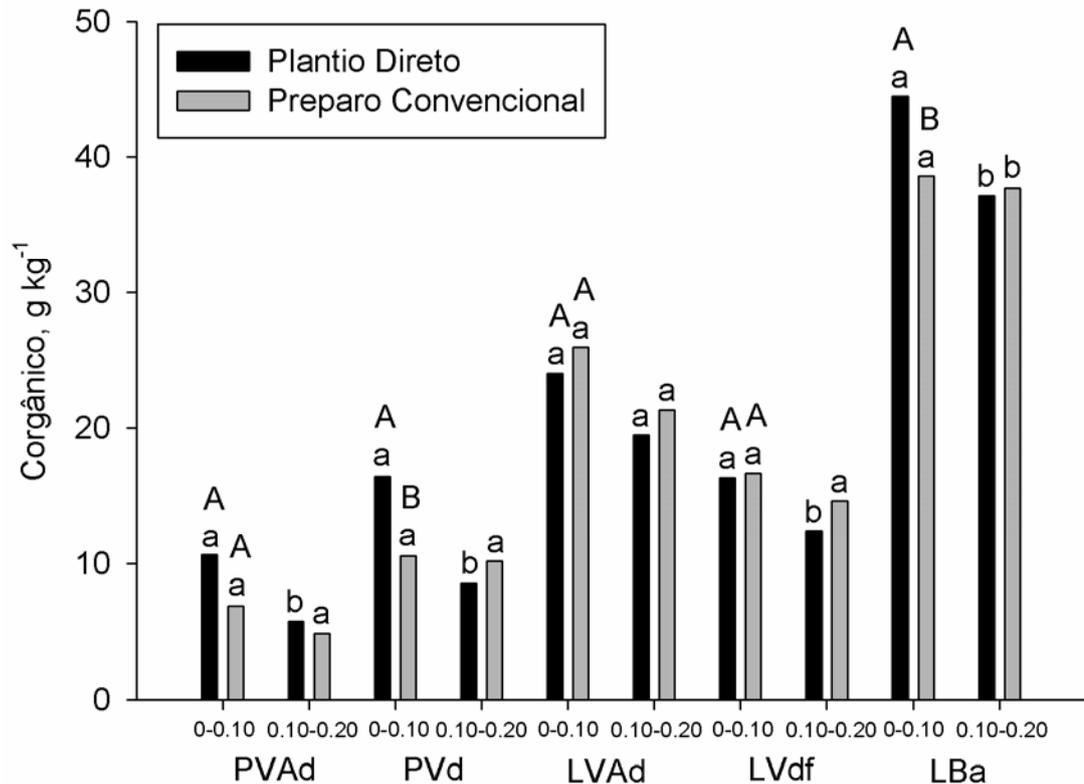


Figura 8. Teor de carbono orgânico total nas duas camadas de cada solo nos dois sistemas de manejo (Letras minúsculas referem-se à comparação de profundidades dentro de cada sistema de manejo; Letras MAIÚSCULAS referem-se à comparação da profundidade 0 – 0,10m entre sistemas de manejo)

A amplitude dos valores de ASE entre os solos variou, aproximadamente, entre 10 e 65 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, tanto no PD quanto no PC (Tabela 8). Nos solos sob PD, os valores de ASE apresentaram tendência de aumento em superfície, enquanto sob PC esse efeito não foi observado devido à intensa mobilização do solo nesse sistema de manejo e consequente diminuição do teor de C. A relação positiva e significativa ($p < 0,0001$) entre os valores de ASE, estimada pelo método de adsorção de água, e os teores de C orgânico (Tabela 7), contrariou relações inversas verificadas em diversos estudos onde

a ASE foi estimada por adsorção de N₂ (Afif et al., 1995; Almeida et al., 2003), possivelmente devido ao bloqueio mais efetivo da molécula apolar do nitrogênio pela matéria orgânica associada a fração argila, dificultado o acesso e recobrimento das superfícies minerais (Almeida et al., 2003).

3.4.2 Composição mineralógica e adsorção de fósforo nos solos

Os solos apresentaram composição mineralógica distinta na fração argila total (Figura 9). Com base na intensidade das reflexões, os solos LVdf, PVd e PVAd apresentaram mineralogia caulinítica ($Gb/(Gb+Ct) \leq 0,10$) (Tabela 8), associada a minerais 2:1 ou 2:1:1 (LVdf e PVAd) e quartzo (PVd e PVAd) que ocorreram em menor proporção. Os solos LVAd e LBa apresentaram mineralogia gibbsítica ($Gb/(Gb+Ct) \geq 0,69$) com presença de minerais 2:1 ou 2:1:1 no LBa.

Na fração óxidos de Fe concentrada os tipos de óxidos de Fe goethita e hematita ocorreram associados em todos os solos (Figura 10). Nos solos PVAd, LBa e LVAd, as razões $Gt/(Gt+Hm) \geq 0,77$ indicaram mineralogia goethítica (Tabela 8). O solo LVdf apresentou predomínio de hematita ($Gt/(Gt+Hm)=0,05$), enquanto no PVd as proporções de goethita e hematita foram semelhantes (Tabela 8). A presença de maghemita foi observada somente no LVdf (Figura 10), onde ocorre em proporção expressiva segundo a razão $Mh/(Mh+Gt+Hm)=0,36$.

Os teores de Fe da totalidade dos óxidos de Fe pedogênicos (Fed) e as concentrações dos tipos específicos de óxidos de Fe identificados em cada solo são apresentados na Tabela 8. A substituição de Fe por Al nos tipos goethita, hematita e maghemita, bem como as fórmulas químicas consideradas para a alocação dos teores de Fe são mostradas na Tabela 9.

Tabela 8. Teores de Fe dos óxidos de Fe pedogênicos, concentração dos tipos específicos de óxidos de Fe, atributos mineralógicos e área superficial específica dos solos

