

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**GÊNESE, MINERALOGIA E DINÂMICA DO FÓSFORO NOS
SOLOS DO PLANALTO OCIDENTAL PAULISTA**

**Romário Pimenta Gomes
Engenheiro Agrônomo**

2017

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**GÊNESE, MINERALOGIA E DINÂMICA DO FÓSFORO NOS
SOLOS DO PLANALTO OCIDENTAL PAULISTA**

Romário Pimenta Gomes

Orientador: Prof. Dr. José Marques Júnior

Coorientadora: Dra. Lívia Arantes Camargo

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Câmpus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Agronomia (Ciência do Solo).

2017

G633 g Gomes, Romário Pimenta
Gênese, mineralogia e dinâmica do fósforo nos solos do
Planalto Ocidental Paulista / Romário Pimenta Gomes. --
Jaboticabal, 2017
xiv, 76 p. : il. ; 29 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2017
Orientador: José Marques Júnior
Banca examinadora: Mara Cristina Pessôa da Cruz, Antônio
Carlos de Azevedo.
Bibliografia

1. Óxidos de ferro. 2. Fósforo. 3. Espectroscopia de
reflectância difusa. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de
Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.416.2

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
– Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Jaboticabal



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

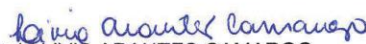
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: GÊNESE, MINERALOGIA E DINÂMICA DO FÓSFORO NOS SOLOS DO PLANALTO OCIDENTAL PAULISTA

AUTOR: ROMÁRIO PIMENTA GOMES

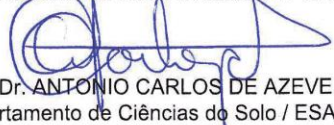
ORIENTADOR: JOSÉ MARQUES JUNIOR

COORDENADORA: LIVIA ARANTES CAMARGO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em AGRONOMIA (CIÊNCIA DO SOLO), pela Comissão Examinadora:


Pós-doutoranda LIVIA ARANTES CAMARGO
Departamento de Ciências Exatas / FCAV / UNESP - Jaboticabal


Profa. Dra. MARA CRISTINA PESSOA DA CRUZ
Departamento de Solos e Adubos / FCAV / UNESP - Jaboticabal


Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DE AZEVEDO
Departamento de Ciências do Solo / ESALQ/USP - Piracicaba/SP

Jaboticabal, 27 de julho de 2017

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

ROMÁRIO PIMENTA GOMES – nascido no dia 26 de julho de 1994, no município de Manicoré – AM, cursou Engenharia Agrônômica pela Universidade Federal do Amazonas – Câmpus de Humaitá – AM, de 2010 a 2016. Foi bolsista de iniciação científica no período de 2011 a 2015. Atualmente é aluno de Mestrado do curso de Pós-Graduação em Agronomia (Ciência do Solo) pela FCAV/UNESP Jaboticabal (Bolsista CAPES). Membro do grupo de pesquisa Caracterização do Solo para fins de Manejo Específico (CSME) da UNESP Câmpus de Jaboticabal.

*“Se não puder voar, corra. Se não puder correr, ande. Se não puder andar, rasteje,
mas continue em frente de qualquer jeito.”*

(Martin Luther King)

DEDICO

A Deus,
pelo dom da vida.

Aos meus pais,

Maria Helena Pimenta Gomes e Rosinei da Costa Gomes,
pela educação, valores e incentivo, a minha família pela fé em mim e apoio moral.

OFEREÇO

Aos meus pais Maria Helena Pimenta Gomes e Rosinei da Costa Gomes, por serem os pilares de minha caminhada na vida, por sempre lutarem pelo meu melhor, por me darem amor, carinho e incentivo, sem dúvida sendo meus exemplos de caráter, determinação e superação. Essas palavras não bastam, faltam adjetivos para expressar meu sentimento de gratidão e carinho por vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelas bênçãos a mim concedidas, por me proteger e me guiar em cada etapa de minha vida.

À Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, pela realização deste curso de pós-graduação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo financiamento da bolsa de estudos.

Ao MCTI/CNPQ – Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações/Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Universal/2016 (Processo n. 402796/2016-0).

Ao meu orientador Prof. Dr. José Marques Júnior e a minha coorientadora Lívia Arantes Camargo, pelos ensinamentos, orientação e confiança, durante esse período de mestrado.

Aos professores membros da Banca de Qualificação, Newton La Scala Júnior e Marcílio Vieira Martins Filho, cujas correções e sugestões contribuíram, de forma significativa, para a melhoria do presente estudo.

Aos professores membros da Banca de Defesa, Mara Cristina Pessôa da Cruz e Antônio Carlos de Azevedo, pela disponibilidade e contribuições para a melhoria do trabalho e o avanço profissional.

Ao meu amigo e parceiro nesta trajetória de mestrado Laércio Santos Silva, por todo apoio, ajuda e acompanhamento pessoal e profissional.

Agradeço a todos os integrantes do grupo Caracterização do Solo para Fins de Manejo Específico (CSME), Angélica Bahia, Diego Siqueira, Ivanildo Amorim, Ludmila Freitas, Renato Aquino, Danilo Baldo, Milene Moara, Daniel de Bortoli, Rafael Peluco, Vinicius Augusto, Kathleen Fernandes, Nelida Quiñonez, Gabriel Cirilo, Gustavo, Frederico Sianci e Beatriz França, pela troca de experiências e acompanhamento durante a pesquisa e a realização deste trabalho.

A minha família, em especial aos meus avôs e avós, pela confiança e amor, ao meu irmão Roberto Pimenta Gomes pelo apoio e incentivo sempre que preciso.

A todos os que, verdadeiramente, torceram por mim e que de forma direta ou indireta contribuíram para a conclusão deste curso de mestrado.

Muito obrigado!

SUMÁRIO

RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xiv
CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
1.1 Introdução	1
1.2 Revisão de Literatura	4
1.2.1 Impacto global do fósforo	4
1.2.2 Influência da geologia e da dissecação da paisagem na mineralogia da argila dos solos tropicais.....	6
1.2.3 Relações entre a mineralogia da fração argila e o fósforo no solo.....	10
1.2.4 Fósforo no solo.....	14
1.2.5 Uso de espectroscopia de reflectância difusa nos atributos do solo	16
1.2.6 Caracterização do Planalto Ocidental Paulista.....	18
REFERÊNCIAS.....	20
CAPÍTULO 2 – MINERALOGIA DA ARGILA RELACIONADA AO FÓSFORO NOS COMPARTIMENTOS GEOLÓGICOS E GEOMORFOLÓGICOS DO PLANALTO OCIDENTAL PAULISTA (SÃO PAULO, BRASIL).....	36
Resumo.....	36
Abstract.....	37
2.1 Introdução	38
2.2 Material e Métodos.....	40
2.2.1 Localização e caracterização da área	40
2.2.2 Compartimentos da paisagem.....	41
2.2.3 Planejamento amostral.....	43
2.2.4 Metodologia de laboratório	45
2.2.4.1 Análises químicas e granulométricas	45
2.2.4.2 Análises mineralógicas.....	47
2.2.4.3 Fósforo total.	48

2.2.4.3.1 Digestão por aqua régia invertida (teor semitotal EPA 3051A)	48
2.2.4.3.2 Digestão por ácido fluorídrico (HF) + nítrico (HNO ₃)	49
2.2.4.4 Fósforo adsorvido.....	49
2.2.4.5 Resina trocadora de ânions.....	49
2.2.4.6 Análises por espectroscopia de reflectância difusa (ERD).....	50
2.2.4.7 Análises quimiométricas.....	51
2.2.5 Análise estatística	52
2.3 Resultados e Discussão.....	52
2.3.1 Mineralogia da fração argila e conteúdo total de P	52
2.3.2 Cristalinidade dos principais minerais da argila e conteúdo adsorvido e disponível de P	55
2.3.3 Assinatura espectral dos solos relacionada ao conteúdo de P total e adsorvido ..	58
2.4 Conclusões.....	65
REFERÊNCIAS	65

GÊNESE, MINERALOGIA E DINÂMICA DO FÓSFORO NOS SOLOS DO PLANALTO OCIDENTAL PAULISTA

Resumo – Nos solos tropicais, o fenômeno de adsorção de fósforo é regido pela mineralogia da fração argila, que, por sua vez, é afetada pelo material de origem e intensidade de dissecação da paisagem. Desse modo, objetivou-se relacionar o fósforo total e adsorvido com principais minerais da fração argila dos solos do Planalto Ocidental Paulista, São Paulo, associando com a geologia e o grau de dissecação da paisagem. Foram selecionadas cinquenta e cinco amostras de solo representativas da variabilidade fisiográfica do Planalto Ocidental Paulista, na profundidade de 0,0 – 0,2 m, para a caracterização das formas de fósforo, mineralogia da argila por difração de raios-x (DRX) e espectroscopia de reflectância difusa (ERD); utilizou-se também calibração quimiométrica através da regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR). Verificou-se que o P total e o P adsorvido são influenciados pela geologia e grau de dissecação da paisagem, e são covariativos dos óxidos de Fe e Al, sendo esses óxidos importantes indicadores de ambientes com maiores e menores potenciais de adsorção e com baixos e altos teores de P. A caracterização das curvas espectrais permite diferenciar o conteúdo de P total com base na mineralogia da fração argila. A análise por regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) dos dados espectrais evidencia a influência dos óxidos de ferro no conteúdo de P total e adsorvido, sendo a Hm ao P total e a Gt ao P adsorvido.

Palavras-chave: hematita, goethita, espectroscopia de reflectância difusa, PLSR, adsorção de P.

GENESIS, MINERALOGY AND DYNAMICS OF THE PHOSPHORUS IN THE SOILS OF THE WESTERN PAULISTA PLATEAU

Abstract – In tropical soils, the phenomenon of phosphorus adsorption is governed by the mineralogy of the clay fraction, which in turn is affected by the material of origin and intensity of dissection of the landscape. The objective was to relate the total phosphorus and adsorbed with the main minerals of the clay fraction of the soils of the Planalto Ocidental Paulista, associating with the geology and the degree of dissection of the landscape. Were selected fifty - five soil samples representative of the physiographic variability of the Planalto Ocidental Paulista, in the depth of 0.0 - 0.2 m, for the characterization of phosphorus forms, clay mineralogy by X - ray diffraction (XRD) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS); it was also used chemometric calibration Through the partial least squares regression (PLSR). It was verified that the total P and adsorbed P are influenced by the geology and degree of dissection of the landscape, and are covariate of the Fe and Al oxides, and these oxides are important indicators of environments with higher and lower adsorption potentials and with low and high levels of P. The characterization of the spectral curves allows to differentiate the total P content based on the mineralogy of the clay fraction. Partial least squares regression analysis (PLSR) of the spectral data shows the influence of iron oxides on the total and adsorbed P content, with Hm at the total P and Gt at the adsorbed P.

Keywords: hematite, goethite, diffuse reflectance spectroscopy, PLSR, adsorption P.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 (Capítulo 1)** – Limites planetários para um espaço operacional seguro para a humanidade na terra, por Rockstrom et al. (2009) (a) e Hunter et al. (2016) (b).....5
- Figura 2 (Capítulo 1)** – Proposta de modelo de evolução da paisagem (geomorfogênese) no Planalto Ocidental Paulista. Adaptado do Projeto CNPQ (Proc.n. 402796/2016-0).....7
- Figura 3 (Capítulo 1)** – Análise bibliométrica dos termos “phosphorus e mineralogy” na base de dados SCOPUS (pesquisa realizada em junho de 2017)..12
- Figura 4 (Capítulo 1)** – Parte do ciclo do fósforo no ambiente. Adaptado de Fink, Inda e Barrón (2016). 14
- Figura 5 (Capítulo 1)** – a) Mapa do Brasil; b) mapa do Estado de São Paulo; c) unidade morfoescultural, e d) modelo litoestratigráfico da Bacia Bauru proposto por Fernandes e Coimbra (2000)..19
- Figura 1 (Capítulo 2)** – a) Mapa do Brasil; b) mapa do Estado de São Paulo; c) mapa da intensidade de formas do terreno pela assinatura geomorfométrica (escala ultradetalhada < 1:5.000). Adaptado de Silva (2016); d) unidades de dissecação da paisagem propostas por Silva (2016) a partir do mapa de intensidade de formas do terreno.....42
- Figura 2 (Capítulo 2)** – a) Mapa de ferro ditonito do Planalto Ocidental Paulista; b) mapa de ferro oxalato do Planalto Ocidental Paulista; c) mapa geológico atualizado do Planalto Ocidental Paulista (escala semidetalhada 1:200.000). Adaptado de Fernandes et al. (2007).....44
- Figura 3 (Capítulo 2)** – Esquema de funcionamento do equipamento espectrofotômetro Lambda 950 UV/Vis/NIR acoplado com uma esfera integradora de 150 mm de diâmetro. Adaptado de Barrón, UCO.....50
- Figura 4 (Capítulo 2)** – Espectros de reflectância difusa (ERD) representativos dos compartimentos geológicos: Formações Serra Geral (SG) e Vale do Rio do Peixe (VRP) do Planalto Ocidental Paulista. Grau de dissecação da paisagem: Pouco dissecada (Pd), Intermediariamente dissecada (Id) e Altamente dissecada (Ad). Teores de óxidos de ferro totais no extrato sulfúrico (Fe_2O_3), fósforo total (P_{HNO_3+HF}).60
- Figura 5 (Capítulo 2)** – Importância da variável para projeção (VIP) do P total (HNO_3+HF) (a) e P adsorvido (b) medida no VIS-NIR.62

Figura 6 (Capítulo 2) – Modelos de regressão: Ptotal ($P_{\text{HNO}_3+\text{HF}}$) correlacionado com a hematita (Hm) determinada por DRX (a) e ERD (b) e P adsorvido com goethita (Gt) por DRX (c) e ERD (d).....64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 (Capítulo 1) – Estudos desenvolvidos nos últimos anos pelo grupo CSME (Caracterização de solos para fins de manejo específico) sobre fósforo e mineralogia da fração argila nos solos dentro do Planalto Ocidental Paulista.....	13
Tabela 1 (Capítulo 2) – Geologia, geomorfologia e classificação dos solos estudados.....	43
Tabela 2 (Capítulo 2) – Valores médios dos atributos químicos e granulométricos dos pontos selecionados nos solos do Planalto Ocidental Paulista, na profundidade 0,0 - 0,20 m.....	46
Tabela 3 (Capítulo 2) – Valores médios dos principais constituintes mineralógicos encontrados na fração argila e fósforo total nos solos do Planalto Ocidental Paulista, na profundidade 0,0 - 0,20 m.....	53
Tabela 4 (Capítulo 2) – Valores médios de P adsorvido, resina e atributos cristalográficos dos principais minerais da fração argila dos solos do Planalto Ocidental Paulista, na profundidade 0,0 - 0,20 m.....	57
Tabela 5 (Capítulo 2) – Resumo dos resultados obtidos pela calibração dos modelos de regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) para o P total (HNO ₃ +HF), P adsorvido, utilizando espectros no visível e infravermelho próximo (VIS-NIR).....	61
Tabela 6 (Capítulo 2) – Valores médios de hematita (Hm) e goethita (Gt) por difração de raios-x (DRX) e espectroscopia de reflectância difusa (ERD) nos solos do Planalto Ocidental Paulista, na profundidade 0,0 - 0,20 m.....	63

CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 Introdução

O Planalto Ocidental Paulista caracteriza-se como importante área de ocupação econômica do Estado de São Paulo, abrangendo aproximadamente 50% da área territorial. Destaca-se por ser uma das principais áreas de cultivo de citros do País, contribuindo com cerca de 80% da produção nacional, tendo ainda significativa participação na produção de açúcar e álcool. Entretanto, para o avanço agrícola nessas áreas, são necessários investimentos em tecnologias em diversos setores, inclusive no conhecimento da variação dos atributos do solo, seja de natureza química e física, seja mineralógica.

Uma das alternativas é entender o padrão espacial dos minerais da fração argila dos solos, principalmente dos óxidos de Fe e Al, pois eles variam naturalmente em função da paisagem (o relevo) (TROEH, 1965; BOCKHEIM et al., 2005; CAMARGO et al., 2008a,b; MINÁR; EVANS, 2008) e, conseqüentemente, influenciam sobre os atributos de importância agrícola (MESQUITA FILHO; TORRENT, 1993; BIGHAM et al., 2002; KNADEL et al., 2012; INDA et al., 2013), como, por exemplo, o fósforo adsorvido (GÁLVEZ et al., 1999; ALMEIDA et al., 2003; ROLIM NETO et al., 2004; BARBIERI et al., 2009; WENG et al., 2012; CAMARGO et al., 2015; FINK et al., 2016).

Nos solos tropicais, dois dos minerais mais abundantes são os óxidos de ferro, especificamente hematita e goethita (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Esses óxidos são produtos da dissolução de minerais primários (litogênicos) e secundários (pedogênicos) que contêm ferro (Fe^{+2}) em sua estrutura cristalina (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). Embora esses óxidos sejam formados a partir de íons de ferro e normalmente coexistindo no solo, a ocorrência de um é em detrimento do outro (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989; KÄMPF; CURI, 2000).

Ao contrário da Gt, a Hm tem sua formação preferencial em solos derivados de material de origem rico em ferro, como rochas basálticas (SCHWERTMANN, 1985; BIGHAM et al., 2002). In da Júnior e Kämpf (2005) relataram que, além do material de origem, a formação e a estabilidade desses minerais são condicionadas

pelas características pedoambientais (temperatura, umidade, teor de matéria orgânica, pH, entre outros), características que proporcionam grande variação na cor, na forma e na própria constituição dos óxidos de ferro (SCHWERTMANN; CARLSON, 1994). Estas são razões que elegem os óxidos de ferro à função de pedoindicadores ambientais, por refletirem as condições de pedogênese sob as quais teriam sido formados (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982).

A geomorfologia, aqui mencionada como o grau de dissecação da paisagem, também determina a formação dos óxidos de ferro, como relatado por Coventry et al. (1983) e Williams e Coventry (1979) em solos da Carolina do Norte. Numa relação de causa-efeito, esses autores relataram que, nos pedoambientes pouco dissecados da paisagem, isto é, onde o intemperismo foi mais atuante (pedogênese prevaleceu à morfogênese), os solos eram mais profundos, com boas condições de drenagem, ou seja, ambientes oxidantes dominavam Hm de melhor cristalinidade na fração argila. Por sua vez, a Gt era o principal óxido de ferro dos pedoambientes altamente dissecados, onde os solos eram mais rasos (contato lítico), com presença de estagnação de água por um determinado período de tempo, configurando condições redutoras. Curi e Franzmeier (1984) afirmam que isso ocorre porque a Gt é formada nas primeiras etapas do intemperismo de minerais primários, portanto acumula-se em solos jovens ou nos horizontes próximos às rochas.

Diversos estudos têm demonstrado que o teor e as características cristalográficas dos óxidos de ferro determinam o processo de adsorção de P no solo (TORRENT et al., 1992; 1994; ALMEIDA et al., 2003; CAMARGO et al., 2012; FINK et al., 2014). De forma geral, a Gt apresenta maior potencial de adsorção quando comparada à Hm, sendo atribuído a sua maior área de superfície específica e quantidade de OH⁻ em superfície. Segundo Mesquita Filho e Torrent (1993) e Torrent et al. (1994), esses óxidos adsorvem fortemente P a sua estrutura por meio de ligações com alta energia de adsorção. A respeito disso, Paula et al. (2016) encontraram, em 1 kg de solo, aproximadamente 20 g de Gt e 30 a 60 g de Hm, em um Latossolo Vermelho distrófico. Nesta mesma área, Camargo et al. (2015) encontraram, em 1 kg de solo, cerca de 401 a 552 mg de fósforo adsorvidos, comprovando o potencial de adsorção de P aos óxidos de ferro. Neste

sentido fica clara a importância do estudo dos óxidos de ferro na caracterização e na relação das formas de P em solos, a exemplo do Planalto Ocidental Paulista, que possui grandes amplitudes desses óxidos, variando de 13 a 228 g kg⁻¹ (SILVA, 2016).

Todavia, as metodologias tradicionais, como a difratometria de raios-x (DRX), também inviabilizam a caracterização de óxidos de ferro e do fósforo adsorvido em grandes áreas, devido à necessidade de um grande número de amostras, tornando o trabalho oneroso e moroso no processamento das análises (BAHIA et al., 2015). Ao contrário disso, a espectroscopia de reflectância difusa (ERD) tem sido proposta na identificação e na quantificação indireta dos minerais, sobretudo da Hm e Gt, os quais são fortemente associados à cor do solo. Essa técnica permite a caracterização simultânea de muitos atributos do solo com relevância agronômica e ambiental (VISCARRA ROSSEL et al., 2006a; McBRATNEY et al., 2002, 2006; VISCARRA ROSSEL et al., 2010; CAÑASVERAS et al., 2010; KODAIRA; SHIBUSAWA, 2013), além de serem adaptáveis para uso em campo (VISCARRA ROSSEL; McBRATNEY, 1998).