Solo	Prof.	Fed		Ferrihidrita		Goethita		Hematita		Maghemita		Feo/Fed		Gt/ (Gt+Hm)	Gb/ (Gb+Ct)	ASE	
		PD	PC	PD	PC	PD	PC	PD	PC	PD	PC	PD	PC				
m -----g kg ⁻¹ -----																	
PVAd	0-0,10	8,2	7,8	1,2	1,2	7,2	6,8	4,3	4,1	0,0	0,0	0,08	0,09	0,77	0,10	13,4	9,9
	0,10-0,20	8,2	7,6	1,2	1,1	7,2	6,6	4,3	4,0	0,0	0,0	0,08	0,09			11,3	10,0
PVd	0-0,10	12,1	13,5	2,1	2,2	4,8	5,4	11,2	12,6	0,0	0,0	0,10	0,09	0,45	0,09	20,1	17,6
	0,10-0,20	13,8	14,3	2,0	2,2	5,6	5,8	13,0	13,4	0,0	0,0	0,09	0,09			18,8	19,2
LBa	0-0,10	101,5	104,7	6,4	5,4	115,0	119,5	36,3	37,8	0,0	0,0	0,04	0,03	0,89	0,78	63,4	61,0
	0,10-0,20	101,6	106,3	6,5	5,7	115,1	121,2	36,4	38,3	0,0	0,0	0,04	0,03			61,5	60,8
LVdf	0-0,10	115,9	120,3	3,5A	5,5B	5,4	5,6	97,7	100,5	60,2	62,0	0,02	0,03	0,05	0,04	43,0	44,8
	0,10-0,20	117,1	120,2	3,7A	5,2B	5,5	5,6	98,6	100,5	60,8	62,0	0,02	0,03			43,2	44,6
LVAd	0-0,10	34,3	34,4	6,6	6,3	37,8	38,2	9,6	9,7	0,0	0,0	0,11	0,11	0,90	0,69	35,2	36,2
	0,10-0,20	36,1	33,9	6,3	6,1	40,2	37,6	10,2	9,5	0,0	0,0	0,10	0,11			33,8	33,8

Fed: teor de Fe relativo à totalidade dos óxidos de Fe pedogênicos; Feo: teor de Fe extraído por oxalato de amônio; ASE: área superficial específica; PD: sistema de plantio direto; PC: sistema de plantio convencional; Gb: gibbsita; Ct: caulinita; Gt: goethita; Hm: hematita.

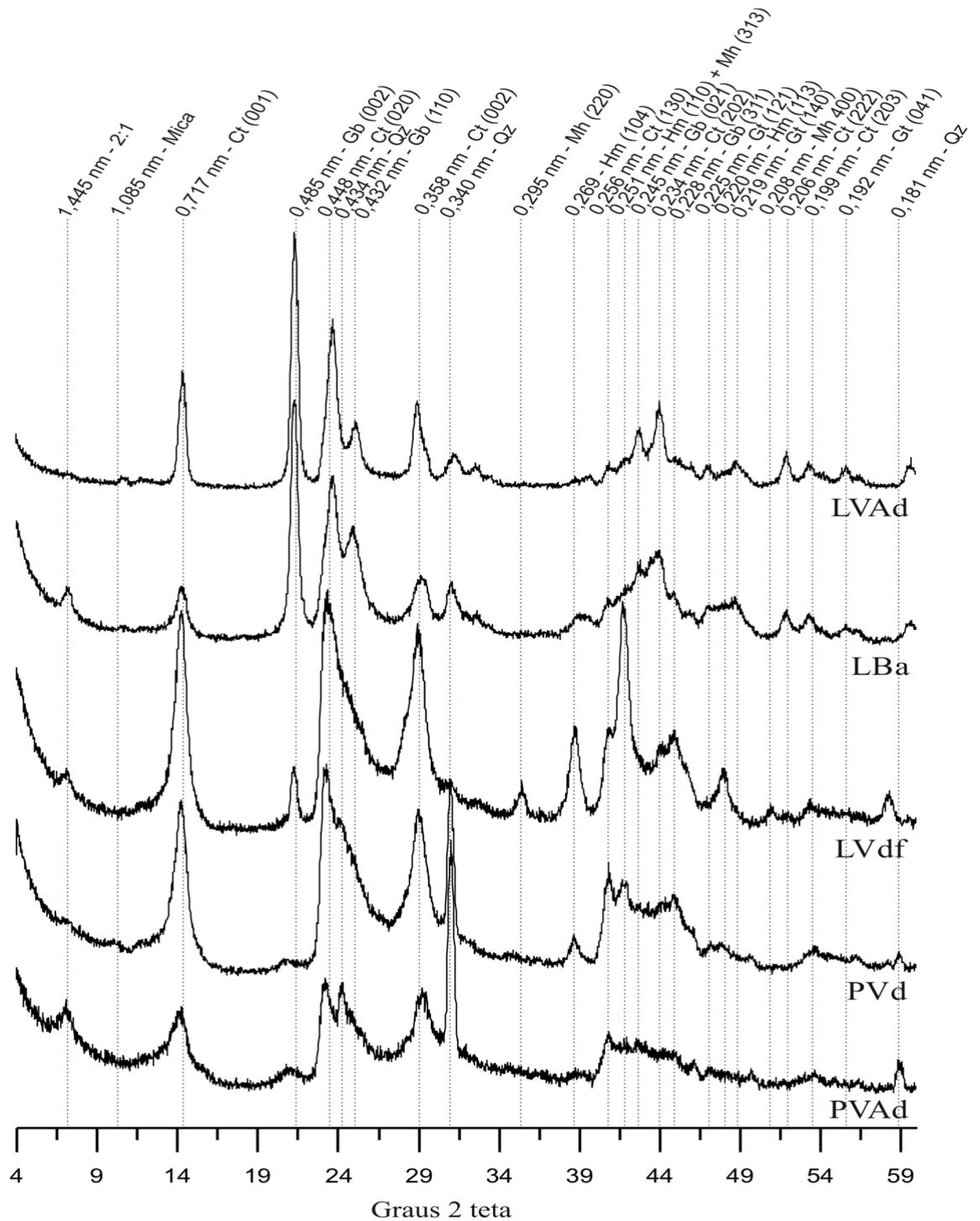


Figura 9. Difratoigramas de raios X da fração argila total dos solos avaliados, obtidos em amostra não orientadas. Ct- caulinita. Qz- quartzo. Gb- gibbsita. Gt- goethita. Hm- hematita. Mh- maghemita