A mineralogia do solo é um dos principais indicadores da variação dos processos pedogenéticos (CAMARGO, 2013). Como a assinatura espectral por ERD é produto da variação dos minerais presentes no solo (BARRÓN et al., 2000), cada solo apresenta curva espectral própria que expressa os processos pedogenéticos do solo e sua capacidade de suporte no uso, ocupação e manejo do fósforo.

Diante do que foi supracitado em razão da grande extensão territorial do Planalto Ocidental Paulista (12,4 milhões de hectares do Estado de São Paulo) e sua importância no setor agrícola, faz-se necessário o uso de estratégias eficientes para o manejo sustentável, especialmente em uma perspectiva de escassez mundial no fornecimento de adubo fosfatado. Deste modo, objetivou-se relacionar o fósforo total e adsorvido com os principais minerais da fração argila dos solos do Planalto Ocidental, associando com a geologia e o grau de dissecação da paisagem.

1.2 Revisão de Literatura

1.2.1 Impacto global do fósforo

O fósforo (P) é essencial para todas as formas de vida, porém grande parte dos solos contém apenas baixas concentrações de P. Sabendo disso, a adição de P na forma de fertilizantes é essencial para produção de alimentos no mundo todo (DUAN et al, 2011; TOWNSEND; PORDER, 2012; OBERSTEINER et al., 2013). Entretanto, as reservas mundiais de P estão estimadas em 10×10^{15} g de P, estando mal distribuídas dentro do globo, sendo concentrado em pequenas regiões dos Estados Unidos, Norte da África (principalmente Marrocos e Argélia), China, Rússia e Oriente Médio (USGS, 2016).

O P não tem nenhum substituto na produção de alimentos em um mundo de 9 bilhões de pessoas previstos para o ano de 2050. Sendo assim, assegurar P suficiente será fundamental para a segurança alimentar no futuro (CORDELL et al., 2011). No entanto, a principal fonte mundial de P é o fosfato de rocha, mas este é um recurso finito e não renovável, cada vez mais escasso e caro. Cordell et al. (2009) estimaram que, em 2035, a demanda de fósforo superará a oferta. Embora o prazo exato possa ser incerto, não há fontes alternativas de P no mercado que possam substituir a atual produção global de 20 milhões de toneladas de P a partir de rochas fosfatadas. Aumenta, portanto, a necessidade do uso eficiente de P para atender às demandas do aumento da produção agrícola e, ao mesmo tempo, a sustentabilidade ambiental (TENKORANG; LOWENBERG-DeBOER, 2008; WORSTALL, 2013).

O conceito de limites planetários para um espaço operacional seguro para a humanidade na Terra (Figura 1a) foi introduzido por Rockstrom et al. (2009a,b) e identificados nove sistemas globais que, se cruzados, mudariam o sistema da Terra com consequências inaceitáveis para os seres humanos. Um desses limites pertence ao P, que foi baseado nas condições oceânicas e proposto para ser dez vezes o fluxo pré-industrial de oceanos (ROCKSTROM et al., 2009a,b). Porém, Hunter et al. (2016) descobriram que já foram atravessados quatro desses limites:

mudanças climáticas, integridade da biosfera, mudanças do sistema terrestre e ciclos biogeoquímicos (ciclos de fósforo e nitrogênio) (Figura 1b).

A fertilização com P, no longo prazo, provoca acúmulo significativo do nutriente no solo, o que representa uma crescente ameaça para o ambiente aquático (BOLLAND et al., 1996; ZHUANG et al., 2007). O P também é considerado um grande poluente de cursos d'água, especialmente em águas superficiais, já que ocorre pouca percolação deste elemento. Além disso, o excesso de P causa a eutrofização, que é o enriquecimento excessivo de nutrientes no corpo d'água; sendo assim, os nutrientes estimulando o crescimento de algas e de plantas, que prejudicam a utilização da água, e com o aumento do consumo de oxigênio, causam também a mortandade de peixes (KLEIN; AGNE, 2012).

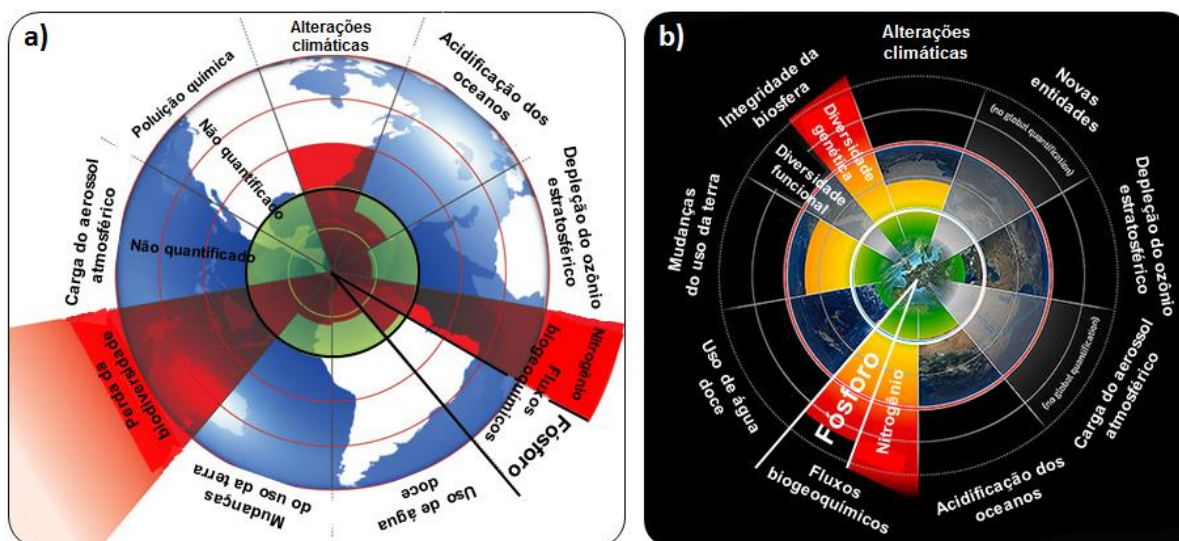


Figura 1. Limites planetários para um espaço operacional seguro para a humanidade na terra por Rockstrom, et al. (2009) (a) e Hunter et al. (2016) (b).

Nos ecossistemas marinhos, ocorreu, nos últimos, anos o desenvolvimento de centenas de "zonas mortas" nos oceanos e na foz dos rios que atravessam regiões do mundo onde a agricultura intensiva em insumos é praticada, em particular nos EUA e na Europa. A maior dessas zonas mortas está no Golfo do México, perto de onde o Rio Mississippi descarrega, tendo uma área superficial surpreendentemente extensa de cerca de 7.000 km² e, aparentemente, continua expandindo-se a uma taxa alarmante, assim como muitas outras zonas mortas

(cerca de 400), em outras partes do globo (DIAZ; ROSEMBERG, 2008; DOMAGALSKI; JOHNSON, 2012), sendo necessário o desenvolvimento de medidas que possibilitem a redução da perda deste nutriente.

As medidas de controle da eutrofização por P, nas áreas de exploração agrícola, restringem-se ao correto dimensionamento das adubações, estando associadas a práticas conservacionistas de controle da erosão do solo (RESENDE, 2002). Além do que, a adubação com P possui efeito prolongado nas culturas subsequentes. Sendo assim, dependendo do sistema, é possível aplicar uma quantidade única de P e realizar cultivos sucessivos sem manutenções anuais (SOUZA et al., 2010).

No Brasil, a agricultura é praticada predominantemente em solos que se encontram parte em estado degradado e, também, em outros casos, em estágio avançado de alteração intempérica, com predominância de óxidos de ferro e alumínio. Para alcançar patamares de produção e produtividade, milhares de toneladas de fertilizantes industriais de alta solubilidade são aplicados anualmente aos solos brasileiros.

1.2.2 Influência da geologia e da dissecação da paisagem na mineralogia da argila dos solos tropicais

O solo é produto da ação combinada dos denominados fatores de formação do solo, a saber: material de origem, relevo e o tempo (fatores passivos), somados ainda o clima e os organismos (fatores ativos). Entre esses fatores, as propriedades morfológicas, químicas, físicas e mineralógicas de um solo são fortemente influenciadas pelo material de origem (SANTOS et al., 2010) e são controladas pelo fator tempo. Segundo Fanning e Fanning (1989), quanto menor a intensidade do fator tempo, mais o solo herda as características do material de origem, especialmente quando o solo é produto do intemperismo da rocha que o sustenta, denominado, neste caso, de solos autóctones. Já os fatores climáticos e fisiográficos assumem papel coadjuvante na pedogênese.

Entretanto, nem sempre o solo formado é produto originário do próprio local onde ocorre atualmente, denominado de alóctone, ou substrato geológico que o

sustenta, principalmente quando em uma dada região há mistura de geologias com distinto grau de metamorfismo e relevo bastante movimentado. Neste aspecto, o relevo, que pode ser compreendido como um conjunto de elevações ou feições geográficas definidas pela altitude, declividade, uniformidade e extensão das superfícies (FREIRE, 2006; VASCONCELOS et al., 2012), encontra-se em pleno processo evolutivo. Simultaneamente, à medida que o relevo altera o material de origem, o tempo de remoção e a deposição de material, escoamento superficial e regime do lençol freático, ele também é modificado (BUOL et al., 1980; BOCKHEIM et al., 2005). Por essa isocronicidade, Jenny (1941) atribuiu ao relevo a função mais de agente de remoção e de distribuição do solo do que de formação.

Tal constatação reforça a ideia de que a formação do solo é um balanço entre a pedogênese e a geomorfogênese (MACMILLAN; SHARY, 2009). Neste estudo, a influência da geomorfologia é representada pelo grau de dissecação da paisagem, que pode ser compreendida como o balanço entre a pedogênese (formação do solo) e a geomorfogênese (esculpimento da paisagem), sendo que, em ambientes onde a pedogênese é mais atuante que a morfogênese, há um favorecimento à formação e ao aumento da espessura do solo (ambientes pouco dissecados). Em contrapartida, ambientes onde a morfogênese é mais ativa, o processo atua no sentido de esculpir a paisagem, permitindo a expressão mais efetiva da rocha do que do solo, classificados como altamente dissecados (Figura 2).



Figura 2. Proposta de modelo de evolução da paisagem (geomorfogênese) no Planalto Ocidental Paulista. Adaptado do Projeto CNPQ (Proc.nº 402796/2016-0).

Falar sobre a formação do solo e associar a paisagem é o mesmo que tratar das transformações dos minerais do solo, uma vez que as condições impostas pelo pedoambiente (temperatura, umidade, teor de matéria orgânica, pH e Eh, entre outros) (KÄMPF; CURI, 2000), atuam nos processos de dissolução, oxirredução, complexação de espécies químicas. Enfim, são responsáveis pela neoformação de minerais secundários, os pedogênicos, destacando-se os óxidos de ferro por serem constituídos, em sua maioria, de produtos de neoformação provenientes da alteração de sedimentos e materiais de solo (SCHWERTMANN, 1966; SCHWERTMANN, 1985; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989; CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

A respeito da gênese dos óxidos de ferro, seguindo a evolução do solo, Curi e Franzmeier (1984) afirmam que a Gt é o primeiro óxido de ferro pedogênico formado nas primeiras etapas do intemperismo dos minerais primários, concentrando-se em solos jovens ou nos horizontes próximos às rochas. Essa mesma afirmação explica o predomínio de Gt nas unidades altamente dissecadas, verificado no estudo de Silva (2016). Em complemento, a Hm é favorecida nas partes mais altas do relevo, nas pedoformas lineares, convexas e pouco dissecadas (COVENTRY et al, 1983; WILLIAMS; COVENTRY, 1979; SILVA, 2016). Isto porque, na cota mais alta do relevo, o solo normalmente é mais bem drenado, com temperaturas mais elevadas e alto teor de ferro (no caso, solos oriundos de rochas básicas), baixo teor de matéria orgânica e facilidade de desidratação da ferridrita (BUOL et al., 1997; KÄMPF; CURI, 2000).

Assim como os óxidos de ferro, alguns estudos têm apresentado a influência da paisagem também na formação da Gb e Caulinita (Ct) (SILVA et al., 2001). De acordo com Ghidin et al. (2006) e Camargo et al. (2008a), a Ct tem formação e ocorrência preferencial em solos localizados na posição de baixada da paisagem (CURI; FRANZMEIER, 1984), principalmente quando esta apresenta formas côncavas. Silva et al. (2001), avaliando o efeito do material de origem e a posição topográfica em solos da Baixada Sul Fluminense no Rio de Janeiro, encontraram solos mais cauliniticos nas porções de baixada de uma topossequência, com presença de ciclos alternados de umedecimento e secagem. Já Reatto et al. (2008), numa topossequência de Latossolos no Planalto Central do Brasil,

encontraram maior relação gibbsita/(gibbsita+caulinita) em solos do relevo mais movimentado quando comparada a áreas mais planas.

É provável que as condições de relevo mais movimentado ou mais declivoso favoreçam o rejuvenescimento relativo destes solos, pela maior exposição do material de origem, contribuindo para a formação e a estabilidade da Ct em relação à gibbsita (Gb). Ainda, com a ação do intemperismo, possivelmente o Si é acarreado das posições mais altas da paisagem, concentrando-se nas depressões, o que favorece a formação e os maiores teores de Ct bem como sua estabilidade nas posições mais baixas da paisagem (GHIDIN et al., 2006; SCHAEFER et al., 2008). Curi e Franzmeier (1984), no Planalto Central do Brasil, concluem que a predominância de Gb no topo de uma topossequência decorre do processo intenso de dessilicização, com remoção de silício para posições mais baixas da vertente.

Baseado no conceito de superfícies geomórficas aplicados à pedologia (DANIELS et al., 1971; GERRARD, 1993; RUHE, 1969) e suas relações cronológicas entre o solo e as superfícies geomórficas, observa-se que vários trabalhos tratam deste assunto, associando também a mineralogia. No cerrado brasileiro, Rodrigues e Klamt (1978) notaram que o conteúdo de Gb dos solos diminuiu das superfícies mais antigas para as mais recentes, sendo o mesmo observado por outros autores (CURI; FRANZMEIER, 1984; CAMARGO et al., 2008a). Para Marques Júnior et al. (1997), o conhecimento dos limites das superfícies geomórficas em uma determinada área agrícola pode indicar locais específicos de manejo com adoção de práticas mais eficientes e sustentáveis ao ambiente.

Nos trabalhos desenvolvidos por Klamt e Beatty (1972) e Uberti e Klamt (1984), foi observado que o maior grau de desenvolvimento dos solos ocorreu em posição de topo, com dominância de solos distróficos; por outro lado em posições de terraços e áreas escarpadas, ou dissecadas, predominavam solos mais jovens e eutróficos. Estudando as relações solo-paisagem em uma litossequência no município de Pereira Barreto-SP, Campos et al. (2007) observaram que os segmentos de forma côncava apresentavam valores mais elevados de soma de bases, valor T e saturação por bases, que os de forma linear. Isso porque as áreas

côncavas atuam como sítio de deposição dos sedimentos advindos de outros ambientes.

Diante disso, torna-se substancial o conhecimento dos aspectos geológicos nos quais o solo foi ou ainda está sendo desenvolvido e sua relação com o grau de dissecação da paisagem e formas da paisagem, visto que a geomorfologia influencia o tipo e a forma dos minerais formados e, por conseguinte, a distribuição dos atributos do solo (MARQUES JÚNIOR; LEPSCH, 2000; CUNHA et al., 2005; CAMPOS et al., 2007). Essas informações possibilitam separar áreas mais homogêneas e, conseqüentemente, adotar manejo específico e avaliação dos efeitos da agricultura na qualidade ambiental (SOUZA et al., 2003; CORÁ et al., 2004).

1.2.3 Relações entre a mineralogia da argila e o fósforo no solo

A mineralogia da fração argila é de grande importância no estudo dos solos, não só por desempenhar papéis importantes nas propriedades química, física e morfológica do solo, ou por possuírem minerais de grande ocorrência, mas também, por guardar testemunho de sua evolução, podendo ser considerados pedoindicadores ambientais do solo, por serem reflexo das condições ambientais de origem e por persistirem por longo tempo no solo (FEY; DIXON, 1981; SCHULZE, 1984; SCHWERTMANN; CARLSON, 1994; CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Os principais minerais da fração argila regem a dinâmica de P nos solos tropicais intemperizados, com predomínio da formação de complexos de esfera interna do P com os óxidos e os hidróxidos de ferro e de alumínio e argilominerais (MEURER et al., 2006). Esses complexos de esfera interna indicam que o P está fortemente ligado à superfície de minerais altamente estruturados através de ligação covalente (ESSINGTON, 2003; SPOSITO, 2008). Além disso, o P é adsorvido preferencialmente por grupos de superfícies hidroxilas em óxidos de ferro (SPARKS, 2003; SPOSITO, 2008), ocorrendo pela troca de ligantes como OH_2^+ e OH^- da superfície desses compostos pelos fosfatos da solução e pela

incorporação desse ânion na estrutura interna dos argilominerais (BERKHEISER et al., 1980; SHARPLEY et al., 2005).

As amplitudes de P adsorvido a Hm, encontradas por Barrón et al. (1988) e Torrent et al. (1994), foram de 0,8 a 4,1 $\mu\text{mol de P m}^{-2}$ em amostras naturais, e na Gt foram de 1,62 a 3,13 $\mu\text{mol de P m}^{-2}$, sendo influenciado pelo tamanho, pela morfologia e pelo grau de substituição do Al na estrutura do cristal. Embora a adsorção média de P por unidade de área de superfície seja semelhante para Gt e Hm, a Gt, tipicamente, adsorve mais P como resultado de sua área de superfície específica (ASE) maior em relação a Hm (TORRENT et al., 1994).

Estudos de Torrent et al. (1990) sugerem que a adsorção de P pela Gt é simples e ocorre principalmente na face do cristal com índice de Miller 110, e para Hm é atribuído às faces basais do mineral (TORRENT et al., 1994). Em uma escala cronológica de trabalhos publicados, a maior adsorção de P deu-se na presença de Gt quando comparada a Hm (BIGHAM et al., 1978; KARIM; ADAMS, 1984; FONTES; WEED, 1996; ROLIM NETO et al., 2004; CAMARGO et al., 2015).

Estudando a adsorção de fósforo em diversos Latossolos do Brasil, Ker (1995) observou que o aumento do caráter caulinitico dos solos implica a redução da capacidade de adsorção de P, levando a entender que o papel da caulinita parece secundário em comparação com os constituintes oxídicos.

Estudos de Valladares et al. (2003) observaram que solos originários de rochas de natureza basáltica apresentaram maior potencial de adsorção de P, consistindo no estudo de Gonçalves et al. (2011) em solos formados pelos sedimentos do intemperismo do basalto em relação àqueles derivados de sedimentos de granito e arenito. Em todas essas investigações, os autores afirmam que as variações do potencial dos solos em adsorver P devem-se ao tipo de mineral predominante, teor e atributos cristalográficos dos minerais.

No panorama internacional, com base na análise bibliométrica da plataforma SCOPUS, é possível destacar o aumento quantitativo de publicações com a temática fósforo e mineralogia, a partir de 1994 até os dias atuais, sendo grande parte dos documentos publicados, provenientes das ciências agrárias, biológicas e ambientais, mostrando assim a importância dos tópicos abordados neste trabalho para o meio científico (Figura 3).

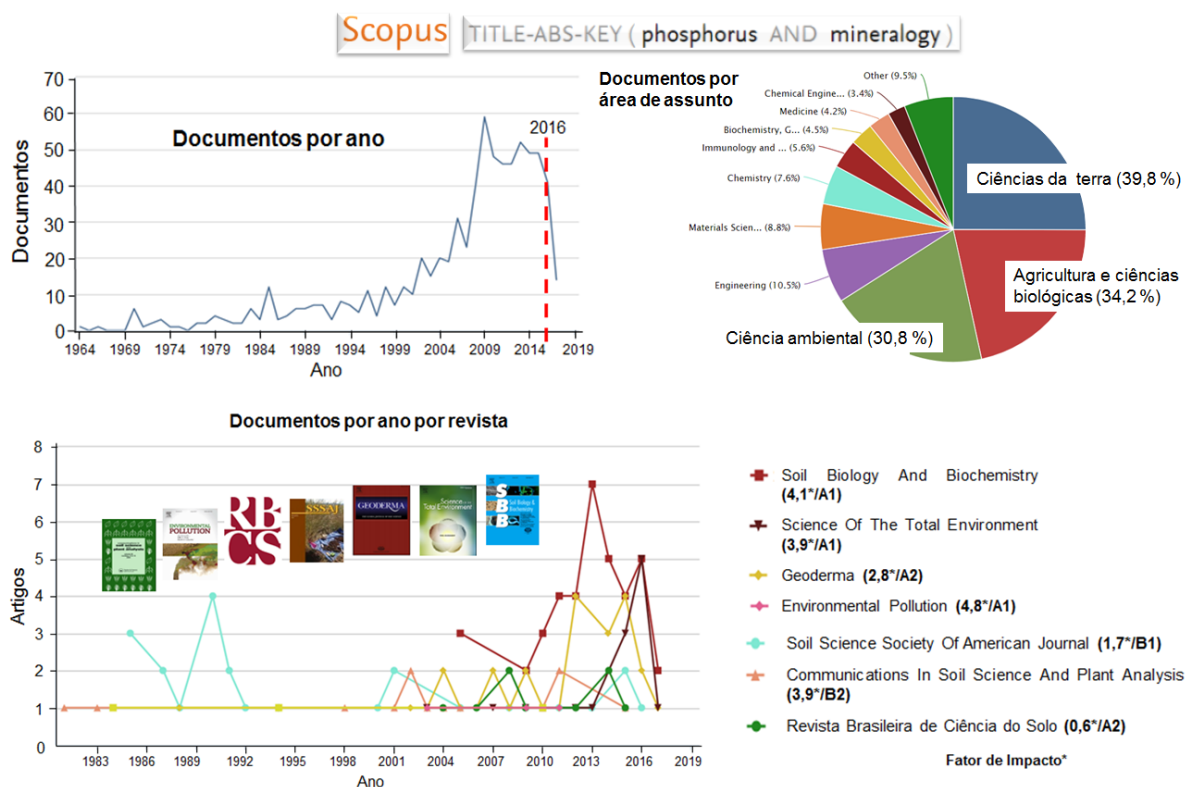


Figura 3. Análise bibliométrica dos termos “phosphorus e mineralogy” na base de dados SCOPUS (pesquisa realizada em junho de 2017).

Poucos são os estudos que relacionam a geomorfologia com a formação dos minerais pedogênicos e sua influência nos atributos químicos e físicos do solo. Entretanto, o grupo CSME desenvolveu trabalhos nesse sentido, a exemplo dos estudos de Camargo et al. (2008ab; 2015) e Barbieri et al. (2009; 2013), que criaram modelos em escala local (pequena escala) de ocorrência de Hm, Gt e variáveis covariativas, como o P, o que resultou em zonas específicas de manejo, com baixo custo de insumos e menor impacto ambiental. Esses estudos podem ser observados na Tabela 1.

Além da mineralogia, a matéria orgânica (MO) assume papel importante no processo de retenção de P (ANDRADE et al., 2003; ANTELO et al., 2007), uma vez que ácidos orgânicos (ácidos húmicos) inibem o crescimento dos cristais de óxidos de ferro, aumentando a área de superfície específica e, portanto, favorecendo a retenção de P pelos óxidos (BARRÓN et al., 1988). Entretanto, o efeito ambivalente da MO permite que ela atue de diversas formas na retenção de fosfato, seja alterando a forma cristalina dos minerais, seja retardando o contato direto de P na

Tabela 1. Estudos desenvolvidos nos últimos anos pelo grupo CSME (Caracterização de solos para fins de manejo específico) sobre fósforo e mineralogia da fração argila nos solos dentro do Planalto Ocidental Paulista.

Autor e ano	Assunto de estudo	Localização	Área
Barbieri et al., 2009	Hillslope curvature, clay mineralogy, and phosphorus adsorption in an Alfisol cultivated with sugarcane	Catanduva-SP	2 áreas de 1 ha
Montanari et al., 2010	Caracterização mineralógica de Latossolos em diferentes feições do relevo	Jaboticabal-SP	158 ha
Camargo et al., 2012	Spatial correlation between the composition of the clay fraction and contents of available phosphorus of an Oxisol at hillslope scale	Guariba-SP	1 ha
Oliveira et al., 2013	Modelagem geoestatística das incertezas da distribuição espacial do fósforo disponível no solo, em área de cana-de-açúcar	Tabapuã-SP	200 ha
Barbieri et al., 2013	Comportamento dos óxidos de ferro da fração argila e do fósforo adsorvido, em diferentes sistemas de colheita	Guariba-SP	1 ha
Marques Jr et al., 2014	Magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectroscopy to characterize the spatial variability of soil properties in a Brazilian Haplustalf	Catanduva-SP	1 ha
Bahia et al., 2015	Procedures using diffuse reflectance spectroscopy for estimating hematite and goethite in Oxisols of São Paulo, Brazil	Guataparã e Guariba-SP	—
Peluco et al., 2015	Mapeamento do fósforo adsorvido por meio da cor e da suscetibilidade magnética do solo	Guataparã-SP	380 ha
Camargo et al., 2015	Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy	Guariba-SP	500 ha
Marques Jr et al., 2015	Sampling planning of micronutrients and aluminium of the soils	São Paulo, Brasil	24,8 milhões ha

superfície dos óxidos, isto é, reduzindo a força de retenção (FINK et al., 2016). Segundo Antelo et al. (2007), a MO carregada negativamente pode alterar a carga superficial dos óxidos de ferro, provocando a repulsão eletrostática dos fosfatos, sendo necessário o entendimento dessa dinâmica de P no solo, desde sua origem, equilíbrio químico no sistema solo e, por fim, as vias de saída do sistema.

1.2.4 Fósforo no solo

A fonte de P em sistemas naturais são os minerais primários fosfatados, que com o processo de intemperismo e a formação do solo, ou seja, pedogênese, (GATIBONI, 2003) acabam liberando P no sistema solo. No caso em solução, este é readsorvido. Com o avanço da pedogênese, os minerais fosfatados vão sendo degradados e contribuindo cada vez menos no fornecimento de P ao sistema. O avanço do intemperismo faz com que aumentem os sítios de adsorção aniônica, mudando o caráter da fase sólida do solo de fonte para dreno (ROLIM NETO et al., 2004), aumentando as ligações covalentes de difícil reversibilidade e, conseqüentemente, o potencial de adsorção de P no solo. Na Figura 4 está parte do ciclo do P no ambiente.

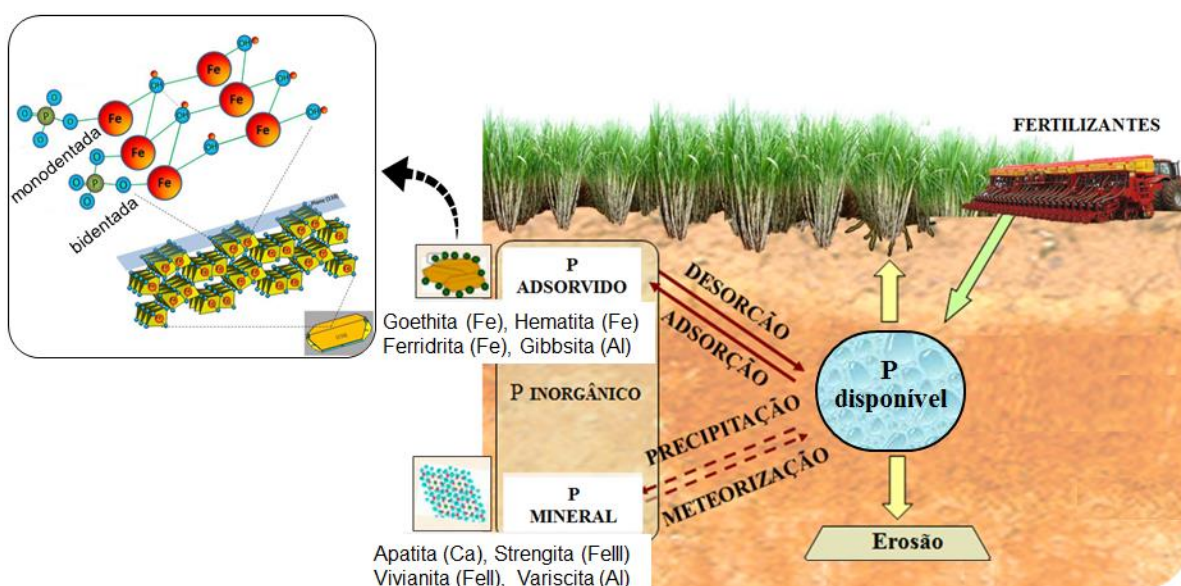


Figura 4. Parte do ciclo do fósforo no ambiente, adaptado de Fink, Inda e Barrón (2016).

No solo, o P pode ser adsorvido ou desorvido, dependendo da concentração, cristalinidade, área de superfície específica e grupos hidroxila na superfície dos óxidos de ferro (FINK et al., 2016). Estes fatores, por sua vez, são afetados pelo material de origem, pela intensidade do intemperismo e pelas condições de drenagem (BARRÓN; TORRENT, 1996; MOTTA; KAMPF, 1992; INDA JÚNIOR; KAMPF, 2005; SCHAEFER et al., 2008).

O P da solução do solo é denominado fator intensidade (I). O suprimento de I, à medida que o fósforo é absorvido, é mantido pelo fator quantidade (Q), quantitativamente maior que o I. Há, portanto, um equilíbrio entre o fator I e Q. Esta interdependência caracteriza o fator capacidade de P, quantitativamente definido pela relação Q/I. Em solos com maior adsorção de P, como os mais argilosos e, de modo particular, os mais intemperizados, a relação Q/I será maior do que em solos com menor adsorção, como nos arenosos e, se argilosos, menos intemperizados. Portanto, para o mesmo valor de Q + I, um solo argiloso terá menos P em solução (I) e mais P-lábil (Q) que um solo arenoso. Por outro lado, para solos com o mesmo valor de I, a planta terá mais P à sua disposição naquele com maior Q, maior fator capacidade (NOVAIS; SMYTH, 1999).

Além disso, o teor natural de P presente no solo é insatisfatório ao adequado crescimento de plantas. Apesar de seu teor total no solo variar de 100 a 1.000 mg kg⁻¹ (BRADY; WEIL, 1996), ou entre 200 e 3.000 mg kg⁻¹ (NOVAIS; SMYTH, 1999), menos de 0,1 % desse total está na solução do solo, cujos valores variam entre 0,002 e 2,0 mg L⁻¹ (FARDEAU, 1996). Estima-se que 5% a 25% do fósforo solúvel adicionado ao solo, como adubo, sejam aproveitados pela cultura, e que 95% a 75% dele sejam adsorvidos (FALCÃO; SILVA, 2004).

Devido a essa baixa disponibilidade, o P também é um fator limitante para a produtividade das culturas (QIAO et al., 2013), pois a aplicação de P em quantidades que excedem a absorção da planta pode acarretar perdas deste elemento e subsequente acúmulo de P em corpos d'água próximos ao cultivo (NEWMAN, 1997; SIBBESEN; RUNGE-METZGER, 1995).

Contudo, para ajudar na compreensão de P no solo, existem métodos indiretos que auxiliam a identificação e a quantificação de determinados elementos no solo, principalmente em grandes áreas que necessitam de um grande banco de dados amostral. Esses métodos indiretos possibilitam gerar informações em um curto espaço de tempo, assim como também facilitar o estudo entre os atributos de interesse agrônômico, que apresentam certa relação.

1.2.5 Uso de espectroscopia de reflectância difusa na avaliação de atributos do solo

Para caracterização e mapeamento de grandes áreas, faz-se necessário um número grande de amostras; sendo assim, os métodos tradicionais, como no caso a difração de raios-x com o pré-tratamento de concentração de óxidos de ferro, para determinação de Gt e Hm, são onerosos, dispendiosos, causam riscos ao manipulador pelo uso de reagentes perigosos e impactos ambientais, quando descartados indevidamente (VISCARRA ROSSEL et al., 2006b; CAMARGO et al., 2015; BAHIA et al., 2015). Nessa perspectiva, a espectroscopia de reflectância difusa (ERD) torna-se uma técnica alternativa que pode ser utilizada para complementar os métodos convencionais de análise do solo (MADARI et al., 2006; VISCARRA ROSSEL et al., 2009a,b), principalmente em grandes áreas, pois ao contrário do DRX, esta técnica é rápida, menos dispendiosa, não destrutiva e simples (CAMARGO et al., 2015).

Visando a atender a esta crescente demanda de informações detalhadas dos solos tropicais, especialmente de atributos mineralógicos, cada vez mais tem sido empregado o uso de técnicas indiretas, a exemplo da Austrália, que tem por assinatura espectral obtida por sensores orbitais conseguido realizar mapas de Hm e Gt de toda a federação (769.902.400 ha) (VISCARRA ROSSEL et al., 2010). No Brasil, estudos incipientes, em pequenas áreas, já foram desenvolvidos usando métodos indiretos na caracterização de óxidos de ferro como assinatura espectral por ERD (ALMEIDA et al., 2003; BAHIA et al., 2015).

A assinatura espectral por ERD, para quantificação de óxidos de ferro, foi proposta por Torrent e Barrón (1993) para quantificar Hm e Gt, e vem sendo utilizada para a quantificação de minerais, em diversos países, como, por exemplo: na Espanha (TORRENT; BARRÓN, 2002; WERFF DER et al., 2015), na China (CHEN et al., 2002; HU et al., 2013) e na Austrália (VISCARRA ROSSEL et al., 2009a, 2010).

A ERD tem seu princípio baseado na cor emitida quando o fluxo radiante incide sobre a matéria; neste estudo, o solo, ou seja, a influência das propriedades do solo sobre a absorção e a reflexão da energia medida permite relacionar bandas

espectrais; no caso, a faixa do visível (VIS) e infravermelho próximo (NIR) com os atributos do solo, e assim quantificá-los de maneira indireta. Sabendo disso, quanto mais escura e intensa a cor do solo, características de solos que têm como constituintes a Hm, maghemita e a presença de MO, menor energia é refletida, ocorrendo o rebaixamento da curva em função do comprimento de onda. Entretanto, quando a amostra de solo apresenta minerais de cores claras, como Gt e, com menor intensidade, ocorre a elevação da curva de reflectância, pois a maior parte da energia incidida na amostra foi refletida. Portanto, a cor é um atributo morfológico confiável na identificação dos óxidos de ferro (RESENDE, 1976; SCHWERTMANN, 1993).

Várias técnicas de calibração, baseadas nos espectros VIS-NIR, foram utilizadas no desenvolvimento de modelos para estimar propriedades do solo, considerando a vantagem de evitar a colinearidade (XU; XIE, 2012; ZHANG, 2010; ZHANG et al., 2011). O programa Parles (VISCARRA ROSSEL, 2008) implementa a regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR), que é comumente desenvolvida com uma ampla gama de largura de banda espectral para obter alta precisão de previsão em função da calibração de modelos. Vale ressaltar que esse método é baseado na absorção espectral característica dos elementos do solo e também usa correlações entre o elemento solo e seus constituintes, como: óxidos de ferro e minerais de argila (BARTHOLOMEUS et al., 2008).

Quando se utiliza o PLSR para calibração de um modelo, também é possível visualizar os gráficos de importância da variável na projeção (VIP), podendo assim ser possível identificar mais positivamente as bandas que estão influenciando as previsões PLSR do atributo de interesse (YAN et al., 2013). Conhecendo os princípios das relações de causa e efeito do solo e observando isso em grandes áreas, essa ferramenta possibilita nova perspectiva no gerenciamento específico em grandes compartimentos do solo, que necessita de um grande banco de dados, podendo ser adquirido em um curto espaço de tempo e com menor custo (CAMARGO et al., 2015).

A agricultura, conseqüentemente, enfrenta o desafio de elaborar estratégias de gestão que possam limitar as perdas de P do solo para corpos d'água (rios e oceanos) e o fornecimento adequado de P. O sucesso de tais estratégias de

gestão, principalmente em grandes regiões, dependerá do conhecimento da rocha que deu origem ao solo, em quais posições na paisagem o P tem-se acumulado, como P é distribuído nos perfis de solo, e quão prontamente o P é liberado para o escoamento e a cultura em desenvolvimento.

1.2.6 Caracterização do Planalto Ocidental Paulista

O planalto Ocidental Paulista estende-se a noroeste das Cuestas Basálticas, compreendendo aproximadamente uma área de 126.000 km², cerca de aproximadamente 50% do Estado de São Paulo (Figura 5a, b). Suas maiores altitudes alcançam aproximadamente 1.000 m na divisa com as Cuestas Basálticas; mas, dentro da unidade, varia de 300 a 900 metros (Figura 5c). Caracterizado por vales pouco profundos com encostas de inclinações suaves (10 a 20%), proporcionando um relevo ligeiramente ondulado sob a forma de colinas amplas e baixas, com topos aplainados, influenciando a densidade de drenagem e favorecendo as atividades agrícolas (ALMEIDA, 1964).

A sequência suprabasáltica neocretácea é formada pelos grupos Bauru e Caiuá (FERNANDES; COIMBRA, 2000) (Figura 5d), sendo composta pelas formações Uberaba, Vale do Rio do Peixe, Araçatuba, São José do Rio Preto, Presidente Prudente e Marília. Seu contato basal é discordante (não conformidade), sobretudo com basaltos da Fm. SG (Grupo São Bento). Na base da sequência, geralmente ocorre delgado estrato de aspecto brechoide, com clastos angulosos de basalto, sustentado por matriz arenosa imatura.

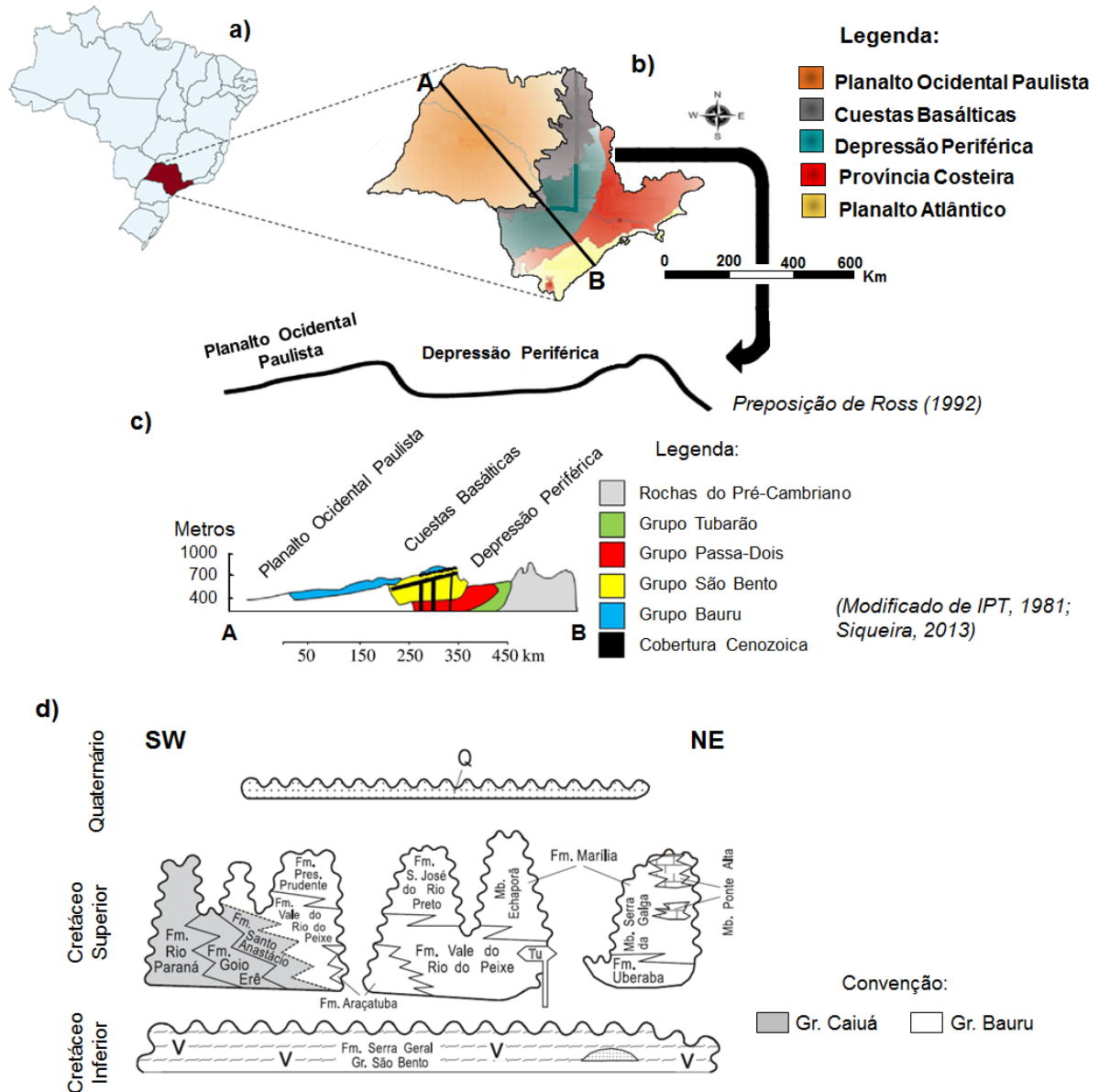


Figura 5. a) Mapa do Brasil; b) mapa do Estado de São Paulo; c) unidade morfoescultural, e d) modelo litoestratigráfico da Bacia Bauru proposto por Fernandes e Coimbra (2000).