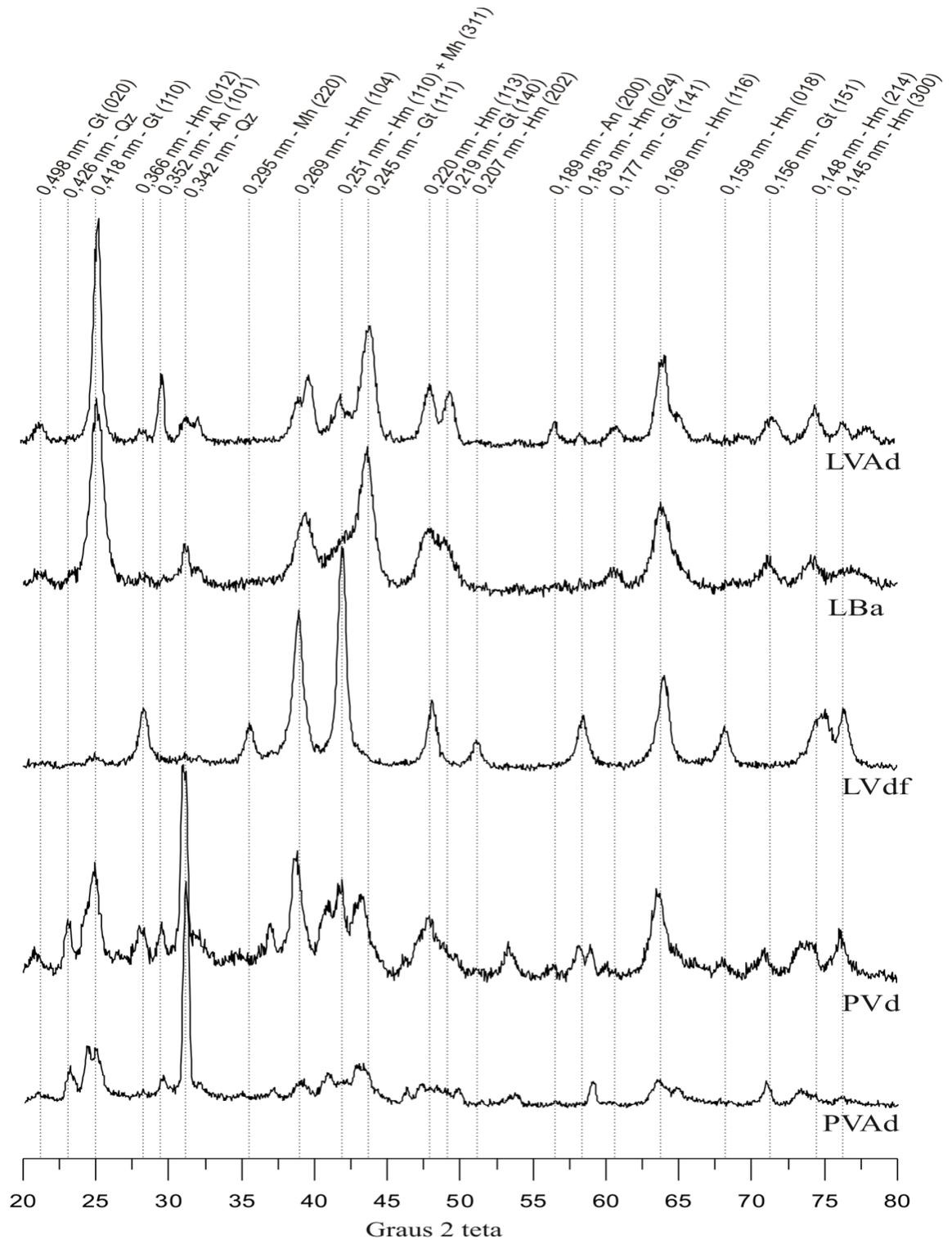


Figura 10. Difratoigramas de raios X da fração óxidos de ferro concentrado dos solos avaliados, obtidos em amostras não orientadas. Qz- quartzo. Gt- goethita. Hm- hematita. Mh- maghemita. An- anatásio

Tabela 9. Substituição isomórfica de Fe por Al (SI) e fórmula química dos óxidos de Fe identificados nos solos

Solo	SI – Hematita	SI – Goethita	SI – Maghemita
	-----mol mol ⁻¹ -----		
PVAd	0,02	0,14	nd
PVd	0,11	0,16	nd
LBa	Nd	0,31	nd
LVdf	0,16	nd	0,16
LVAd	0,14	0,33	nd
Solo	Hematita	Goethita	Maghemita
PVAd	$\alpha\text{-Fe}_{1,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_{0,86}\text{Al}_{0,14}\text{OOH}$	x
PVd	$\alpha\text{-Fe}_{1,78}\text{Al}_{0,22}\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_{0,84}\text{Al}_{0,16}\text{OOH}$	x
LBa	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_{0,69}\text{Al}_{0,31}\text{OOH}$	x
LVdf	$\alpha\text{-Fe}_{1,68}\text{Al}_{0,32}\text{O}_3$	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-Fe}_{1,68}\text{Al}_{0,32}\text{O}_3$
LVAd	$\alpha\text{-Fe}_{1,72}\text{Al}_{0,28}\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}\text{OOH}$	x

Em cada solo, os teores de Fed e a concentração de cada tipo de óxido de Fe foram semelhantes tanto entre os sistemas de manejo como entre as duas profundidades avaliadas, enquanto que, entre os solos, amplitudes importantes foram constatadas (Tabela 8). Os maiores teores de Fed foram obtidos nos solos LVdf e LBa desenvolvidos de basalto (100 – 120 g kg⁻¹), enquanto os solos PVAd e PVd, formados a partir de arenito e granito, apresentaram teores inferiores (7 – 15 g kg⁻¹). A concentração de ferrihidrita nos solos, estimada a partir do Fe extraído por oxalato de amônio (Feo), também mostrou relação com o material de origem, variando entre 3,5 – 6,5 g kg⁻¹ nos Latossolos e 1,1 – 2,2 g kg⁻¹ nos Argissolos. A relação Feo/Fed inferior a 0,11 nos solos indicou a predominância de tipos cristalinos (Schwertmann et al., 1982). As concentrações dos tipos cristalinos de óxidos de Fe mostraram amplitudes expressivas, onde os conteúdos de goethita variaram de 0,3 g kg⁻¹ no PVAd a 121,2 g kg⁻¹ no LBa; e os de hematita variaram entre 5,9 g kg⁻¹ no PVd e 100,5 g kg⁻¹ no LVdf. No LVdf, onde o tipo maghemita foi identificado, sua concentração foi de aproximadamente 61 g kg⁻¹ (Tabela 8).

A CMAP mostrou uma ampla variação entre os solos (Apêndice 2), discriminando três grupos (Figura 11). Em ordem crescente de CMAP, os

Argissolos PVAd e PVd apresentaram os menores valores ($\approx 300 \text{ mg kg}^{-1}$), seguidos dos Latossolos LVAd e LVdf ($\approx 1100 \text{ mg kg}^{-1}$) e do Latossolo LBa que apresentou a maior capacidade de adsorver P ($\approx 4700 \text{ mg kg}^{-1}$). Considerando os atributos mineralógicos, a CMAP apresentou relações positivas com a concentração de óxidos de Fe pedogênicos (Fed) e com a proporção de gibbsita em relação à caulinita nos solos (Tabela 10). A menor capacidade de adsorver P da caulinita em comparação com a gibbsita em solos (Fontes e Weed, 1996; Barbieri et al., 2009; Cessa et al., 2009) tem sido relacionada à menor concentração de sítios OH na sua superfície (Celi et al., 2003).