A região do planalto Ocidental situa-se essencialmente sobre rochas do Grupo Bauru, que é constituído por diversas formações predominantemente de rochas areníticas com predomínio da formação Vale do Rio do Peixe (Fm. VRP) (57,1% da região do planalto), e algumas manchas cimentadas por carbonato de cálcio, que hoje tem uma área de 370.000 km², estando composta por camadas de espessura submétrica, com estruturação tabular típica e arenitos intercalados com siltitos ou lamitos arenosos e assenta-se diretamente sobre basaltos. Além disso, a

Fm. VRP corresponde a depósitos essencialmente eólicos, acumulados em extensas áreas planas, na forma de lençóis de areia e campos de dunas baixas (FERNANDES, 2004).

Os basaltos da formação Serra Geral (Fm. SG) são oriundos do período Cretáceo inferior, com aproximadamente 133 milhões de anos, segundo Renne et al. (1992), constituindo cerca de 15,5% da região do planalto ocidental, sendo assim um importante compartimento geológico na região, tendo como substrato rochas vulcânicas (IPT, 1981). Essa região é caracterizada por possuir 97% das rochas de caráter básico-intermediário (basalto e andesitos) e apenas 3% de rochas ácidas (riodacitos e riolitos) (NARDY et al., 2002); além disso, os dados geoquímicos dos basaltos mostram que eles não são homogêneos.

Dentro da Fm. VRP e SG existem compartimentos geomorfológicos com níveis de dissecação da paisagem, que é o balanço entre a pedogênese (formação do solo) e a morfogênese (esculpimento da paisagem). Estudos da influência do relevo e do material de origem associados originam dados importantes na compreensão da distribuição dos solos na paisagem de uma dada região, assim como oferecem elementos de predição dos atributos físicos, químicos e mineralógicos do solo (RESENDE et al., 2007), auxiliando também em trabalhos convencionais de levantamento e de mapeamento de solos (LACERDA; BARBOSA, 2012).

REFERÊNCIAS

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.985-1.002, 2003. doi: 10.1590/ S0100-06832003000600003.

ALMEIDA, F. F. M. **Fundamentos geológicos do relevo paulista**. Boletim do Instituto Geográfico e Geológico. v.41, p.169-263, 1964.

ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ V, V. H.; NOVAIS, R. F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, p.1.003-1.011, 2003.

ANTELO, J.; ARCE, F.; AVENA, M.; FIOL, S.; LÓPEZ, R.; MACÍAS, F. Adsorption of soil humic acid the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate. **Geoderma**, Amsterdam, v.138, p.12-19, 2007.

BAHIA, A. S. R. DE S.; MARQUES JÚNIOR, J.; SIQUEIRA, D. S. Procedures using diffuse reflectance spectroscopy for estimating hematite and goethite in Oxisols of São Paulo , Brazil. **Geoderma Regional**, Amsterdam, v.5, p.150–156, 2015.

BARBIERI, D. M.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; LA SCALA JÚNIOR, N.; SIQUEIRA, D. S.; PANOSSO, A. R. Comportamento dos óxidos de ferro da fração argila e do fósforo adsorvido, em diferentes sistemas de colheita de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.37, p.1.557-1.568, 2013. doi: 10.1590/S0100-06832013000600012.

BARBIERI, D. M.; MARQUES JÚNIOR, J.; ALLEONI, L. R. F.; GARBUIO, F. J.; CAMARGO, L. A. Hillslope curvature, clay mineralogy, and phosphorus adsorption in an Alfisol cultivated with sugarcane. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.66, n.6, p. 819-826, 2009.

BARRÓN, V.; MELLO, J. W. V.; TORRENT, J. Caracterização de óxidos de ferro em solos por espectroscopia de Reflectância Difusa. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R., eds. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000, v.1, p.139-162.

BARRÓN, V.; TORRENT, J. Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.177, p.407-410, 1996.

BARRÓN, V.; HERRUZO, M.; TORRENT, J. Phosphate adsorption by aluminous hematites of different shapes. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.52, p.647-651, 1988.

BARTHOLOMEUS, H. M. et al. Spectral reflectance based indices for soil organic carbon quantification. **Geoderma**, Amsterdam, v. 145, n. 1-2, p. 28-36, 2008.

BERKHEISER, V. E.; STREET, J. J.; RAO, P. S. C.; YUAN, T. L. Partitioning of inorganic orthophosphate in soil-water systems. **Agricultural Experiment Station**. University of Florida. Gainesville. p.179-224, 1980.

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 Journal**, Madison, p.323–366, 2002.

BIGHAM, J. M.; GOLDEN, D. C.; BOWEN, L. H.; BUOL, S. W.; WEED, S. B. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: I. Characterization of iron oxides in soil clays by mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry, and selected chemical techniques. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v.42, p.816- 825, 1978.

BOCKHEIM, J. G.; GENNADIYEV, A. N.; HAMMER, R. D.; TANDARICH, J. P. Historical development of key concepts in pedology. **Geoderma**, Amsterdam, v.124, p.23-36, 2005.

BOLLAND, M. D. A.; GILKES, R. J.; BRENNAN, R. F.; ALLEN, D. G. Comparison of seven phosphorus sorption indices. **Australian Journal of Soil Research**, Clayton, v.34, p.81-89, 1996.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **The nature and properties of soils**. 11.ed. New Jersey, Prentice Hall, 1996. 727p.

BUOL, S. W.; SOUTHARD, R. J.; GRAHAM, R. C.; McDANIEL, P. A. **Soil genesis and classification**. 4.ed. Iowa: Blackwell, 1997. 527p.

BUOL, S. W.; HOLE, F. D.; McCRACKEN, R. J. **Soil genesis and classification**. Ames, Iowa State University Press, 1980. 404p.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JÚNIOR, J.; BARRÓN, V.; ALLEONI, L. R. F.; BARBOSA, R. S.; PEREIRA, G. T. Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v.251/252, p.124-132, 2015. doi: 10.1016/j.geoderma.2015.03.027.

CAMARGO, L. A. **Mineralogia da argila por difração de raios x e espectroscopia de reflectância difusa em Latossolos sob diferentes superfícies geomórficas**. 2013. 125f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2013.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; ALLEONI, L. R. F. Spatial correlation between the composition of the clay fraction and contents of

available phosphorus of an Oxisol at hillslope scale. **Catena**, Cremlingen, v. 100, p. 100-106, 2012.

_____. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo. I - Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.32, p.2.269-2.277, 2008a.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; HORVAT, R. A. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas de relevo II- Correlação espacial entre mineralogia e agregados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2.279-2.288, 2008b.

CAMPOS, M. C. C.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; MONTANARI, R.; CAMARGO, L. A. Relações solo-paisagem em uma litossequência arenito-basalto na região de Pereira Barreto-SP. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.31, n.3, p. 519–529, 2007.

CAÑASVERAS, J. C.; BARRÓN, V.; DEL CAMPILLO, M. C.; TORRENT, J.; GÓMEZ, J. A. Estimation of aggregate stability indices in Mediterranean soils by diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v.158, p.78–84, 2010.

CHEN, J. J. F.; JI, W. L.; BALSAM, Y.; CHEN, L. W.; LIU, Z. S. An, Characterization of the Chinese loess - paleosol stratigraphy by whiteness measurement, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol.* **Palaeoecol.** v.183, p.287-297, 2002.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO - CQFSRS/SC. **Manual de recomendações de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 10.ed. Porto Alegre, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Núcleo Regional Sul, 2004. 394p.

CORÁ, J. E.; ARAÚJO, A. V.; PEREIRA, G. T.; BERALDO, J. M. G. Variabilidade espacial de atributos do solo para adoção do sistema de agricultura de precisão na cultura de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, p.1.013-1.021, 2004.

CORDELL, D.; ROSEMARIN, A.; SCHRODER, J. J.; SMIT, A. L. Towards global phosphorus security: a systems framework for phosphorus recovery and reuse options. **Chemosphere**, v.84, p.747-758, 2011.

CORDELL, D.; DRANGERT, J. O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**. v.19, p.292-305, 2009.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses**. Weinheim: Wiley VHC; 1996. 573p.

COVENTRY, R.J.; TAYLOR, R.; FITZPATRICK, R. W. Pedological significance of the gravel in some red and grey earth of central North Queensland. **Australian Journal of Soil Research**, Clayton, v. 21, p. 219–240, 1983.

CUNHA, P.; MARQUES JÚNIOR, J.; CURI, N.; PEREIRA, G. T.; LEPSCH, I. F. Superfícies geomórficas e atributos de Latossolos em uma sequência arenítico-basáltica da região de Jaboticabal (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.29, p.81-90, 2005.

CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, n. 2, p.341–346, 1984.

DANIELS, R. B.; GAMBLE, E. E.; CADY, J. G. The relation between geomorphology and soil morphology and genesis. **Advanced Agronomy**, v.23 p.51-87, 1971.

DIAZ, R. J.; ROSENBERG, R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. **Science** 2008, 321, p.926–929.

DOMAGALSKI, J. L.; JOHNSON, H. Phosphorus and groundwater: establishing links between agricultural use and transport to streams: U.S. **Geological Survey Fact Sheet**. 2012, 2012-3004, p.4.

DUAN, X.; HOMES, W. B.; YE, H. Interaction mapping between *saccharomyces cerevisiae* smc5 and sumo E3 ligase Mms21. **Biochemistry**, v.50, p.10.182-10.188, 2011.

ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY - EPA. SW-846. Method 3051 – **Microwave assisted digestion of sediments, sludges, soils and oils**.

ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY - EPA. SW-846. Method 3052 – **Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.**

ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: an integrative approach.** Boca Raton: CRC Press, 2003, 553p.

FALCÃO, N. P. S.; SILVA, J. R. A. Características de adsorção de fósforo em alguns solos da Amazônia Central. **Acta Amazônica**, Manaus, v.34, n.3, p.337-342, 2004.

FANNING, D. S.; FANNING, M. C. B. **Soil: morphology, genesis and classification.** New York: J. Willey, 1989. 395p.

FARDEAU, J. C. Dynamics of phosphate in soils. An isotopic outlook. **Fertilizer Research**, v.45, p.91-100, 1996.

FERNANDES, L. A. **Mapa litoestratigráfico da parte oriental da Bacia Bauru (PR, SP, MG), escala 1:1.000.000.** Paraná: Editora UFPR. 2004. p. 53–66. (Boletim Paranaense de Geociências, Documentos, 55).

FERNANDES, L. A.; COIMBRA, A. M. The Late Cretaceous Caiuá Desert (Bauru Basin, Brazil). In: INTERNATIONAL GEOLOGY CONGRESS, 31, 2000, Rio de Janeiro (Brazil). **Proceedings...** Rio de Janeiro (Brazil): IUGS, 2000. (CD-ROM, General Symposia, 3.6).

FEY, M. V.; DIXON, J. B. Synthesis and properties of poorly crystalline hydrated aluminous goethites. **Clays and Clay Minerals**, Aurora, v. 29, n. 1–2, p. 91–100, 1981.

FINK, J. R.; INDA, A. V.; TIECHER, T.; BARRÓN, V. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.40, n.4, p.369-379, 2016.

FINK, J. R.; INDA, A. V.; BAYER, C.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Mineralogy and phosphorus adsorption in soils of south and central-west Brazil under conventional and no-tillage systems. **Acta Scientiarum. Agronomy**. Maringá, v.36, p.379-387, 2014.

FITZPATRICK, R. W.; SCHWERTMANN, U. Al-Substituted goethite – An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. **Geoderma**, Amsterdam, v. 27, n. 4, p. 335–347, 1982.

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.

FREIRE, O. **Solos das regiões tropicais**. Botucatu, FEPAF, 2006. 271p.

GÁLVEZ, N.; BARRÓN, V.; TORRENT J. Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite, and lepidocrocite from ferrihydrite. **Clays and Clay Minerals**, Aurora, v.47, p.304-311, 1999.

GATIBONI, L. C. **Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas**. 231p. Tese (Doutorado em Biodinâmica dos Solos) – Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

GERRARD, J. Soil geomorphology - present dilemmas and future challenges. **Geomorphology**, 7: p.61-84, 1993.

GONÇALVES, G. K.; MEURER, E. J.; BORTOLON, L.; GONÇALVES, D. R. Relação entre óxidos de ferro e de manganês e a sorção de fósforo em solos no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.35, p.1.633-1.639, 2011.

HU, P.; LIU, Q.; TORRENT, J.; BARRÓN, V.; JIN, C. Characterizing and quantifying iron oxides in Chinese loess/paleosols: implications for pedogenesis. **Earth and Planetary Science Letters**. v.369-370, p.271-283, 2013.

HUNTER, L.; WIJIKMAN, A.; FULLERTON, J.; WALLIS, S.; MAXTON, G. **A Finer Future is Possible: How Humanity Can Avoid System Collapse and Craft a Better Economic System**. Report. The Club of Rome, 2016.

INDA, A. V.; TORRENT, J.; BARRÓN, V.; BAYER, C.; FINK, J. R. Iron oxides dynamics in a subtropical Brazilian Paleudult under long-term no-tillage management. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.70, n.1, p.48-54, 2013.

INDA JÚNIOR, 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, n.29, p.851-866, 2005.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT). **Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo**, 94p, 1981.

JENNY, H. **Factors of soil formation**: A system of quantitative. New York, McGraw-Hill, 1941. 271p.

KARIM, M. I.; ADAMS, W. A. Relationships between sesquioxides, kaolinite, and phosphate sorption in a catena of Oxisols in Malawi. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.48, p.406-409, 1984.

KER, J. C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil**. 1995. 181f. Tese – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.

KLAMT, N.; BEATTY, M. T. Gênese duma sequência de solos da região do Planalto médio Riograndense. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.7, n.5, p.99-109, 1972.

KLEIN, C.; AGNE, S. A. A. Fósforo: De nutriente à poluente. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.8, n.8, p.1.713-1.721, 2012.

KNADEL, M.; VISCARRA ROSSEL, R. A.; DENG, F.; THOMSEN, A.; GREVE, M. H. Visible-near infrared spectra as a proxy for topsoil texture and glacial boundaries. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 77, n. 2, p. 568–579, 2012.

KODAIRA, M.; SHIBUSAWA, S. Using a mobile real-time soil visible–near infrared sensor for high resolution soil property mapping. **Geoderma**, Amsterdam, v.199, p. 64–79, 2013.

LACERDA, M. P. C.; BARBOSA, I. O. Relações pedomorfogeológicas e distribuição de pedofomas na estação ecológica de águas emendadas, Distrito Federal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v.36, p.709-721, 2012.

MADARI, B. E.; REEVES, J. B.; MACHADO, P. O. A.; GUIMARÃES, C. M.; TORRES, E.; McCARTY, G. W. Mid and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferrasols. **Geoderma**, Amsterdam, v.136, p.1-15, 2006.

MARQUES JÚNIOR, J.; ALLEONI, L. R. F.; TEIXEIRA, D. D. B.; SIQUEIRA, D. S.; PEREIRA, G. T. Sampling planning of micronutrients and aluminium of the soils of São Paulo, Brazil. **Geoderma Regional**, Madison, v.4, p.91–99, 2015.

MARQUES JÚNIOR, J.; SIQUEIRA, D. S.; CAMARGO, L. A.; TEIXEIRA, D. D. B.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectroscopy to characterize the spatial variability of soil properties in a Brazilian Haplustalf. **Geoderma**. Amsterdam, v.219, p.63-71, 2014.

MARQUES JÚNIOR, J.; LEPSCH, I. F. Depósitos superficiais neocenoicos, superfícies geomórficas e solos em Monte Alto-SP. **Geociências**, São Paulo, v. 19, n. 2, p.90-106, 2000.

McBRATNEY, A. B.; MINASNY, B.; VISCARRA ROSSEL, R. A. Spectral soil analysis and inference systems: a powerful combination for solving the soil data crisis. **Geoderma**. Amsterdam, v.136, p.272–278, 2006.

McBRATNEY, A. B.; MINASNY, B.; CATTLE, S. R.; VERVOORT, R. W. From pedotranfer functions to soil inference systems. **Geoderma**. Amsterdam, n.109, p.41-73, 2002.

McMILLAN, R. A.; SHARY, P. A. 2009, Chapter 9 Landforms and landform elements in geomorphometry. In: Hengl T and Reuter HI (eds), *Geomorphometry-Concepts, Software, Applications*. **Developments in Soil Science**, vol. 33, Elsevier, Amsterdam, 227-254.

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

MEURER, E. J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de sorção em solos. In: MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 3. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006, p.117-162. 2006.

MINÁR, J.; EVANS, I. S. Elementary forms for land surface segmentation: The theoretical basis of terrain analysis and geomorphological mapping. **Geomorphology**, v.95, p.236-259, 2008.

MONTANARI, R.; MARQUES JÚNIOR, J.; CAMPOS, M. C. C.; SOUZA, Z. M.; CAMARGO, L. A. Caracterização mineralógica de Latossolos em diferentes feições do relevo na região de Jaboticabal, SP. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v.41, n.2, p.191-199, 2010.

MOTTA, P. E. F.; KAMPF, N. Iron oxide properties as support to soil morphological features for prediction of moisture regimes in Oxisols of Central Brazil. **Z. Pflanzenernähr Bodenk.** v.155, p.385-390, 1992.

NARDY, A. J. R.; OLIVEIRA, M. A. F. de; BETANCOURT, R. H. S.; VERDUGO, D. R. H.; MACHADO, F. B. Geologia e estratigrafia da Formação Serra Geral. **Revista Geociências**, Rio Claro, v.21, n.2, p.15-32, 2002.

NEWMAN, E. I. Phosphorus balance of contrasting farming systems, past and present Can food production be sustainable?. **Journal of Applied Ecology**. v.34, p.1.334-1.347, 1997.

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

OBERSTEINER, M.; PENUELAS, J.; CIAIS, P.; VAN DER VELDE, M.; JANSSENS, I. A. The Phosphorus trilemma. **Nature Geoscience**, v.6, p.897-898, 2013. doi: 10.1038 / ngeo1990.

OLIVEIRA, I. R.; TEIXEIRA, D. B.; PANOSSO, A. R.; CAMARGO, L. A.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T. Modelagem geoestatística das incertezas da distribuição espacial do fósforo disponível no solo, em área de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.37, p.1.481-1.491, 2013.

PAULA, D. T.; MARTINS, F. M. V.; FARIAS, V. L.; SIQUEIRA, D. S. clay and phosphorus losses by erosion in oxisol with sugarcane residues. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.36, p.1.063-1.072, 2016.

PELUCO, R. G.; MARQUES JÚNIOR, J.; SIQUEIRA, D. S.; PEREIRA, G. S.; BARBOSA, R. S.; TEIXEIRA, D. B. Mapeamento do fósforo adsorvido por meio da

cor e da susceptibilidade magnética do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.50, n.3, p.259-266, 2015. doi: 10.1590/S0100-204X2015000300010

QIAO, S. et al. Long term effects of divalent ferrous ion on the activity of anammox biomass. **Bioresource Technology**, v.142, p.490-497, 2013.

REATTO, A.; CORREIA, J. R.; SPERA, S. T.; MARTINS, E. S. Solos do Bioma do Cerrado: aspectos pedológicos. In: Cerrado: ecologia e flora (SM Sano, SP Almeida, eds.). Embrapa Cerrados, Planaltina, v.1, p.151-199, 2008.

RENNE, P.; ERNESTO, M.; PACCA, I. G.; COE, R. S.; GLEN, J. M.; PREVÔT, M.; PERRIN, M. The Age of Paraná Flood Volcanism, Rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous Boundary. **Science**, v.258, p.975-979, 1992.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B. D.; CORRÊA, G. F. **Pedologia: Base para distinção de ambientes**. Viçosa, MG, NEPUT, 2007. 304p.

RESENDE, A. V. **Agricultura e qualidade da água: contaminação da água por nitrato**. Embrapa Cerrados. Documentos. 2002. 29p.

RESENDE, M. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of Central Plateau of Brazil**. 237f. Tese (Doutorado) – Purdue University, West Lafayette, 1976.

RODRIGUES, T. E.; KLAMT, E. Mineralogia e Gênese de uma sequência de solos do Distrito Federal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 2, n. 2, p.132-139, 1978.

ROLIM NETO, F. C.; SCHAEFER, C. E. G. R.; COSTA, L. M.; CORRÊA, M. M.; FERNANDES FILHO, E. I.; IBRAIMO, M. M. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, p.953-964, 2004. doi: 10.1590/S0100-06832004000600003.