Considerando os tipos de óxidos de Fe nos solos, a CMAP apresentou relação positiva com a concentração de goethita e de ferrihidrita (Tabela 10). Estes resultados confirmam a importância de formas de baixa cristalinidade como a ferrihidrita na adsorção de P, mesmo em concentrações reduzidas no solo, bem como a maior capacidade de adsorção de P pela goethita em comparação à hematita verificada em estudos anteriores (Curi e Franzmeier, 1984; Fontes e Weed, 1996; Almeida et al., 2003; Cessa et al., 2009; Vilar et al., 2010). Em adição, os resultados vão ao encontro de que a maior adsorção de P pela goethita está relacionada à sua maior área superficial específica, conforme pode ser constatado através da relação significativa ($p < 0,0001$) obtida entre a concentração de goethita e os valores de ASE dos solos (Tabela 10), corroborando com os resultados de Torrent et al. (1994). Ressalta-se que a formação da goethita é favorecida em ambientes que acumulam matéria orgânica no solo (Kämpf e Curi, 2000; Bigham et al., 2002), o que sugere que a relação verificada entre a CMAP e o C orgânico (Tabela 10) é indireta, uma vez que a concentração de goethita influenciou significativamente a CMAP ($p < 0,0001$).

Considerando as relações entre a CMAP e os parâmetros influentes, a menor CMAP dos solos PVAd e PVd foi determinada pela mineralogia caulínica ($Gb/(Gb+Ct) \leq 0,10$), associada as baixas concentrações de óxidos de Fe ($Fed < 15 \text{ g kg}^{-1}$) e, conseqüentemente, reduzida ASE desses solos ($ASE < 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Nos solos LVAd e LVdf, a CMAP foi intermediária aos demais solos, porém determinadas por combinações distintas de atributos mineralógicos. A maior concentração de óxidos de Fe ($115 < Fed < 120 \text{ g kg}^{-1}$) no LVdf, discriminadas predominantemente nos tipos hematita e maghemita,

foram compensadas no LVAd pela concentração de goethita e pela maior proporção de gibbsita ($Gb/(Gb+Ct) = 0,69$). A maior CMAP no LBa resultou de sua mineralogia gibbsítica ($Gb/(Gb+Ct) \leq 0,89$), associada a alta concentração de óxidos de Fe ($Fed > 100 \text{ g kg}^{-1}$), discriminada principalmente no tipo goethita, os quais determinaram as maiores ASE ($60 < ASE < 65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) entre todos os solos.

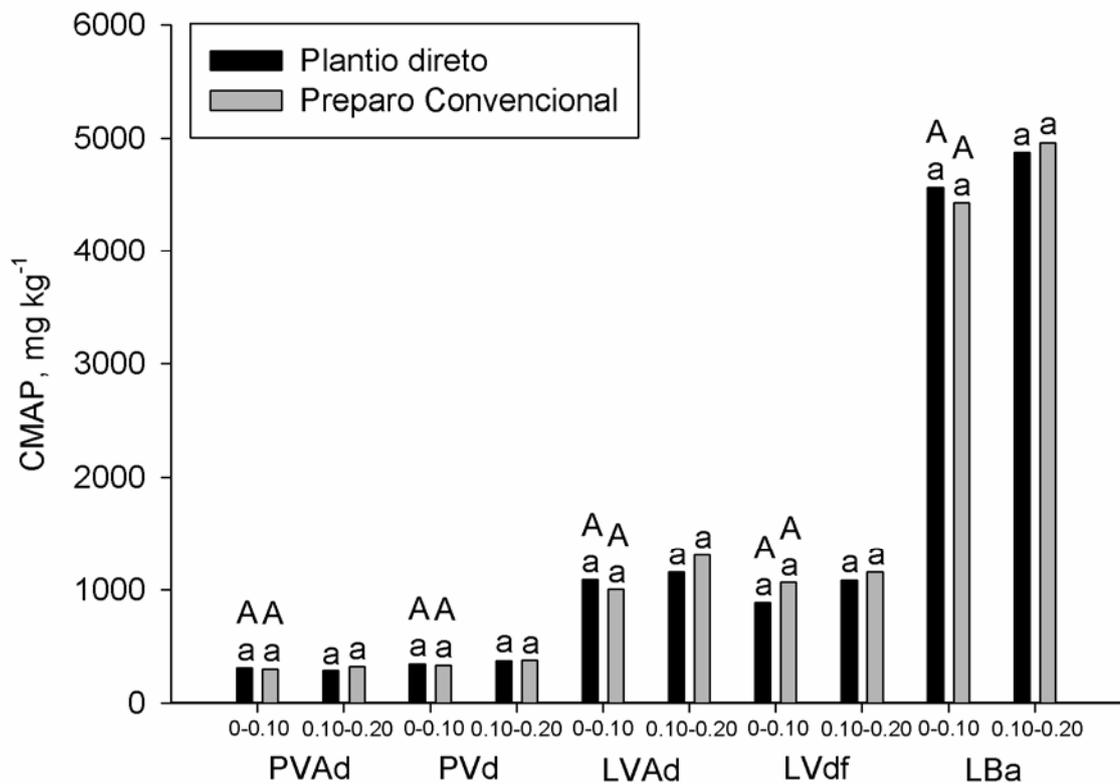


Figura 11. Capacidade máxima de adsorção de fósforo – CMAP - nas duas camadas de cada solo nos dois sistemas de manejo (Letras minúsculas referem-se à comparação de profundidades dentro de cada sistema de manejo; letras MAIÚSCULAS referem-se à comparação da profundidade 0 – 0,10m entre sistemas de manejo)

Tabela 10. Coeficientes de correlação de Pearson (¹) e probabilidade de significância (²) dos parâmetros que interferem na CMAP

CMAP	ASE	C									
		Fed	Goethita	Hematita	Maghemita	Ferrihidrita	Gb/(Gb+Ct)	Argila			
1,0000	0,8713 ¹ <0,0001 ²	0,9252 <0,0001	0,9708 <0,0001	0,1733 0,4649	-0,1403 0,5552	0,6339 0,0027	0,7515● 0,0122	0,4557● 0,1856			
ASE	1,0000	0,8835 <0,0001	0,7908 <0,0001	0,5434 0,0133	0,2732 0,2438	0,8215 <0,0001	0,6848● 0,0289	0,7207● 0,1696			
C		1,0000	0,9403 <0,0001	0,1131 0,6350	-0,1761 0,4578	0,7879 <0,0001	0,8767● 0,0009	0,6644● 0,2213			
orgânico											

CMAP: capacidade máxima de adsorção de fósforo; ASE: área superficial específica; Fed: teor de Fe relativo à totalidade do óxidos de Fe pedogênicos; Gb: gibbsita; Ct: caulinita

3.4.3 Efeito do sistema de manejo na adsorção de fósforo

A CMAP determinada nos solos sob ambos os sistemas de manejo e em duas profundidades está apresentada na Figura 11. Em cada solo, a CMAP foi similar nas profundidades 0-0,10 m e 0,10-0,20 m, mesmo com o maior aporte de C orgânico pelo PD na camada 0-0,10 m dos solos PVd e LBa. A ausência de efeito dos sistemas de manejo do solo sobre a CMAP também foi observada em dois Latossolos e um Argissolo do sul do Brasil conduzidos sob diferentes sistemas de manejo do solo (Rheinheimer et al., 2003). Entretanto, esses resultados divergem de estudos que indicam que as interações entre compostos orgânicos e superfícies minerais reduzem a capacidade de adsorção de P no solo (Schwertmann et al., 1986; Almeida et al., 2003; Souza et al., 2006), muito embora os referidos autores não tenham avaliado, especificamente, o efeito de sistemas de manejo sobre a CMAP no solo, e sim a CMAP de diferentes classes de solos.