ROCKSTROM, J.; STEFFEN, W.; NOONE, K.; PERSSON, A.; CHAPIN III, F. S.; LAMBIN, E. F.; LENTON, T.M.; SCHEFFER, M.; FOLKE, C.; SCHELLNHUBER, H.J.; NYKVIST, B.; WIT, C.A.; HUGHES, T.; VAN DER LEEUW, S.; RODHE, H.; SÖRLIN, S.; SNYDER, P.K.; COSTANZA, R.; SVEDIN, U.; FALKENMARK, M.; KARLBERG, L.; CORELL, R.W.; FABRY, V.J.; HANSEN, J.; WALKER, B.;

LIVERMAN, D.; RICHARDSON, K.; CRUTZEN, P.; FOLEY, J.A. A safe operating space for humanity. **Nature**, v.461, p.472-475, 2009a. doi:10.1038/461472a.

ROCKSTROM, J.; STEFFEN, W.; NOONE, K.; PERSSON, A.; CHAPIN III, T.; LAMBIN, E. F.; LENTON, T. M.; SCHEFFER, M.; FOLKE, C.; SCHELLNHUBER, H. J.; NYKVIST, B.; WIT, D. A.; HUGHES, T.; VAN DER LEEUW, S.; RODHE, H.; SÖRLIN, S.; SNYDER, P. K.; COSTANZA, R.; SVEDIN, U.; FALKENMARK, M.; KARLBERG, L.; CORELL, R. W.; FABRY, V. J.; HANSEN, J.; WALKER, B.; LIVERMAN, D.; RICHARDSON, K.; CRUTZEN, P.; FOLEY, J. A. A safe operating space for humanity. **Nature**, Reino Unido, v.461, p.23, 2009b. Available at: <http://www.nature.com/nature/journal/v461/n7263/full/461472a.html> (last accessed January 2012).

RUHE, R. V. **Quaternary landscape in Iowa**. Ames, State University Press, 1969. 255p.

SANTOS, A. C.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C.; BERNINI, T. A.; COOPER, M.; NUMMER, A. R.; FRANCELINO, M. R. Gênese e classificação de solos numa topossequência no ambiente de mar de morros do médio Vale do Paraíba do Sul-RJ. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa-MG, v. 34, n. 4, p.1.297-1.314, 2010.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian latosols (oxisols): a review. **Clays Minerals**. Twickenham, v.43, n.1, 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 and Clay Minerals**, Aurora, v. 32, n. 1, p. 36–44, 1984.

SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L. Aluminum influence on iron oxides: XVII. Unitcell parameters and aluminum substitution of natural goethites. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v.58, p.256-261, 1994.

SCHWERTMANN, U. Relations between iron oxides, soil color, and soil formation. In: BIGHAM, J. M.; CIOLKOSZ, E. J. Soil color. Madison: **Soil Science Society of America**, 1993, p.51-69.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M., 1989. Iron oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Eds.), Minerals in Soil Environments. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, p. 379-438.

SCHWERTMANN, U. The effect of environments on iron oxide minerals. **Advances in Soil Science**, New York, v.1, p.172-200, 1985.

SHARPLEY, A. N.; PIERZYNSKI, G. M.; WESTERMANN, D. T.; CABRERA, M. L.; POWELL, J. M.; DANIEL, T.C. Phosphorus. Agriculture and the Environment. **American Society of Agronomy**. p.53-86, 2005.

SIBBESEN, E.; RUNGE-METZGER, A. Phosphorus balance in European agriculture-Status and policy options. In: TIESSEN, H. (eds). **SCOPE 54: Phosphorus in the Global Environment. Transfers, Cycles and Management**. John Wiley & Sons, New York, 1995, p.43-58.

SILVA, M. B.; ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G.; NASCIMENTO, R. A. M. Estudo de topossequência da baixada litorânea fluminense: efeitos do material de origem e posição topográfica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 4, p.965–976, 2001.

SOUZA, D. M. G.; REIN, T. A.; GOEDERT, W. J.; LOBATO, E.; NUNES, R. S. Fósforo. In: PROCHNOW, L. I.; CASARIN, V.; STIPP, S. R. **Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes**. v.2. Piracicaba, IPNI, 2010. 362p.

SOUZA, C. K.; MARQUES JÚNIOR, J.; MARTINS FILHO, M. V.; PEREIRA, G. T. Influência do relevo e erosão na variabilidade espacial de um Latossolo em Jaboticabal (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.6, p.1.067-1.074, 2003.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. San Diego: Elsevier Academic Press, 2003. 352p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press. 2008. 321p.

TENKORANG, F.; LOWENBERG-DEBOER, J. Forecasting long-term global fertilizer demand. **Nutrient Cycling Agroecosystems**, v.83, p.233-247, 2008.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**, p.1.438-1.446, 2002.

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

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Laboratory measurements of soil color: theory and practice. In: BIGHAM, J. M.; CIOLKOSZ, E. J. (Ed) Soil Color. **Soil Science Society of America, Special Publication**, 1993. p. 21-33.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials. **Clays and Clay Minerals**, Aurora, v.40, p.14-21, 1992.

TORRENT, J.; BARRÓN, V.; SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.54, p.1.007-1.012, 1990.

TOWNSEND, A. R.; PORDER, S. Agricultural legacies, food production and its environmental consequences. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United of America**, Washington, v.109, p.5.917-5.918, 2012.

TROEH, F. R. Landform equations fitted to contour maps. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 263, p.616-627, 1965.

UBERTI, A. A.; KLAMT, E. Relações solos-superfícies geomórficas na encosta inferior do nordeste do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 8, n. 4, p.229-234, 1984.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2016, **Mineral commodity summaries 2016**: U.S. Geological Survey, 202 p., <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.

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.

VASCONCELOS, V.; CARVALHO JÚNIOR, A. O.; MARTINS, E. S.; COUTO JÚNIOR, A. F.; GUIMARÃES, R. F.; GOMES, R. A. T. Sistema de classificação geomorfométrica baseada em uma arquitetura sequencial em duas etapas: árvore

de decisão e classificador espectral, no Parque Nacional da Serra da Canastra. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, Brasília, v.13, p.171-186, 2012.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; BUI, E. N.; CARITAT, P.; MCKENZIE, N J. Mapping iron oxides and the color of Australian soil using visible–near-infrared reflectance spectra. **Journal of Geophysical Research**. Disponível em: < doi:10.1029/2009JF001645>, 2010.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; CATTLE, S. R.; ORTEGA, A.; FOUAD, Y. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by Vis–NIR spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v.150, p.253-266, 2009a.

VISCARRA ROSSEL, R. A. The Soil Spectroscopy Group and the development of a global soil spectral library. **NIR News**. 20 (4), p.14-15, 2009b.

_____. **Parles**: software for chemometric analysis of spectroscopic data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* v.90, p.72-83, 2008.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; WALVOORT, D. J. J.; McBRATNEY, A. B.; JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O. Visible, near-infrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, Amsterdam, v. 131, n. 1–2, p. 59–75, 2006a.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; McGLYNN, R. N.; McBRATNEY, A. B. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v.137, p.70-82, 2006b.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; McBRATNEY, A. B. Soil chemical analytical accuracy and costs: implications from precision agriculture. **Australian Journal of Experimental Agriculture**. v.38, p.765-775, 1998.

WENG, L.; VAN RIEMSDIJK, W. H.; HIEMSTRA, T. Factors controlling phosphate interaction with iron oxides. **Journal of Environmental Quality**. v.41, p.628-635, 2012. doi:10.2134/jeq2011.0250.

WERFF DER, H.; MER DER, F. Sentinel-2 for Mapping Iron Absorption Feature Parameters. **Remote Sensing**. v.7, p.1.2635-1.2653, 2015.

WILLIAMS, J.; COVENTRY, R. J. The contrasting hydrology of red and yellow earths in a landscape of low relief. In: SYMPOSIUM INTERNATIONAL HYDROLOGY OF AREAS OF LOW PRECIPITATION, 128. 1979, Canberra. **Proceedings...** Canberra: International Association of Hydrological Science, 1979. p. 385-395.

WORSTALL, T. **Mineral demands:** A shortage of fertilizer resources? *Nature*, n.493, p.163-163, 2013.

XU, L. H.; XIE, D. L. Prediction of total nitrogen and total phosphorus concentrations using hyperspectral remote se... **Journal Agricultural Mechanical Research**. (4), p.119-122, 2012.

YAN, B.; FANG, N. F.; ZHANG, P. C.; SHI, Z. H. Impacts of land use change on watershed streamflow and sediment yield: an assessment using hydrologic modelling and partial least squares regression. **Journal Hydrology**, n.484, p.26-37, 2013.

ZHANG, J. J.; TIAN, Y. C.; YAO, X.; CAO, W. X.; MA, X. M.; ZHU, Y. Estimating soil total nitrogen content based on hyperspectral analysis technology. **Journal of Natural Resources**. v.26, (5), p.881-890, 2011.

ZHANG, T. T. Partial Least Squares Modeling of Hyperspectral Remote Sensing for Mapping Agriculture Soil P... School of Earth Sciences, Jilin University, Jilin (2010).

ZHUANG, X.; CHEN, J.; SHIM, H.; BAI, Z. New advances in plant growth-promoting rhizobacteria for bioremediation. *Environment International*, n.33, p.406-413, 2007.

CAPÍTULO 2 – Mineralogia da argila relacionada ao fósforo nos compartimentos geológicos e geomorfológicos do Planalto Ocidental Paulista

Resumo – Nos solos tropicais, o fenômeno de adsorção de fósforo é regido pela mineralogia da fração argila, que, por sua vez, é afetada pelo material de origem e intensidade de dissecação da paisagem. Desse modo, objetivou-se relacionar o fósforo total e adsorvido com os principais minerais da fração argila dos solos do Planalto Ocidental Paulista, São Paulo, associando com a geologia e o grau de dissecação da paisagem. Foram selecionadas cinquenta e cinco amostras de solo representativas da variabilidade fisiográfica do Planalto Ocidental Paulista, na profundidade de 0,0 – 0,2 m, para a caracterização das formas de fósforo, mineralogia da argila por difração de raios-x (DRX) e espectroscopia de reflectância difusa (ERD). Utilizou-se também calibração quimiométrica através da regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR). Verificou-se que o P total e o P adsorvido são influenciados pela geologia e grau de dissecação da paisagem, e são covariativos dos óxidos de Fe e Al, sendo esses óxidos importantes indicadores de ambientes com maiores e menores potenciais de adsorção e com baixos e altos teores de P. A caracterização das curvas espectrais permite diferenciar o conteúdo de P total com base na mineralogia da fração argila. A análise por regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) dos dados espectrais evidencia a influência dos óxidos de ferro no conteúdo de P total e adsorvido, sendo a Hm ao P total e a Gt ao P adsorvido.

Palavras-chave: hematita, goethita, espectroscopia de reflectância difusa, PLSR, adsorção de P.

Clay mineralogy of phosphorus related in the geological and geomorphological compartments of the Western Paulista Plateau

Abstract – In tropical soils, the phenomenon of phosphorus adsorption is governed by the mineralogy of the clay fraction, which in turn is affected by the material of origin and intensity of dissection of the landscape. The objective was to relate the total phosphorus and adsorbed with the main minerals of the clay fraction of the soils of the Planalto Ocidental Paulista, associating with the geology and the degree of dissection of the landscape. Were selected fifty - five soil samples representative of the physiographic variability of the Planalto Ocidental Paulista in the depth of 0.0 - 0.2 m, for the characterization of phosphorus forms, clay mineralogy by X - ray diffraction (XRD) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). It was also used chemometric calibration Through the partial least squares regression (PLSR). It was verified that the total P and adsorbed P are influenced by the geology and degree of dissection of the landscape, and are covariate of the Fe and Al oxides, and these oxides are important indicators of environments with higher and lower adsorption potentials and with low and high levels of P. The characterization of the spectral curves allows to differentiate the total P content based on the mineralogy of the clay fraction. Partial least squares regression analysis (PLSR) of the spectral data shows the influence of iron oxides on the total and adsorbed P content, with Hm at the total P and Gt at the adsorbed P.

Keywords: hematite, goethite, diffuse reflectance spectroscopy, PLSR, adsorption P.

2.1 Introdução

O Brasil ocupa a décima primeira posição no ranking dos países com reserva de fosfato de rocha (USGS, 2014), mas assim como no panorama mundial, o aumento crescente da população estimada para 2050, em torno de 9,1 bilhões, preocupa os setores agrícolas, uma vez que a escassez de fertilizantes fosfatados limita a produtividade e restringe a vida dos ecossistemas aquáticos (CORDELL et al., 2011; FINK et al., 2016). A reserva de fósforo (P) é quase que unicamente geoquímica, ou seja, da rocha (OBERSTEINER et al., 2013), sendo o conteúdo de P total no solo dependente da riqueza do material de origem em P, e como grande parte do P se encontra ocluída ou fortemente adsorvida nos compostos de ferro, pode-se inferir que sua dinâmica tem influência da intensidade do intemperismo (GATIBONI et al., 2013), características mineralógicas do solo (ALMEIDA et al., 2003; BARBIERI et al., 2013; CAMARGO et al., 2012, 2015) e dissecação da paisagem (DAVIS et al., 1998).

De forma geral, os maiores teores de P total são encontrados em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas (basalto), devido à presença de apatita com grande conteúdo de P (RHEINHEIMER et al., 2008). Em solos tropicais, sob ação do intemperismo, o P contido em apatita pretérita tende a continuar nos solos, na forma oclusa, ou seja, aprisionado aos óxidos, como hematita (Hm= α -Fe₂O₃) e goethita (Gt= α -FeOOH) (GÁLVEZ et al., 1999). Entretanto, embora os teores de P total no solo sejam elevados, grande parte é fortemente retida aos minerais da fração argila, como Gt, Hm, gibbsita e caulinita, assumindo papel importante na caracterização de um solo como dreno ou fonte (ROLIM NETO et al., 2004).

Com o aumento do intemperismo, principalmente em condições tropicais, os solos tornam-se mais eletropositivos e com grande capacidade de adsorver e reter ânions, tais como fosfato. De acordo com Novais e Smyth (1999), mais de 2 mg cm⁻³ de P podem ser adsorvidos, o equivalente a 9.200 kg ha⁻¹ de P, incorporado a 0 - 20 cm, que, para Camargo et al. (2015) e Barbieri et al. (2013), isso se deve à influência dos óxidos de Fe e Al. Apesar disso, Paula et al. (2016) encontraram em 1,0 kg de solo aproximadamente 20 g de Gt e 30 a 60 g de Hm em um Latossolo Vermelho distrófico. Nesta mesma classe de solo, Camargo et al. (2015)

afirmam ter encontrado em 1 kg de solo cerca de 401 a 552 mg de fosfato adsorvido, reforçando o potencial dos óxidos de ferro em adsorver P.

Todavia, além do tipo de mineral, vários pesquisadores ressaltam que o fenômeno de adsorção de P aos minerais oxídicos é também afetado pelas características do mineral, por exemplo, área de superfície específica (ASE) e substituição isomórfica (SI) (BARRÓN; TORRENT, 1996; ROLIM NETO et al., 2004; CAMARGO et al., 2012), que, por sua vez, tanto o mineral como as características cristalográficas são afetados pela forma e intensidade de dissecação da paisagem (COVENTRY et al., 1983; KÄMPF; CURI, 2000; FINK et al., 2016; SILVA, 2016).

O relevo desempenha papel substancial na formação e na variação espacial dos óxidos de ferro, por interferir na distribuição da água no solo, na promoção de reações químicas e no transporte de sólidos ou de materiais em solução (GHIDIN et al., 2006). Estes efeitos foram confirmados nos estudos de Camargo et al. (2008) e Montanari et al. (2010), que constataram predominância de Gt nas formas côncavas da paisagem, enquanto nas lineares e convexas a Hm foi o mineral predominante. Isso porque, nos pedoambientes lineares e convexos, a infiltração da água é facilitada, o ambiente é mais seco e a temperatura é mais elevada, ou seja, condições oxidantes que favorecem a formação da Hm. Já nas pedoformas côncavas, os solos normalmente estão sob condições redutoras, uma vez que permanecem úmidos por mais tempo e tendem a acumular matéria orgânica, características ambientais que proporcionam a formação da Gt (SCHWERTMANN, 1985; CAMARGO et al., 2008; OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2011).

Assim, o fato de o relevo condicionar a ocorrência e a predominância de um determinado mineral, ele também interfere nos atributos covariativos do óxido de ferro e, por consequência, nas formas de P (BARBIERI et al., 2013). Desta forma, o conhecimento do comportamento dos óxidos de ferro relacionados à complexidade da paisagem é de suma importância para planejar a melhor forma de uso do P na agricultura, minimizando perdas e custos com insumos agrícolas. Aliado a este problema, os métodos tradicionais, como a difratometria de raios-x (DRX) também inviabilizam a caracterização de óxidos de ferro e do P adsorvido em grandes áreas, devido à necessidade de grande número de amostras, onerosidade e morosidade

no processamento das análises (BAHIA et al., 2015), bem como o uso de extratores químicos prejudiciais ao manipulador e ao meio ambiente. Neste caso, busca-se, por técnicas indiretas, minimizar custo e tempo, como, por exemplo, o uso da espectroscopia de reflectância difusa (ERD) (VISCARRA ROSSEL, 2008).

A ERD tem sido proposta na identificação e na quantificação indireta dos minerais, sobretudo da Hm e Gt, os quais são fortemente associados à cor do solo. Ao contrário do DRX, esta técnica é rápida, menos dispendiosa, não destrutiva, simples e, às vezes, mais precisa na identificação dos óxidos de ferro do que a análise convencional, DRX (CAMARGO et al., 2015). Além disso, a ERD permite a caracterização simultânea de muitos atributos do solo com relevância agrônômica e ambiental (McBRATNEY et al., 2008; KODAIRA; SHIBUSAWA, 2013), além de ser adaptável para uso em campo (VISCARRA ROSSEL; McBRATNEY, 1998). Ainda, o método de regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) possibilita calibrar modelos de predição obtidos por regressões, permitindo avaliar a importância dos minerais na predição de P adsorvido por meio do índice de importância das variáveis (VIP) (YAN et al., 2013; VISCARRA ROSSEL, 2008; CAMARGO et al., 2015).

Neste aspecto, devido à grande importância do Planalto Ocidental Paulista no setor agrícola, abrangendo cerca de 12,4 milhões de hectares do Estado de São Paulo, considerado o principal produtor de citros, açúcar e álcool, objetivou-se relacionar o fósforo total e adsorvido com os principais minerais da fração argila dos solos do Planalto Ocidental, associando com a geologia e o grau de dissecação da paisagem.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Localização e caracterização da área

O estudo foi realizado na área do Planalto Ocidental Paulista, de aproximadamente 126.000 km², que ocupa 48% da área total do Estado de São Paulo, com aproximadamente 2 milhões de hectares ocupados pelo basalto da Formação Serra Geral (15,5%), 7,4 milhões de hectares por arenito da Formação Vale do Rio do Peixe (57,1%) e 3,6 milhões de hectares por outras formações

sedimentares (27,5%) (FERNANDES et al., 2007). O relevo caracteriza-se por ser levemente ondulado com predomínio de colinas amplas e baixas com topos aplanados (ROSS; MOROZ, 1996). Segundo o IPT (1981), o compartimento geológico mais expressivo é o arenito do Grupo Bauru. A altitude varia de 357 a 610 m e, segundo a classificação climática de Thornthwaite (1948), o clima predominante nas regiões norte e noroeste do Planalto é o tropical com estação seca de inverno ($C_{2r}A'a'$), enquanto na região sul prevalece o clima temperado úmido com verão quente ($B_{4r}B'_{4a}$). Já nas partes leste e sudeste, o clima é temperado úmido com inverno seco e verão quente ($B_{2r}B'_{3a}$). Os solos de maior ocorrência são classificados como Argissolo Vermelho-Amarelo, Latossolo, Latossolo férrico, Neossolo Litólico, Nitossolo Vermelho e Gleissolo Háplico (EMBRAPA, 2013).

2.2.2 Compartimentos da paisagem

O mapa de intensidade de formas do terreno foi elaborado segundo método proposto por Vasconcelos et al. (2012), baseado na assinatura geomorfométrica (Figura 1c). Este método tem por objetivo diminuir a subjetividade da identificação de compartimentos pelos modelos conceituais de paisagem (TROEH, 1965; DALRYMPLE et al., 1968; DANIELS et al., 1971), podendo ser aplicado em diversas escalas. A partir da interpretação do mapa de intensidade de formas do terreno (modelos pedogeomorfológicos), foi feita a caracterização do Planalto Ocidental Paulista em três estágios de dissecação da paisagem: pouco dissecado (Pd), intermediariamente dissecado (Id) e altamente dissecado (Ad), conforme apresentado na Figura 1d, relacionando essas unidades de dissecação à taxa de formação do solo (pedogênese) e à esculturação das feições da paisagem (geomorfogênese).

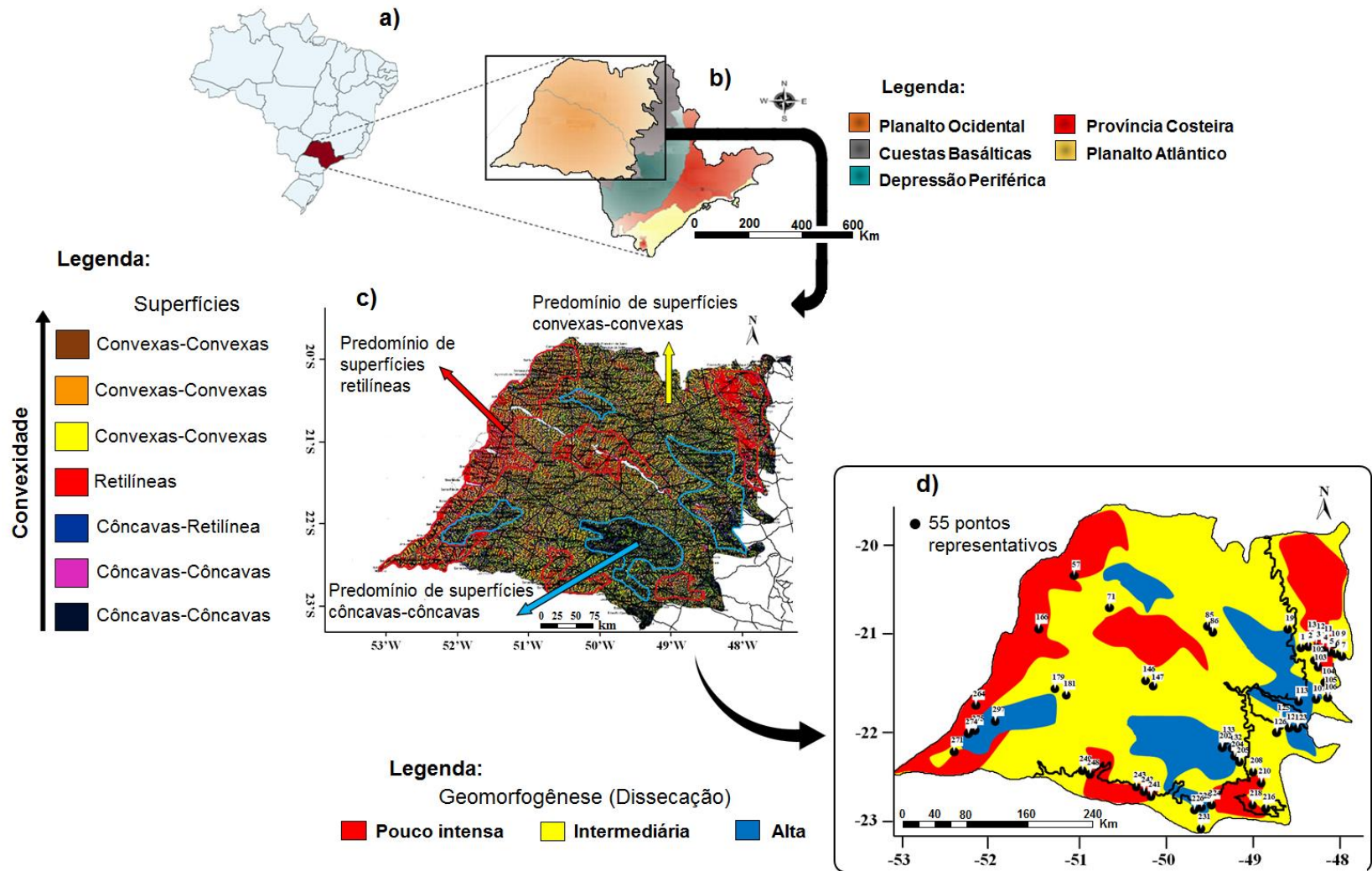


Figura 1. a) Mapa do Brasil; b) mapa do Estado de São Paulo; c) mapa da intensidade de formas do terreno pela assinatura geomorfológica (escala ultradetalhada < 1:5.000). Adaptado de Silva (2016); d) unidades de dissecação da paisagem propostas por Silva (2016) a partir do mapa de intensidade de formas do terreno.

2.2.3 Planejamento amostral

A amostragem foi fundamentada nas informações geológicas (Figura 2c) e geomorfológicas (Figura 1d); desta forma, foram selecionadas 55 amostras de solo de um total de 300, na profundidade de 0,0-0,2 m, representativas da variabilidade fisiográfica do Planalto Ocidental Paulista (Tabela 1), com pontos próximos às rodovias da região e em áreas com o mínimo de interferência antrópica. Os solos amostrados são unidades de duas classes (Latossolo e Argissolo) de solos predominantes da área de estudo, os quais foram discriminados de acordo com o material de origem (baixos e altos teores de Fe) (Figura 2a,b) e o grau de dissecação da paisagem (Figura 1d).

Tabela 1. Geologia, geomorfologia e classificação dos solos estudados.

Geologia	Classificação* ⁽¹⁾	Geomorfologia (Dissecação)	Simbologia	Nº amostras
Serra Geral	Latossolo Vermelho férrico	Alta	SG_Ad	5
Serra Geral	Latossolo Vermelho férrico	Intermediária	SG_Id	6
Serra Geral	Latossolo Vermelho férrico	Pouco	SG_Pd	16
Serra Geral				27
Vale do Rio do Peixe	Argilossolo Vermelho-Amarelo	Alta	VRP_Ad	6
Vale do Rio do Peixe	Latossolo Vermelho, Argilossolo Vermelho-Amarelo	Intermediária	VRP_Id	11
Vale do Rio do Peixe	Latossolo Vermelho, Argilossolo Vermelho-Amarelo	Pouco	VRP_Pd	11
Vale do Rio do Peixe				28

* Classes de solo predominantes em cada compartimento. ⁽¹⁾ Embrapa (2013), Nº de pontos amostrais = 55.

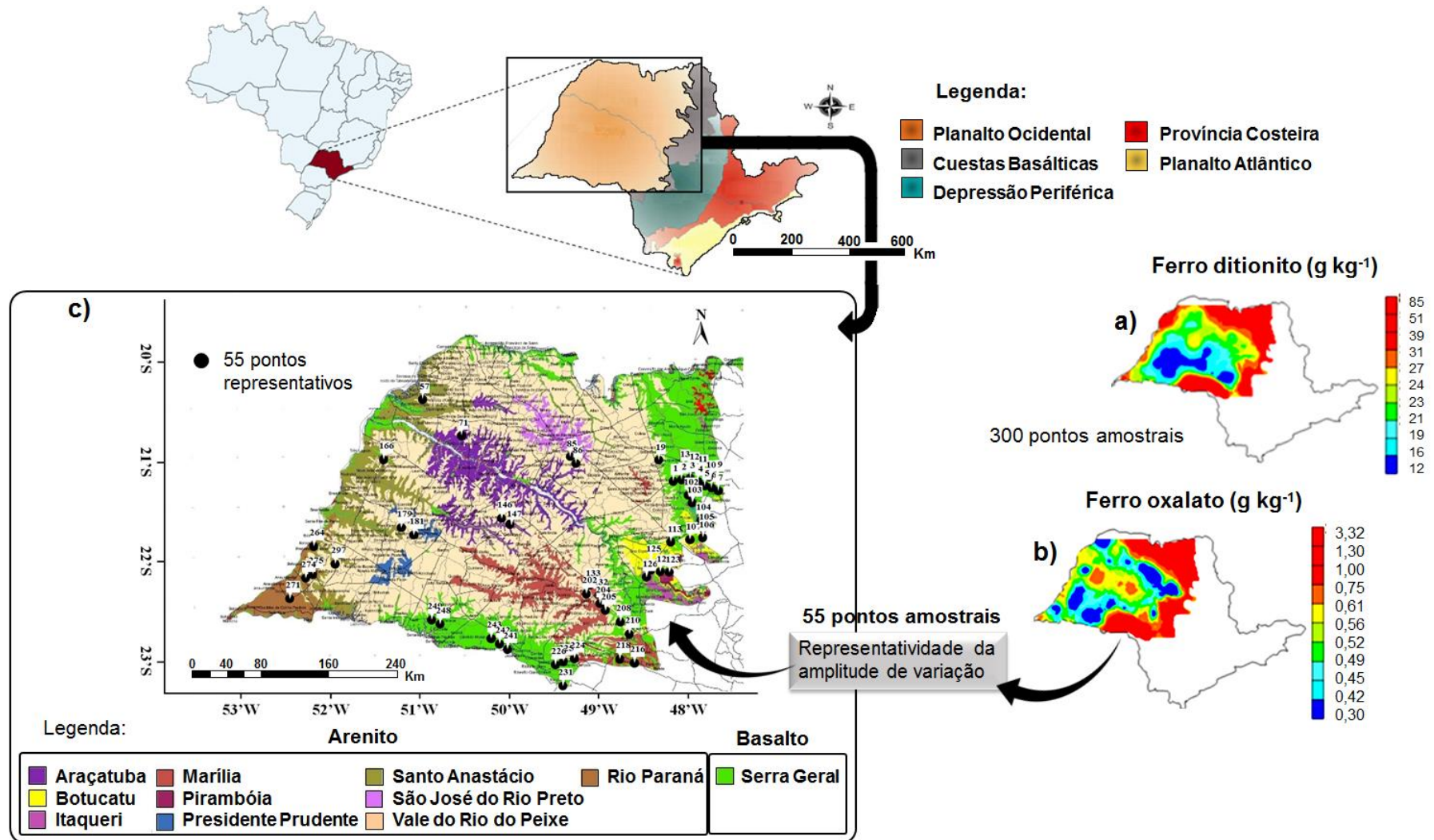


Figura 2. a) Mapa de ferro ditionito do Planalto Ocidental Paulista; b) mapa de ferro oxalato do Planalto Ocidental Paulista; c) mapa geológico atualizado do Planalto Ocidental Paulista (escala semidetalhada 1:200.000). Adaptado de Fernandes et al. (2007).

2.2.4 Metodologia de laboratório

2.2.4.1 Análises químicas e granulométricas

As médias dos resultados das análises químicas e granulométricas das amostras representativas de cada estágio de dissecação dentro das formações geológicas e geomorfológicas do solo estão apresentadas na Tabela 2. A análise granulométrica do solo foi realizada segundo a metodologia de Gee e Or (2002). A fração terra fina seca ao ar (TFSA) foi submetida à dissolução seletiva por ataque com ácido sulfúrico (EMBRAPA, 1997). O extrato resultante foi usado para determinar o conteúdo de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , e em seguida foram utilizados para calcular os índices K_i e K_r (EMBRAPA, 1997), pois o índice K_i é um indicador do grau de intemperismo no solo, em função da perda de silício e aumento cumulativo de óxidos de ferro e alumínio. O ferro pedogênico referente à forma cristalina (Fed) foi extraído com solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), conforme Mehra e Jackson (1960), o ferro pedogênico relativo às formas de baixa cristalinidade (Feo) foi extraído com solução de oxalato de amônio a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 3,0 no escuro (SCHWERTMANN, 1964). Os teores de óxidos de ferro solubilizados foram determinados por absorvância no espectrofotômetro a 518 nm. O pH foi determinado potenciométricamente utilizando-se da relação solo: solução (CaCl_2) de 1:2,5 (EMBRAPA, 1997). O teor de matéria orgânica também foi determinado de acordo com o método da Embrapa (1997). A soma de bases (SB) e a capacidade de troca de cátions do solo (CTC) foram calculadas a partir dos valores das bases e $\text{H}+\text{Al}$.

Tabela 2. Valores médios dos atributos químicos e granulométricos dos pontos selecionados nos solos do Planalto Ocidental Paulista, na profundidade 0,0 - 0,20 m.

Geologia e Geomorfologia	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Ki	Kr	Feo/Fed	Argila	Silte	Areia	pH	MO	SB	CTC
	----- g kg ⁻¹ -----						----- g kg ⁻¹ -----			CaCl ₂	g kg ⁻¹	mmol _c dm ⁻³	
	Basalto												
SG_Ad	345	187	182	0,90	0,67	0,02	300	112	588	4,4	24,2	65,7	100
SG_Id	377	201	163	0,74	0,55	0,01	365	217	418	5,8	33,3	57,4	81,4
SG_Pd	400	215	126	0,53	0,40	0,02	478	206	316	5,0	33,3	54,9	90,1
Média	383	208	151	0,63	0,51	0,01	381	178	441	5,1	30,2	59,3	90,5
	Arenito												
VRP_Ad	163	36	64	0,77	0,68	0,02	90	58	852	4,8	11,6	24,5	54,6
VRP_Id	142	37	69	0,82	0,70	0,03	118	104	778	4,9	17,0	27,9	67,6
VRP_Pd	169	38	83	0,88	0,79	0,02	150	62	788	4,9	14,6	23,2	61,1
Média	158	37	72	0,82	0,72	0,023	119	75	806	4,8	14,4	25,2	61,1

Nº de pontos amostrais = 55; Teores de óxidos totais no extrato sulfúrico (Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂); Ki- Relações moleculares sílica/alumínio (Ki = SiO₂/Al₂O₃×1,75); Kr- Relações moleculares sílica/óxidos de ferro e alumínio (Kr = SiO₂/Al₂O₃ + Fe₂O₃); MO = matéria orgânica; SB = Soma de Bases; CTC = Capacidade de troca catiônica; SG = Serra Geral; VRP = Vale do Rio do Peixe; Ad = altamente dissecado; Id = intermediariamente dissecado; Pd = pouco dissecado.

2.2.4.2 Análises mineralógicas

Os minerais da fração argila hematita (Hm), goethita (Gt), caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) foram caracterizados por difratometria de raios-x (DRX). A argila para a análise de DRX foi separada da amostra de solo pelo método de centrifugação (JACKSON, 1985). Os minerais da fração argila (Hm, Gt, Ct e Gb) foram caracterizados em lâminas confeccionadas com material sem orientação (em pó), após a concentração dos óxidos de ferro da fração argila (NORRISH; TAYLOR, 1961) e a desferrificação da fração argila pelo método de Mehra e Jackson (1960).

Para a manutenção de concentração mínima de ácido silícico na solução de NaOH 5 mol L⁻¹, foram adicionados 10% em peso de sílica gel moída, evitando-se mudanças na substituição em alumínio e cristalinidade da Gt (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1982). Para evitar que a leitura dos difratogramas fosse dificultada pela sodalita, as amostras foram lavadas com solução de HCl 0,5 mol L⁻¹, em agitação por 4 horas. A correção dos desvios no posicionamento (d) dos reflexos estudados foi feita acrescentando às amostras 10% em peso de cloreto de sódio moído e peneirado em malha 0,10 mm, antes de serem difratados.

As amostras foram difratadas com velocidade de varredura de 1° 2θ min⁻¹, utilizando Mini-Flex Rigaku II (20mA, 30 kV), equipado com radiação Cu Kα. A velocidade de varredura empregada foi de 1°2θ/minuto com amplitude de 23 a 49°2θ para a caracterização da Hm e Gt, e de 11 a 19°2θ para a caracterização da Ct e Gb. Utilizaram-se para avaliação mineralógica os reflexos da hematita (012 e 110) e da goethita (110 e 111). A razão Gt/(Gt+Hm) foi obtida após o cálculo das áreas dos reflexos da hematita (012) e da goethita (110), nos reflexos dos difratogramas, e nesse caso foi multiplicada a área do pico da Gt (110) pelo valor 0,35, devido à intensidade de 35% da hematita (012) (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1998). As porcentagens de Hm e de Gt foram calculadas alocando-se a diferença entre Fed e Feo a estes óxidos. A razão Ct/(Ct+Gb) foi calculada utilizando as áreas dos picos dos reflexos Gb (002) e Ct (001) dos difratogramas.

O diâmetro médio do cristal (DMC) da Hm e Gt foram calculados a partir da largura à meia-altura (LMA) e da posição dos reflexos dos minerais utilizando a equação de Scherrer (SCHULZE, 1984).

$$\text{DMC} (\text{Å}) = (k\lambda 57,3) / (\beta \cdot \cos(\theta)) \quad (1)$$

Em que: DMC (Å) é a distância perpendicular ao plano basal do reflexo (hkl) em angstrom; k é a constante de forma; λ é o comprimento de onda conforme o cátodo usado; 57,3 é a conversão de graus para radiano ($180/\pi$); θ é o ângulo de incidência; $\beta = B - b$, em que β é a LMA corrigida, B a LMA da amostra e b o LMA padrão em graus 2θ .

O cálculo do teor de substituição isomórfica do ferro pelo alumínio na Gt foi obtido usando a equação proposta por Schulze (1984):

$$\text{mol Al\%} = 1730 - 572 \cdot c \quad (2)$$

Em que, $c = 1 / (1/d_{1112} - 1/d_{1102})^{1/2}$.

Já, para o cálculo do teor de substituição isomórfica do ferro pelo alumínio na Hm, foi utilizada a equação proposta por Schwertmann et al. (1979):

$$\text{mol Al\%} = 3098,8 - 615,12 \cdot a_0 \quad (3)$$

Em que, $a_0 = 2 d_{110}$.

A área de superfície específica (ASE) da Gt foi estimada pela fórmula ASE, segundo Schulze e Schwertmann (1984):

$$\text{Gt (ASE)} = (1049 / \text{DMC}_{\text{gt}} \cdot 100)^{-5} (\text{m}^2 \text{g}^{-1}) \quad (4)$$

Em que, $\text{DMC}_{100} = 0,42 \text{ DMC}_{\text{Gt}110}$, expresso em nm (KÄMPF, 1981).

A área de superfície específica (ASE) da Hm foi estimada pela fórmula de Schwertmann e Kämpf (1985):

$$\text{ASE (Hm)} = 2 \times (r+h) \times d (\text{m}^2 \text{g}^{-1}) \quad (5)$$

Em que, $r = (0,71/2) \text{ DMC}_{\text{Hm}110}$; $h = 0,59 \text{ DMC}_{\text{Hm}012}$ e $d = 5,26 \text{ g cm}^{-3}$

2.2.4.3 Fósforo total

2.2.4.3.1 Digestão por aqua régia invertida (digestão semitotal EPA 3051A)

Foi pesado em papel-manteiga 0,5 g de solo (100 mesh), o qual foi transferido para tubos de micro-ondas de 250 mL, onde foram adicionados 3 mL de HCl (32%) e 9 mL de HNO₃ concentrados e de pureza analítica, deixando em repouso para pré-digestão por 30 minutos. O conjunto foi mantido em sistema fechado, em forno de micro-ondas (Mars Xpress, CEM Corporation), segundo o método EPA 3051A, por 15 minutos, a 150 °C. Após o resfriamento, as amostras foram transferidas para balões de 100 mL, sendo os extratos filtrados em papel de

filtragem lenta, completando o volume com água ultrapura, e paralelamente foram feitas provas em branco. Feito isso, foram realizadas leituras utilizando um espectrofotômetro de emissão atômica com plasma de argônio acoplado (ICP-AES) Thermo Scientific iCAP 6000 Series Emission Spectrometers.

2.2.4.3.2 Digestão por ácido fluorídrico (HF) + nítrico (HNO₃)

Foi pesado em papel-manteiga 0,5 g de solo (100 mesh) e transferido para tubos de micro-ondas de 250 mL, aos quais foi adicionado 1 mL de peróxido de hidrogênio (30%). Após 30 minutos, foram adicionados 5 mL de água ultrapura, 9 mL de HNO₃ e 3 mL de ácido fluorídrico (HF). A digestão do material em micro-ondas (Mars Xpress, CEM Corporation) foi realizada segundo o método EPA 3052, por 15 minutos, a 150 °C. Após o material resfriar, foi neutralizado o HF remanescente com 5 mL de solução de 30 g L⁻¹ de H₃BO₃, sendo posteriormente filtrado e transferido para balão de 100 mL, completando o volume com água ultrapura. Foi feita a leitura do extrato utilizando um espectrofotômetro de emissão atômica com plasma de argônio acoplado (ICP-AES) Thermo Scientific iCAP 6000 Series Emission Spectrometers.

2.2.4.4 Fósforo adsorvido

Foi avaliado de acordo com Fassbender e Igue (1967), em que 2 g de solo seco ao ar foram agitados a 25° C, com 20 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ contendo KH₂PO₄ a uma concentração de 100 mg L⁻¹ de P. Depois de 16 h, a suspensão foi centrifugada, e o sobrenadante foi coletado para a determinação da concentração de fósforo em equilíbrio por meio de espectrofotômetro (MURPHY; RILEY, 1962).