Os resultados obtidos neste estudo podem ter sido influenciados pela espessura da camada superficial avaliada (0-0,10 m). O acúmulo de C orgânico no solo em PD, cuja expressão, normalmente, é maior nos primeiros centímetros a partir da superfície do solo (0-0,025 e 0,025-0,05 m), pode ter sido diluído pela amostragem na camada 0-0,10 m. Além disso, o procedimento de moagem do solo para obtenção da TFSA destrói a agregação proporcionada pelo PD, expondo sítios de adsorção de P que estariam menos expostos na condição natural do sistema de manejo.

3.5 Conclusões

A diversidade da composição mineralógica dos solos determinou uma expressiva variação da capacidade máxima de adsorção de fósforo entre os solos. A capacidade de adsorção dos solos seguiu a sequência PVAd \approx PVd < LVAd \approx LVdf < LBa, sendo seu aumento relacionado positivamente ao teor de Fe relativo aos óxidos de Fe pedogênicos, à concentração dos tipos de óxidos de Fe goethita e ferrihidrita e à proporção de gibbsita em relação a caulinita, os quais foram determinantes no aumento da área superficial específica dos solos. A capacidade máxima de adsorção de fósforo em cada solo não foi afetada pelo incremento de carbono orgânico total no plantio direto e pela profundidade

de amostragem. Isso pode ter sido influenciado pela espessura das camadas superficiais avaliadas ou pela metodologia de determinação da capacidade máxima de adsorção de fósforo a partir da fração terra fina seca ao ar.

3.6 Referências Bibliográficas

- AFIF, E.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Organic matter delays but does not prevent phosphate sorption by Cerrado soils from Brazil. **Soil Science**, Baltimore, v. 159, p. 207-211, 1995.
- ALMEIDA, J. A.; MAÇANEIRO, K. C.; KLAMT, E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do Planalto de Lages (SC). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 815-828, 2000.
- ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do Extremo-Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 985-1002, 2003.
- BARBIERI, D. M. et al. Hillslope curvature, clay mineralogy, and phosphorus adsorption in an Alfisol cultivated with sugarcane. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 66, p. 819-826, 2009.
- BIGHAM, J. M.; FITZPATRICK, R. W.; SCHULZE, D. Iron oxides. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. p. 323-366. (Book Series, 7).
- BOSCHETTI, A. N. G.; QUINTERO, G. C. E.; BENAVIDEZ, Q. R. A. Caracterização do fator capacidade de fósforo em solos de Entre Rios, Argentina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 95-99, 1998.
- CELI, L.; De LUCA, G.; BARBERIS, E. Effects of interaction of organic and inorganic P with ferrihydrite and kaolinite-iron oxide systems on iron release. **Soil Science**, Baltimore, v. 168, p. 479-488, 2003.
- CESSA, R. M. A. et al. Adsorção de fósforo em frações argila na presença de ácido fúlvico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p.1535-1542, 2010.
- CESSA, R. M. A. et al. E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p.1153-1162, 2009.
- CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. Toposequence of Oxisols from the central plateau of Brazil. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.

- 48, p. 341-346, 1984.
- DICK, D. P. **Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos**. 1986. 196 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro : Embrapa, 2006. 306 p.
- FARIAS, D. R. et al. Fósforo em solos representativos do Estado da Paraíba. I - isotermas de adsorção e medidas do fator capacidade de fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p.623-632, 2009.
- FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 72, p.37-51, 1996.
- INDA JUNIOR, A. V. et al. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organo-minerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, p. 1301-1307, 2007.
- INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 1139-1147, 2003.
- INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 851-866, 2005.
- INDA, A. V et al. **Dinâmica dos óxidos de ferro em Argissolo Vermelho subtropical sob influência do sistema de plantio direto há longo prazo (21 anos)**. 2011. (Documento não publicado).
- JOHNSON, S.; LOEPPERT, R. H. Role of organic acids in phosphate mobilization from iron oxide. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 70, p. 222-234, 2006.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. p. 1-54. v. 3.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 1, p. 107-138, 2000.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5M - NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 30, p. 401-408, 1982.
- LIU, F.; HE, J.; COLOMBO, C. Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate. **Soil Science**, Baltimore,

- v. 164, p. 180-189, 1999.
- MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxides removal from soil and clays by a dithionite-citrate system buffred with sodium bicarbonate. **Proceedings Clays and Clay Minerals Conference**, London, v. 7, 1960, p. 317-327, 1960.
- MIKUTTA, C.; LANG, F.; KAUPENJOHANN, M. Kinetics of phosphate sorption to polygalacturonate-coated goethite. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 70, p. 541-549, 2006.
- MOTTA, P. E. F.; KÄMPF, N. Iron oxide properties as support to soil morphological features for prediction of moisture regimes in Oxisols of Central Brazil. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, Weinheim, v. 155 p. 385-390, 1992.
- MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, Oxford, v. 27, p. 31-36, 1962.
- NITZSCHE, R. P. et al. X-ray diffraction and infrared characterization of Oxisols from central and southeastern Brazil. **Clay Minerals**, London, v. 43, p. 549–560, 2008.
- NORRISH, K.; TAYLOR, R. M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **Journal Soil Science**, Oxford, v. 2, p. 294-306, 1961.
- NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399 p.
- OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Science Society American - Proceedings**, Madison, v. 21, p.144-149, 1957.
- PEREIRA, M. G. et al. Carbono, matéria orgânica leve e fósforo remanescente em diferentes sistemas de manejo do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 45, p. 508-514, 2010.
- QUIRK, J. P. Significance of surface areas calculated from water vapor sorption isotherms by use of the B.E.T equations. **Soil Science**, Baltimore, v. 80, p. 423-430, 1955.
- RANNO, S. K. et al. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 21-28, 2007.
- RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I.; CONTE, E. Sorção de fósforo em função do teor inicial e de sistemas de manejo de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 41-49, 2003.

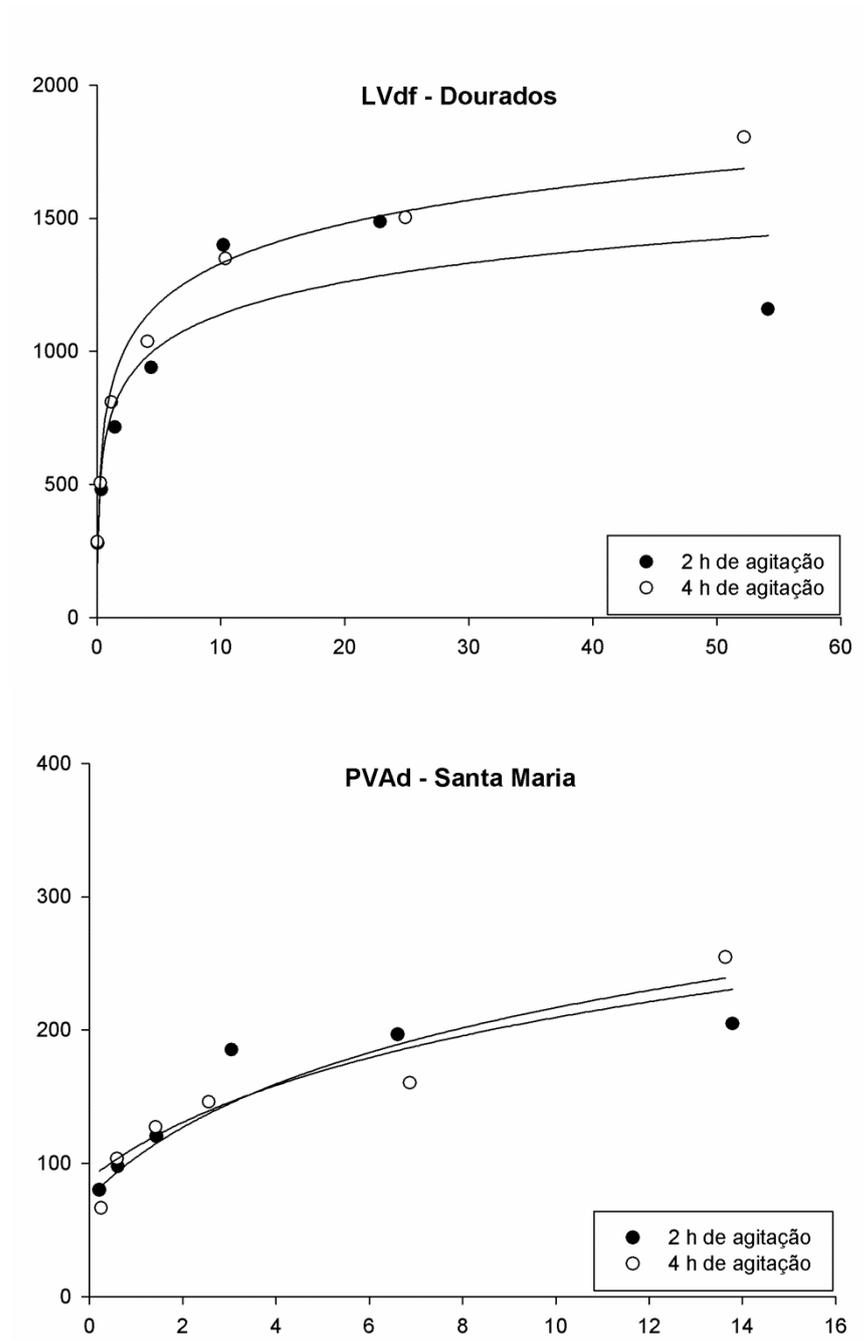
- SANTOS, D. R.; GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema de plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, p. 576-586, 2008.
- SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, London, v. 43, p. 137-154, 2008.
- SCHULZE, D. G. The influence of aluminum on iron oxides: VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays Clay Minerals**, Boulder, v. 32, p. 36-44, 1984.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisen oxides des boden durch estration unit saurer ammoniumoxalat-losung. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, Weinheim, v. 105, p. 194-202, 1964.
- SCHWERTMANN, U. et al. The influence of aluminum on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays Clay Minererals**, Boulder, v. 27, p. 105-112, 1979.
- SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H. The influence of aluminium on iron oxides: XI. Aluminium-substituted maghemite in soils and its formation. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 48, p. 1462-1463, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; KODAMA, H.; FISCHER, W. R. Mutual interactions between organic and iron oxides. In: HUANG, P. M.; SCHNITZER, M. (Ed.). **Interactions of soil minerals with natural organics and microbes**. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p. 223-250. (SSSA Special Publication, 17).
- SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D. G.; MURAD, E. Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential x-ray diffraction and mössbauer spectroscopy. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 46, p. 869-875, 1982.
- SILVA NETO, L. F. et al. Óxidos de ferro em latossolos tropical e subtropical brasileiros em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1873-1881, 2008.
- SOUZA, R. F. et al. Calagem e adubação orgânica: influência na adsorção de fósforo em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 975-983, 2006.
- TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174 p. (Boletim técnico, 5).
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. Phosphate sorption by natural hematites. **European Journal Soil Science**, Oxford, v. 45, p. 45-51,

1994.

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

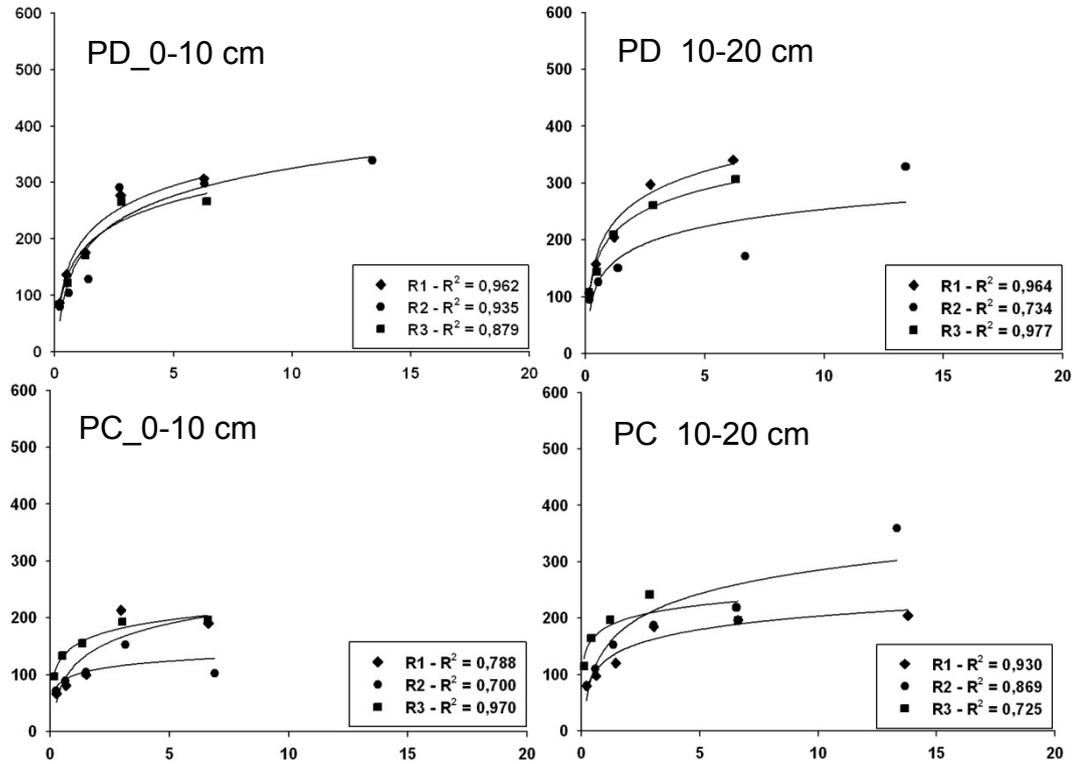
VILAR, C. C. et al. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 1059-1068, 2010.