2.2.4.5 Resina trocadora de ânions

O fósforo no solo também foi extraído pelo método da resina trocadora de íons e determinado por colorimetria (RAIJ et al., 2001).

2.2.4.6 Análises por espectroscopia de reflectância difusa (ERD)

Para a obtenção dos espectros de reflectância difusa, foram utilizadas 6 amostras de solo representativas dos compartimentos geológicos (Fm. Serra Geral e Fm. Vale do Rio do Peixe) e geomorfológicos (alto, intermediário e pouco dissecado). Estas foram maceradas, aproximadamente 1 g de solo (TFSA) em almofariz de ágata até à obtenção de coloração constante, sendo o conteúdo resultante colocado em porta-amostras com espaço cilíndrico de 16 mm de diâmetro. Os valores de reflectância foram determinados em espectrofotômetro Lambda 950 UV/Vis/NIR acoplado com uma esfera integradora de 150 mm de diâmetro (Figura 3).

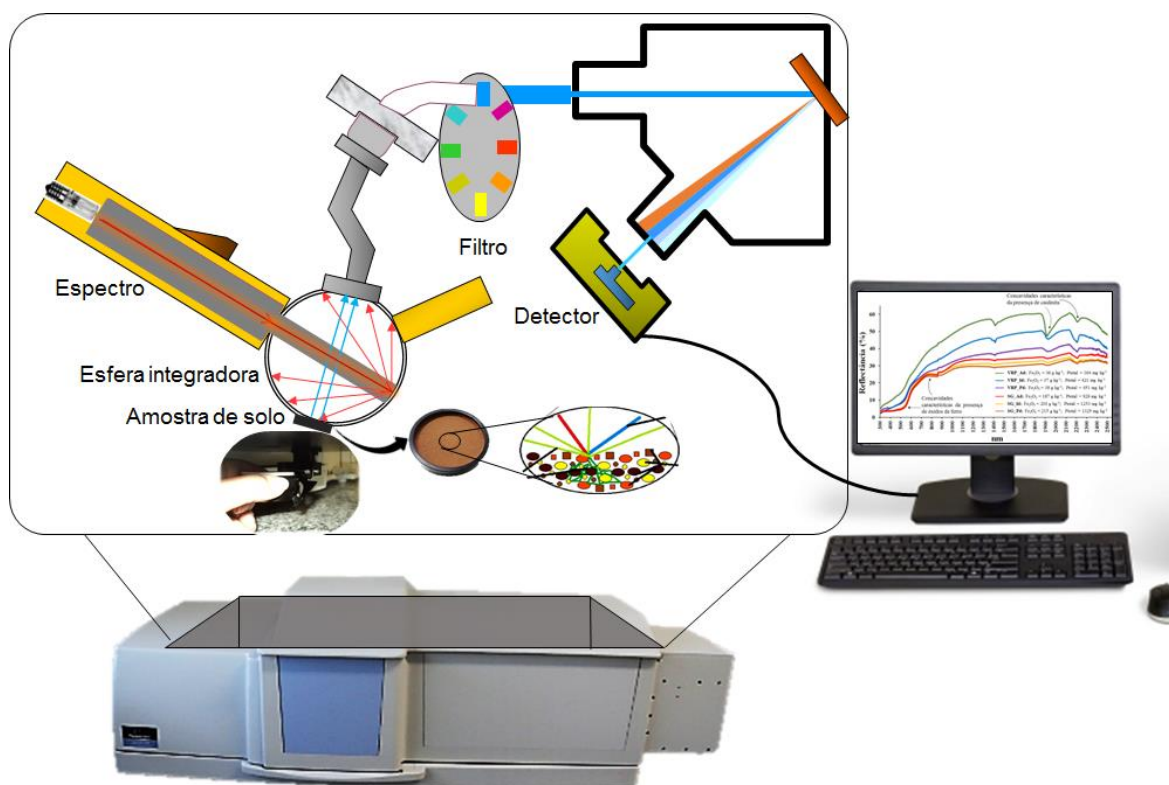


Figura 3. Esquema de funcionamento do equipamento espectrofotômetro Lambda 950 UV/Vis/NIR acoplado com uma esfera integradora de 150 mm de diâmetro. Adaptado de Barrón, UCO.

Os espectros foram registrados em intervalos de 0,5 nm, com tempo de integração de $2,43 \text{ nm s}^{-1}$ ao longo do intervalo de 250 a 2.500 nm (VIS e NIR). Halon (PTFE) em pó foi utilizado como padrão branco. Para a identificação da Gt,

foram utilizados os intervalos mínimos de 415-425 nm e máximos de 440-450 nm, e para a Hm, intervalos mínimos de 530-545 nm e máximos de 575-590 nm, Ct e Gb na faixa espectral entre 1.880 a 2.300 nm. Os teores de Hm e Gt foram estimados pela segunda derivada da função Kubelka-Munk [$f(R) = (1-R)^2/2R$] (KUBELKA; MUNK, 1931), utilizados os intervalos mínimos de 415-425 nm e máximos de 440-450 nm para a, Gt e intervalos mínimos de 530-545 nm e máximos de 575-590 nm para Hm.

2.2.4.7 Análises quimiométricas

Com o intuito de estudar qual faixa espectral está diretamente relacionada com o P total e adsorvido, foi realizada uma calibração de modelos de predição realizada via regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) (GELADI; KOWASKI, 1986), utilizando o procedimento de validação cruzada (“leave-one-out”). A PLSR é uma técnica de análise de dados multivariados utilizada para relacionar uma ou mais variáveis-resposta (Y) com diversas variáveis independentes (X), baseadas no uso de fatores (“PLS factors”). No presente estudo, a matriz X é formada por valores de reflectância em diversos comprimentos de onda na região do VIS-NIR (380 a 2300 nm), e a matriz Y, formada por valores dos teores dos atributos do solo.

A calibração quimiométrica foi realizada com o conjunto de dados para calibração (N=55), após a conversão dos valores de reflectância em absorbância [$\text{Log}_{10}(1/\text{Reflectância})$]. O pré-tratamento empregado para os espectros Vis-NIR foi o SNV (standard normal variate) (BARNES et al., 1989) e a centralização da média. A análise PLSR foi realizada no software ParleS[®] (VISCARRA ROSSEL, 2008) para relacionar os espectros com os atributos do solo, no caso o P. O número mínimo de fatores PLSR foi escolhido para minimizar a raiz quadrada do erro médio (RMSE) na validação cruzada.

Quando se utiliza a regressão PLSR, a importância de uma determinada variável na predição de outra é dada pelo índice de importância das variáveis (VIP) (YAN et al., 2013). Assim sendo, as variáveis identificadas como sendo as mais

relevantes para explicar a quantificação do P serão as correspondentes com os picos de maior intensidade no gráfico de VIP.

2.2.5 Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise estatística para a determinação das médias referentes a cada compartimento geológico e geomorfológico. A acurácia da calibração por PLRS foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2), desvio-padrão do erro de distribuição (SDE) da validação cruzada e pelo desvio residual da predição (RPD), calculada pela razão do desvio-padrão (SD) dos dados originais pelo RMSE da validação. Para os valores de RPD, foi considerada a classificação de Chang et al. (2001), no qual, quando o modelo apresenta $RPD > 2$, indica que possui boas previsões, RPD entre 1,4 - 2 indica previsões confiáveis e $RPD < 1,4$ indica que possui previsões pouco confiáveis. Bahia (2016) relata que modelos acurados apresentam valores de R^2 elevados, assim como RPD, e baixos valores de RMSE e SDE.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Mineralogia da fração argila e conteúdo total de P

Os teores de P extraídos por diferentes métodos apresentaram a seguinte amplitude nos compartimentos geológicos: nos solos de basalto da formação Serra Geral (Fm.SG), o $P_{(HNO_3+HCl)}$ variou de 632,2 a 943,5 $mg\ kg^{-1}$ em média, e o $P_{(HNO_3+HF)}$ de 928,3 a 1329,5 $mg\ kg^{-1}$ em média. Em solos de arenito da formação Vale do Rio do Peixe (Fm. VRP), o $P_{(HNO_3+HCl)}$ apresentou amplitudes médias de 125,9 a 341,9 $mg\ kg^{-1}$, enquanto o $P_{(HNO_3+HF)}$ teve amplitudes de 164,7 a 451,3 $mg\ kg^{-1}$ em média (Tabela 3). A grande variação nos teores de P evidencia as diferenças existentes no material de origem dos solos. Os teores de ferro extraídos das formas cristalinas (Fe_d) e de baixa cristalinidade (Fe_o) na Fm. SG variaram de 56,0 a 77,4 $g\ kg^{-1}$ e 1,3 a 2,0 $g\ kg^{-1}$ e na Fm. VRP: 14,4 a 27,6 $g\ kg^{-1}$ e 0,36 a 0,56

g kg⁻¹, indicando predomínio de óxidos de ferro (Gt e, ou, Hm) na forma cristalina (KÄMPF et al., 1988; ALMEIDA et al., 2003).

A abundância em P total nos solos da Fm. SG, provavelmente, provenha da dissolução de apatitas, ao longo do tempo, contidas no basalto. Embora os solos da Fm. VRP apresentem menor conteúdo de P total, em relação à Fm. SG, ainda assim, é considerado elevado, o que não é comum em solos areníticos. De acordo com Verdade (1960), isso decorreu da mistura de produtos de decomposição de rochas basálticas com arenito, pobre em P, produzindo, assim, solos com quantidades elevadas em fósforo.

A composição mineralógica da fração argila é constituída por Hm, Gt, Ct e Gb, coexistindo nos solos de ambas as formações geológicas (Tabela 3). Todavia, Hm, Gt e Gb são os principais óxidos dos solos da Fm. SG, devido aos elevados teores de ferro total (Fe₂O₃) das rochas basálticas. Por sua vez, os solos da Fm. VRP são essencialmente cauliniticos, em virtude da riqueza do arenito em minerais leucocráticos, como quartzo e sílica, conforme afirmou Silva (2016).

Tabela 3. Valores médios dos principais constituintes mineralógicos encontrados na fração argila e fósforo total nos solos do Planalto Ocidental Paulista, na profundidade 0,0 - 0,20 m.

Geologia e Geomorfologia	P total		Fe _o	Fe _d	Hm	Gt	Relação Ct/(Ct+Gb)
	(P _{HNO3+HCl})	(P _{HNO3+HF})					
	mg kg ⁻¹		g kg ⁻¹				
	Basalto						
SG_Ad	632,2	928,3	1,3	56,0	58,0	34,1	0,52
SG_Id	808,0	1253,5	1,1	74,4	65,5	43,0	0,54
SG_Pd	943,5	1329,8	2,0	77,4	70,9	49,9	0,45
Média	794,5	1170,5	1,5	69,2	64,8	42,3	0,50
	Arenito						
VRP_Ad	125,9	164,7	0,36	14,4	15,8	6,2	0,93
VRP_Id	303,0	421,8	0,70	21,5	13,8	19,1	0,94
VRP_Pd	341,9	451,3	0,56	27,6	21,9	22,5	0,92
Média	256,9	345,9	0,54	21,2	17,8	15,9	0,93

Nº de pontos amostrais = 55; SG = Serra Geral; VRP = Vale do Rio do Peixe; Ad = altamente dissecado; Id = intermediariamente dissecado; Pd = pouco dissecado; Fe_d = ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato; Fe_o = ferro extraído por oxalato ácido de amônio; Gt = goethita; Hm = hematita; Ct = caulinita; Gb = gibbsita; P total extraído por ácido nítrico + clorídrico (P_{HNO3+HCl}) e ácido nítrico + fluorídrico (P_{HNO3+HF}).

Além do substrato geológico, o grau de dissecação da paisagem também determinou a formação dos minerais (Tabela 3). Nas unidades altamente dissecadas (Ad), caracterizadas por solos rasos e próximos ao material de origem, o intemperismo incipiente promoveu a dissolução de minerais silicatados, nos quais o Si se recombina ao Al, formando a Ct (RYAN; HUERTAS, 2013). Já nos pedoambientes pouco dissecados (Pd), a intensa taxa de intemperismo condicionou solos mais desenvolvidos, profundos e com boas condições de drenagem interna, acarretando no intenso processo de dessilicatização, responsável por concentrar mais minerais oxídicos, como Hm, Gt e Gb (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

O P extraível com ácido nítrico + fluorídrico ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$) e clorídrico ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), que representa principalmente o potencial de reserva desse elemento nos solos estudados, foi alto (RHEINHEIMER; ANGHINONI, 2001; MOTTA et al., 2002; ALMEIDA et al., 2003; BOITT, 2014), sobretudo no solo da Fm. SG, no qual a digestão com $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ extraiu 30% a mais em relação aos solos da Fm. VRP (Tabela 3). De acordo com Hseu et al. (2002), a dissolução com HF, combinado com HNO_3 , extrai mais P porque o fluoreto é um poderoso ânion complexante, que dissolve minerais e óxidos refratários difíceis de serem dissolvidos, ao contrário da digestão $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, que não dissolve todos os minerais, com mínimo de ataque à estrutura dos silicatos (VIEIRA et al., 2005).

O conteúdo de P total permitiu discriminar os solos por unidades de dissecação da paisagem e substrato geológico (Tabela 3). Tal comportamento permite considerar o P como importante pedoindicador ambiental de solos de diferentes geologias e geomorfologias. Observa-se que os teores de P total acumularam nos solos mais intemperizados e bem drenados, isto é, nas unidades Pd, coincidindo com os maiores valores de Fed. Isto indica que grande parte do P total foi extraída dos óxidos de ferro associado à forma cristalina de Gt e Hm das unidades mais intemperizadas (ROLIM NETO et al., 2004; SIMPSON et al., 2011). Isto, porque, nos solos mais intemperizados, as formas cristalinas predominam sobre as de baixas cristalinidades (INDA JÚNIOR; KÄMPF, 2005; GHIDIN et al., 2006; BARBIERI et al., 2014). Resultado consistente com Almeida et al. (2003), que encontraram a maior parcela do P associada à forma cristalina de óxidos de

ferro (Fed), constituindo, em média, 72 % das formas de P oclusas a Gt e Hm.

Em relação ao tipo de óxido de ferro, observa-se, nos solos da Fm. SG que a Hm é o mineral predominante, sobretudo nos pedoambientes Pd, onde houve maior dissolução de P para ambos os extratores HNO_3+HF e $\text{HCl}+\text{HNO}_3$, pelas razões supracitadas na literatura sobre a participação do P na gênese e do P fortemente adsorvidos nos compostos de ferro (SMECK et al., 1994; ALMEIDA et al., 2003). De acordo com Gálvez et al. (1999), uma das rotas de formação da Hm dá-se na presença de fósforo (fosfato, citrato) no solo, em que a ferridrita é transformada a ferridrita ferrimagnética, originando a Hm. Isso pode explicar o maior conteúdo de P total nos solos de basalto, uma vez que são solos essencialmente hematíticos e, em virtude do intemperismo intenso, grande parte do P proveniente da dissolução de apatita pretérita encontra-se numa forma oclusa a Hm (ALMEIDA et al., 2003), em menor proporção a Gt, Gb e Ct, e levando a pressupor que os solos de basalto (Fm. SG) possuem uma reserva maior de P em relação aos solos de arenito (Fm. VRP).

2.3.2. Cristalinidade dos principais minerais da argila e conteúdo adsorvido e disponível de P

Em relação ao P adsorvido e disponível, observa-se que os teores de P adsorvidos dos solos da Fm. SG superam em 60% os da Fm. VRP (Tabela 4), por tratar-se de solos desenvolvidos do intemperismo de rocha vulcânica (basalto) e do elevado teor de argila (SIMPSON et al., 2011). Independentemente da formação geológica, os maiores teores de P adsorvidos concentraram-se nos pedoambientes Pd da paisagem, o que é atribuído à predominância de óxidos de Fe e Al na fração argila devido à maior intemperização dos solos que compõem essa unidade geomorfológica, conforme revelado pela relação $[\text{Hm}/(\text{Hm}+\text{Gt}) \geq 0,75]$ (HUNT et al., 2007). Entretanto, nos solos da Fm. VRP, o domínio de Ct constatada pela relação $[\text{Ct}/(\text{Ct}+\text{Gb}) > 0,90]$ justifica os menores teores de P adsorvidos, consistentes com sua baixa capacidade de retenção de P (EBERHARDT et al., 2008).

Os teores de P disponível, obtidos por resina de troca iônica, em média, foram 50% a mais nos solos da Fm. SG em relação aos da Fm. VRP (Tabela 4).

Embora seja sabido que os solos tropicais e, principalmente aqueles ricos em óxido de ferro, como é caso dos solos basálticos, tendam a menores teores de P disponível, devido à forte afinidade dos óxidos por P, este comportamento não ocorreu no presente estudo. Essa aparente contradição pode ser explicada pela comparação feita entre solos desenvolvidos de substratos geológicos com diferente conteúdo de P. Sendo assim, rochas basálticas geram solos com maiores teores de P se comparados aos solos de natureza arenítica, rocha ácida (GONÇALVES; MEURER, 2010). Assim, pode-se inferir que o P disponível revelou a diferença de reserva de P das Fm. SG e VRP.

O grau de dissecação da paisagem também influenciou na disponibilidade de P, acompanhando o mesmo comportamento verificado para P adsorvido, onde os teores de P disponíveis se concentraram nos pedoambientes Pd, em razão dos maiores teores de P total. Além disso, Liptzin e Silver (2009) afirmaram que as condições de oxirredução em solos tropicais úmidos podem levar à liberação de P através da redução de minerais de Fe^{3+} . Aliados aos teores de argila (Tabela 2) elevados (300 - 480 g kg^{-1}), os solos da Fm. SG são considerados como pertencentes à classe muito boa de disponibilidade de P, enquanto VRP (90 - 15 g kg^{-1}) com média disponibilidade para as plantas, de acordo com o critério de Alvarez et al. (1999).

No geral, os atributos cristalográficos DMC, ASE, SI (Tabela 4) dos minerais apresentaram valores semelhantes, porém a diferenciação ocorre em função do grau de dissecação da paisagem que, por sua vez, influenciou na adsorção de P. Nos solos derivados de ambas as formações geológicas, a dimensão dos cristalitos indicada pelo DMC_{010} (37 – 43 nm) e DMC_{012} (55 – 60 nm) para Hm, que foram maiores do que os de DMC_{110} (20 – 23 nm) e DMC_{111} (21 – 22 nm) para Gt são condizentes com diversos estudos relacionados à adsorção de P aos óxidos de ferro em solos tropicais (TORRENT et al., 1990, 1994; FINK et al., 2014; BARBIERI et al., 2014). Estudos têm mostrado que, em solos com teores semelhantes de óxidos de ferro, os maiores teores de P adsorvido estão associados às formas de baixa cristalinidade, indicando que, nesta condição, o grau de cristalinidade determina a adsorção de P (BARBIERI et al., 2014; FINK et al., 2016).

Tabela 4. Valores médios de P adsorvido, resina e atributos cristalográficos dos principais minerais da fração argila dos solos do Planalto Ocidental Paulista, na profundidade de 0,0 - 0,20 m.

Geologia e Geomorfologia	Relação Hm/(Hm+Gt)	DMC				ASE		SI		LMA		P adsorvido mg kg ⁻¹	P resina
		Gt ₁₁₀	Gt ₁₁₁	Hm ₁₁₀	Hm ₀₁₂	Hm	Gt	Hm	Gt	Ct	Gb		
		----- nm -----				m ² g ⁻¹		mol%		°2 θ			
Basalto													
SG_Ad	0,63	14	15	45	47	39	143	4	23	0,58	0,13	684	17
SG_Id	0,65	29	24	41	63	35	104	6	25	0,45	0,14	721	19
SG_Pd	0,85	18	27	44	71	42	150	8	28	0,48	0,14	809	22
Média	0,75	20	22	43	60	38	133	6	25	0,50	0,14	738	19
Arenito													
VRP_Ad	0,61	22	16	35	53	47	109	5	20	0,56	0,15	197	9
VRP_Id	0,58	20	14	38	67	41	126	7	22	0,65	0,14	317	12
VRP_Pd	0,76	28	34	37	46	56	111	6	23	0,43	0,17	370	14
Média	0,65	23	21	37	55	48	115	5	21	0,54	0,15	295	11

Nº de pontos amostrais = 55; SG = Serra Geral; VRP = Vale do Rio do Peixe; Ad = altamente dissecado; Id = intermediariamente dissecado; Pd = pouco dissecado; Gt = goethita; Hm = hematita; Ct = caulinita; Gb = gibbsita; SI = substituição isomórfica; ASE = área de superfície específica; DMC = diâmetro médio do cristal; LMA = largura a meia altura.