Apêndice 1. Testes de capacidade máxima de adsorção de P em diferentes tempos de agitação para Argissolos e Latossolos (eixo das abscissas: [P] na solução de equilíbrio no volume de 30 ml; eixo das ordenadas: adsorção de P no solo mg kg⁻¹).

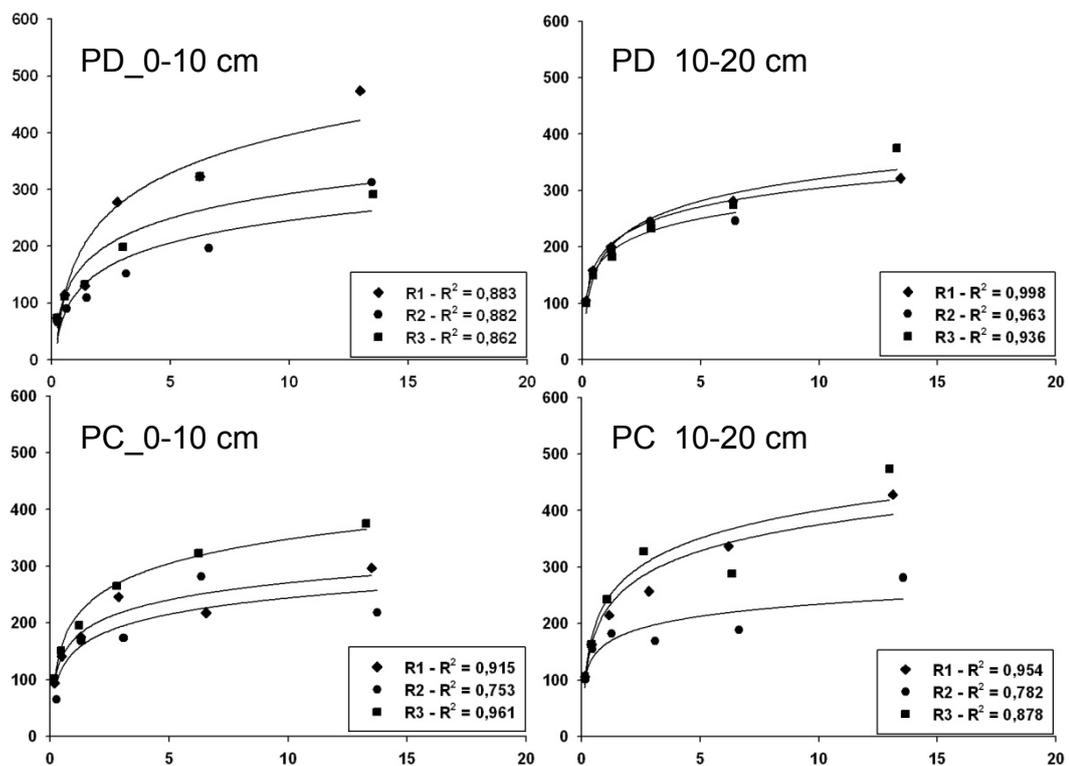


Apêndice 2. Curvas de adsorção de P ajustadas pelo modelo de Langmuir para todos os solos, sistemas de manejo e profundidades avaliadas.

Santa Maria - PVAd

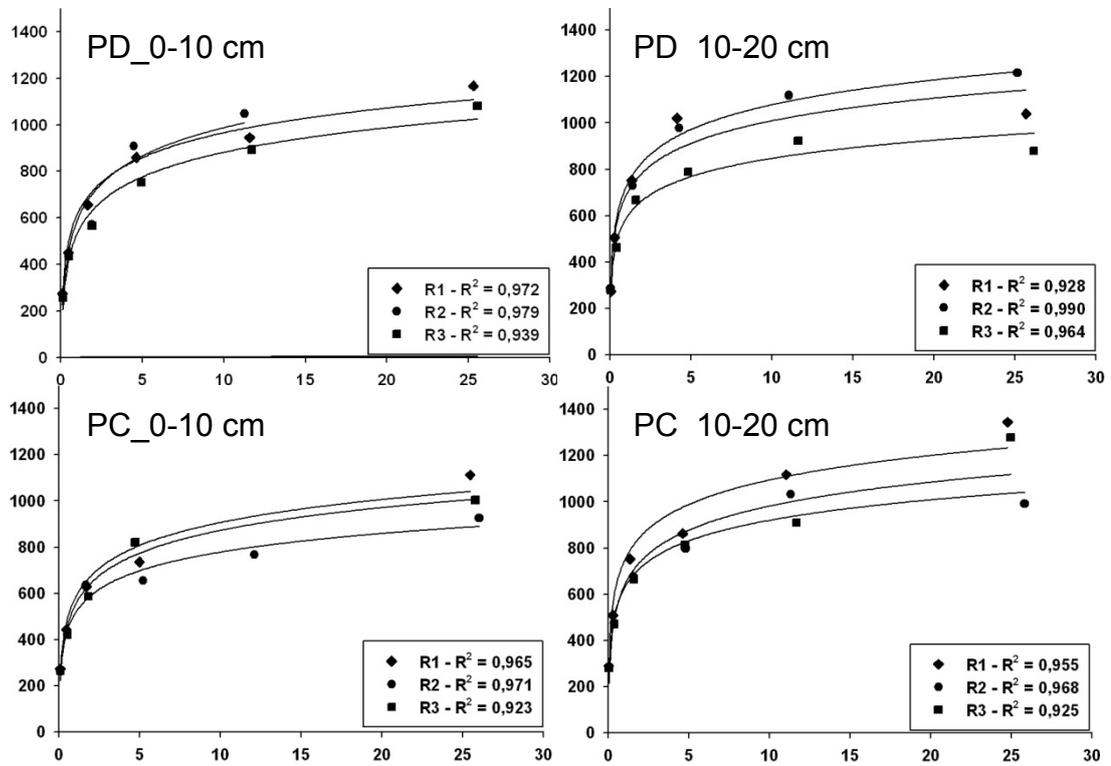
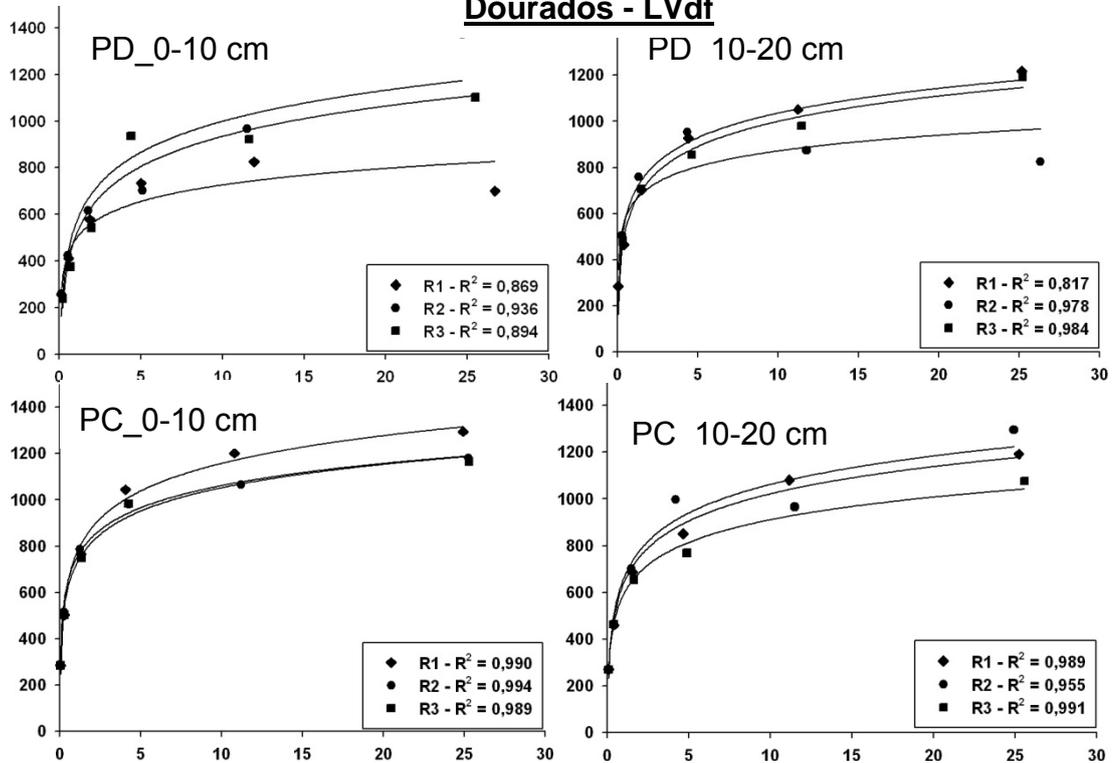


Eldorado do Sul - PVd



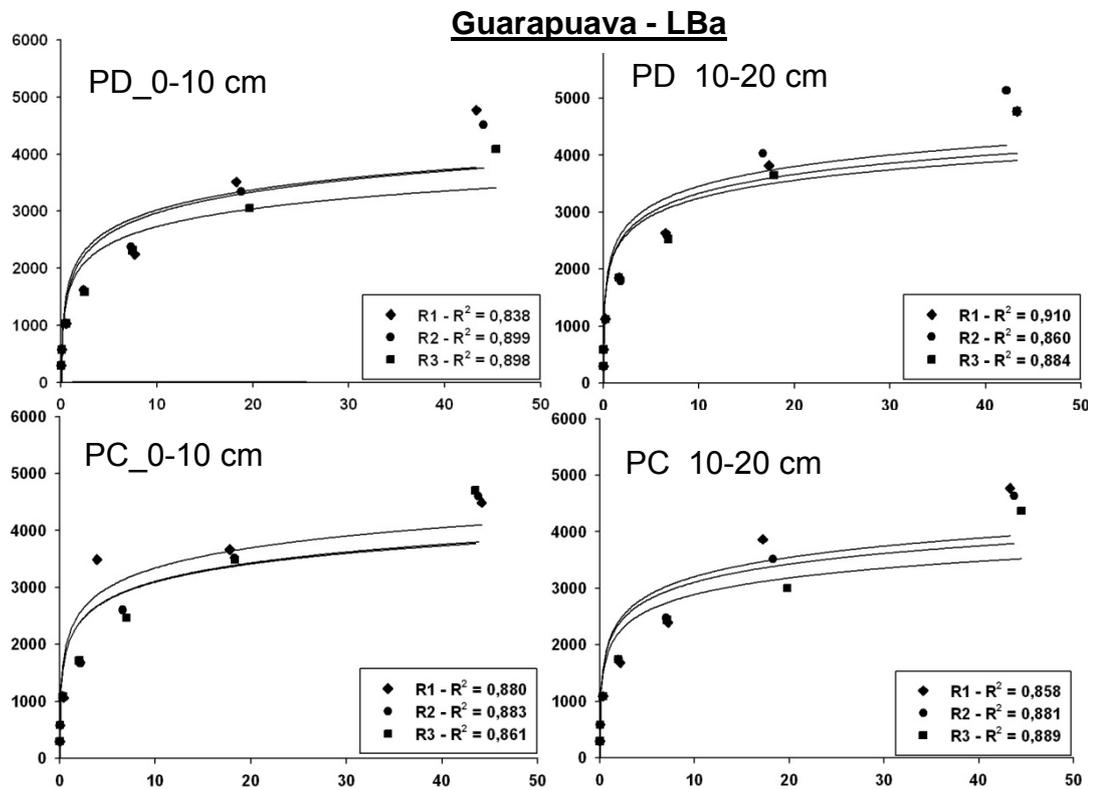
(eixo das abscissas: [P] na solução de equilíbrio no volume de 30 ml; eixo das ordenadas: adsorção de P no solo mg kg⁻¹).

Apêndice 2: Continuação...

Luziânia - LVAd**Dourados - LVdf**

(eixo das abscissas: [P] na solução de equilíbrio no volume de 30 ml; eixo das ordenadas: adsorção de P no solo mg kg^{-1}).

Apêndice 2: Continuação...



(eixo das abscissas: [P] na solução de equilíbrio no volume de 30 ml; eixo das ordenadas: adsorção de P no solo mg kg⁻¹).