A área de superfície específica (ASE) seguiu o mesmo comportamento observado para o DMC, variando de 39 – 42 m² g⁻¹ para Hm e 143 – 150 m² g⁻¹ para Gt nos solos da Fm. SG, e de 47-56 m² g⁻¹ e 109 – 111 m² g⁻¹ nos solos da Fm. VRP. A maior ASE para Gt reitera menores valores de DMC em relação à Hm, comportamento comum na Gt de solos tropicais, devido a sua maior propensão em substituir Fe (raio iônico =0,065) pelo Al (raio iônico = 0,053) (SCHWERTMANN, 1988). A substituição isomórfica na Gt ocasiona a contração da cela unitária com redução do tamanho do cristal, expondo grande quantidade de agrupamentos OH em sua superfície (ROLIM NETO et al., 2004), motivo que confere maior retenção de P em sua estrutura.

Considerando-se a relação de causa e efeito do grau de dissecação da paisagem sobre as características cristalográficas dos minerais (Figura 4), verifica-se menor DMC dos óxidos de Fe e Al, aumentando dos pedoambientes Ad para os Pd, acompanhado dos maiores valores de ASE e SI, características de solos mais pedogeneizados e de boa drenagem interna. De acordo com Schwertmann e Taylor (1989), solos mais intemperizados acumulam íons de Fe e Al, favorecendo a troca entre eles e, conseqüentemente, a retenção de P é potencializada, conforme observado nas unidades Pd. Por sua vez, a menor cristalinidade da Ct mostrou-se nos Ad; entretanto, sua participação no processo de adsorção de P é de importância secundária se comparado ao potencial sortivo dos óxidos (HUNT et al., 2007; SHANG et al., 2013).

2.3.3 Assinatura espectral dos solos relacionada ao conteúdo de P total e adsorvido

As curvas espectrais dos solos estudados revelaram que o conteúdo de P total é covariativo do ferro total, permitindo discriminar os solos por material de origem e unidades de dissecação da paisagem. Esta conclusão é possível porque o conteúdo de Fe₂O₃ do solo depende da natureza do material de origem e do grau de intemperismo (JOHNSON; COLE, 1980; SOLLINS et al., 1988; NEGASSA; LEINWEBER, 2009; VITOUSEK et al., 2010; CAMELO et al., 2015) (Figura 4). Assim, os maiores valores de reflectância definiram os solos da Fm. VRP, e os

menores, da Fm. SG (Figura 4), sendo os solos das unidades Pd caracterizados pelas menores reflectâncias e curvaturas mais acentuadas no intervalo de comprimento de onda de 480 – 500 nm na faixa do visível (VIS), correlacionados aos óxidos de ferro (VISCARRA ROSSEL et al., 2009; MARQUES JÚNIOR et al., 2015; SILVA, 2016). Esse comportamento condiz com os solos mais intemperizados por acumular mais óxidos de Fe e Al (MESQUITA FILHO; TORRENT, 1993; DALY et al., 2001; CAMARGO et al., 2012; BAHIA et al., 2015).

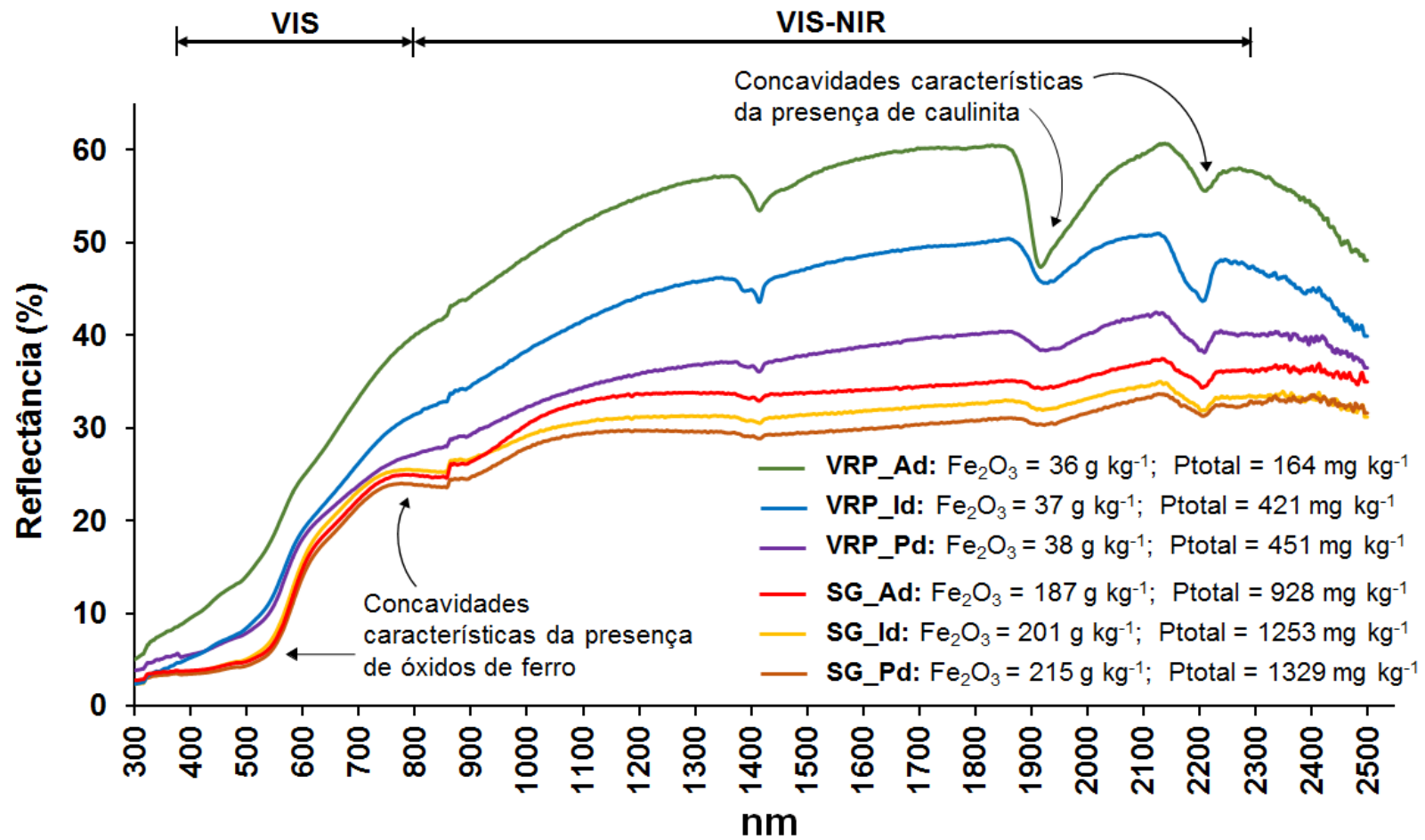


Figura 4. Espectros de reflectância difusa (ERD) representativos dos compartimentos geológicos: Formações Serra Geral (SG) e Vale do Rio do Peixe (VRP) do Planalto Ocidental Paulista. Grau de dissecação da paisagem: Pouco dissecada (Pd), Intermediariamente dissecada (Id) e Altamente dissecada (Ad). Teores de óxidos de ferro totais no extrato sulfúrico (Fe_2O_3), fósforo total ($P_{\text{HNO}_3+\text{HF}}$).

Os resultados obtidos pela calibração dos modelos pela regressão estão apresentados na Tabela 5. O P adsorvido apresentou valores mais acurados dos parâmetros da validação cruzada ($R^2 = 0,77$; RMSE = 13,9 e RPD = 2,1) que o P total ($R^2 = 0,73$; RMSE = 29,3 e RPD = 1,9). Estes parâmetros revelaram maior acurácia do modelo calibrado no presente estudo do que aqueles calibrados na faixa do Vis-NIR presentes no estudo de Maleki et al. (2006), para a predição de P disponível em solos com diferentes teores de argila, na Bélgica, utilizando PLSR, e concordaram com os estudos de Kodaira e Shibusawa (2013), que apresentaram RPD > 2 para a calibração do modelo de predição do coeficiente de adsorção de P, utilizando a faixa de espectro de 350 a 1.700 nm e diferentes pré-tratamentos em solo Aluvial.

Tabela 5. Resumo dos resultados obtidos pela calibração dos modelos de regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) para o P total (HNO_3+HF), P adsorvido (Pads), utilizando espectros no visível e infravermelho próximo (VIS-NIR).

Modelos dos atributos	Validação Cruzada				
	R^2	RMSE	SDE	RPD	Fatores
P total (VisNIR) = $111 + 0,789 \times \text{VisNIR}$	0,73	29,3	30,0	1,9	7
P ads (VisNIR) = $103 + 0,821 \times \text{VisNIR}$	0,77	13,9	14,0	2,1	5

Nº de pontos amostrais = 53; R^2 = coeficiente de determinação; RMSE = raiz do erro quadrático médio; SDE = desvio-padrão da distribuição do erro; RPD = desvio residual da predição; Fatores = número de fatores utilizado no modelo PLSR.

Na Figura 5, estão apresentadas as variáveis de importância para projeção (VIP). Por meio destes gráficos, é possível identificar de forma mais clara bandas espectrais e, conseqüentemente, os atributos que estão influenciando as predições dos atributos do solo obtidas por PLSR (VISCARRA ROSSEL, 2008). No gráfico, os maiores picos de VIP foram encontrados nos comprimentos de onda 485 a 870 nm para P total e 547 e 790 nm para P adsorvido. Essas faixas espectrais são atribuídas aos óxidos de ferro cristalinos, principalmente Gt e Hm (BARRÓN; TORRENT, 1986; ALMEIDA et al., 2003). Este resultado demonstra a influência destes óxidos nas reservas de P e no fenômeno de adsorção de P.

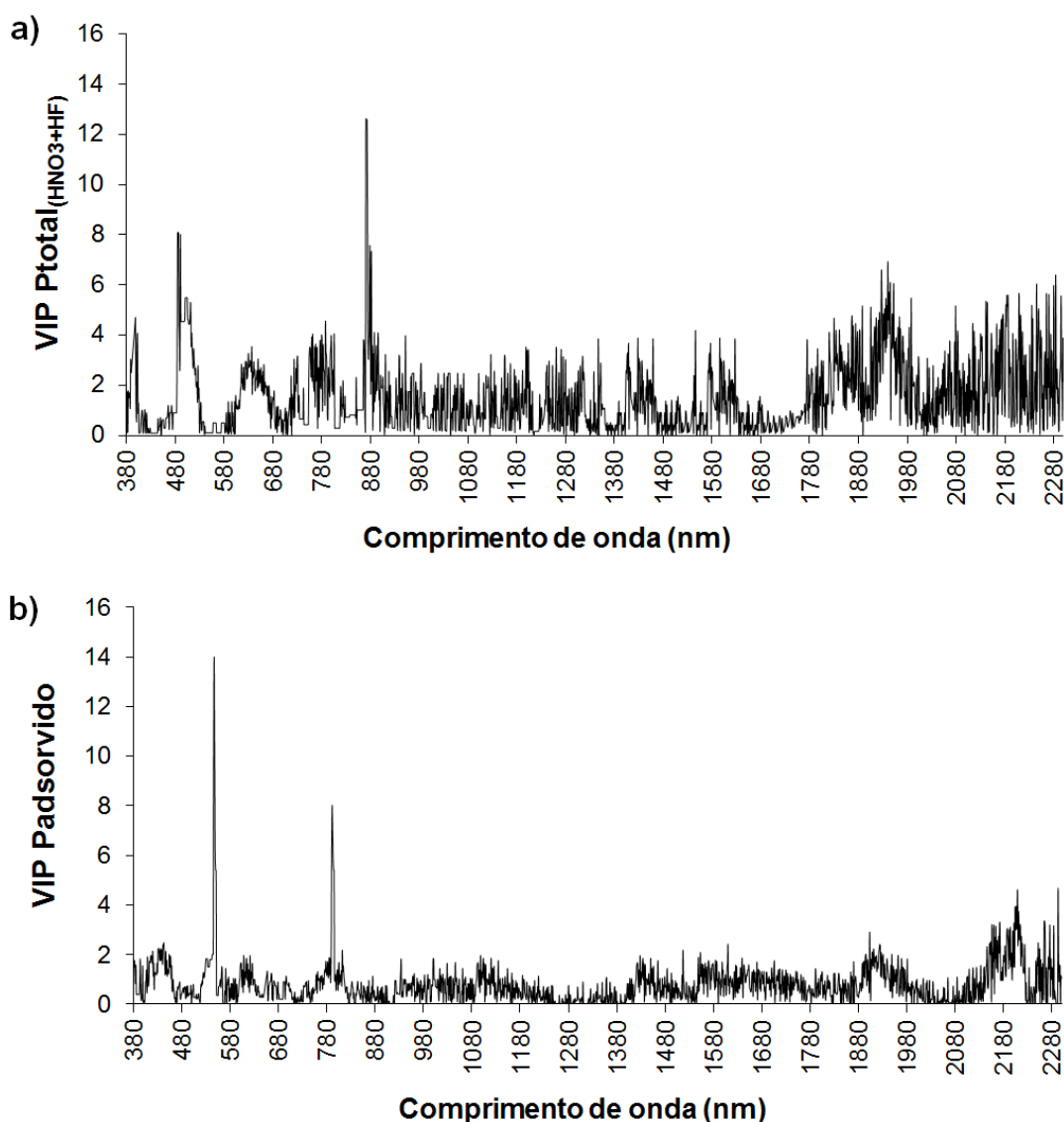


Figura 5. Importância da variável para projeção (VIP) do P total (HNO_3+HF) (a) e P adsorvido (b) medida no VIS-NIR.

O maior pico da VIP na banda 880 nm, referente a Hm, relacionou-se com o P total, revelando a participação do P na formação deste óxido (Figura 5a). Tal fato pode ser proveniente da maior quantidade de Hm nos solos estudados, bem como a participação de P ocluso, fenômeno ocorrido durante a pedogênese. Este comportamento é condizente com estudo de Gálvez et al. (1999), em que os autores elucidam uma possível rota de formação de Hm no solo, tendo como via a participação de P (fosfato), fato que também foi apontado no estudo de Smeck et al. (1994), em solo da região sul da Espanha. Em seus estudos, Muljadi et al. (1966a,b) também comentaram a participação na gênese de minerais da fração

argila, em que o fosfato penetra nas cadeias interlamelares ou nas estruturas de baixa cristalinidade dos óxidos.

Entretanto, o pico mais proeminente da VIP do P adsorvido (Figura 5b) apareceu entre 480 e 800 nm, que é um intervalo de comprimento de onda atribuído aos óxidos de ferro e alumínio da fração argila (DALY et al., 2001; MESQUITA FILHO; TORRENT, 1993) em solos intemperizados, devido ao fosfato interagir com os grupos funcionais desses óxidos (PERSSON et al., 1996). Por sua vez, o pico mais elevado, no intervalo de 480 - 580 nm, revelou a Gt como o principal óxido a adsorver P nos solos de ambas as formações geológicas.

A amplitude dos teores de Hm obtidos pelas técnicas DRX e ERD variou entre 13,8 - 70,9 g kg⁻¹ e 14 - 68 g kg⁻¹, respectivamente; já para Gt, foi de 6,2 - 49,9 g kg⁻¹ para DRX e 12,1 - 51,8 g kg⁻¹ para ERD (Tabela 6). Mesmo que essas técnicas apresentem proximidades na quantificação de Hm e Gt, observa-se que a ERD superestima o conteúdo de Gt e subestima o de Hm, o que indica uma limitação da técnica, corroborando com os resultados de Bahia et al. (2015).

Tabela 6. Valores médios de hematita (Hm) e goethita (Gt) por difração de raios-x (DRX) e espectroscopia de reflectância difusa (ERD) nos solos do Planalto Ocidental Paulista, na profundidade 0,0 - 0,20 m.

Geologia e Geomorfologia	Hematita		Goethita	
	DRX	ERD	DRX	ERD
	g kg ⁻¹			
	Basalto			
SG_Ad	58,0	60,2	34,1	37,2
SG_Id	65,5	64,4	43,0	48,1
SG_Pd	70,9	68,0	49,9	51,8
Média	64,8	64,2	42,3	45,7
	Arenito			
VRP_Ad	15,8	16,0	6,2	12,1
VRP_Id	13,8	14,0	19,1	15,6
VRP_Pd	21,9	20,0	22,5	21,1
Média	17,8	16,6	15,9	16,2

Nº de pontos amostrais = 55; SG = Serra Geral, VRP = Vale do Rio do Peixe; Ad = altamente dissecado, Id = intermediariamente dissecado, Pd = pouco dissecado.

O conteúdo superestimado de Hm pela ERD é atribuído ao teor elevado de Fe₂O₃ e à presença quase absoluta de Hm [Hm / (Hm + Gt) > 0,85] na fração argila. Segundo Fernandes et al. (2004), solos com conteúdo de Hm em torno de 15%

sobre a porcentagem de óxidos de ferro podem causar a saturação excessiva da cor, o que justifica a constatação obtida no presente estudo. No entanto, vale salientar que a ligeira diferença entre as técnicas não é um fator limitante quando se deseja avaliar o comportamento de Hm e Gt em grandes áreas para fins de manejo específico, como, por exemplo, adubação fosfatada.

Os resultados de P total e adsorvidos obtidos foram relacionados aos teores estimados de Hm e Gt por DRX e ERD (Figura 6). Há uma correlação positiva entre o P total e a Hm (DRX: $R^2 = 0,86$ (a); ERD: $R^2 = 0,78$ (b)), assim como o P adsorvido e Gt (DRX: $R^2 = 0,85$ (c); ERD: $R^2 = 0,76$ (d)), indicando que a técnica de ERD pode ser usada não somente para quantificação indireta desses óxidos de ferro, como também na identificação de atributos covariativos desses minerais, no caso P total e adsorvido.

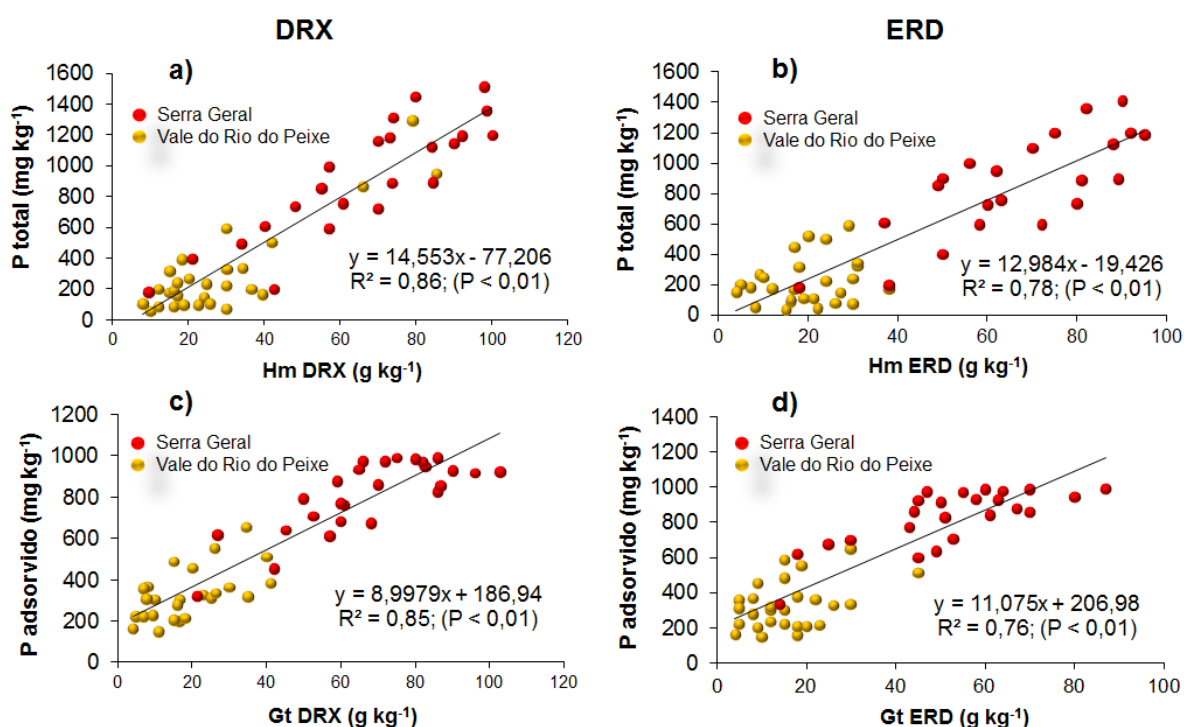


Figura 6. Modelos de regressão: P total (HNO_3+HF) correlacionado com a hematita (Hm) determinada por DRX (a) e ERD (b) e P adsorvido com goethita (Gt) por DRX (c) e ERD (d).

Neste aspecto, as informações obtidas pela ERD explicaram mais de 70% a relação entre as formas de P associadas a Hm e Gt. Desta forma, a ERD é técnica indireta promissora na condução de práticas eficientes de aplicação de P em

ambientes com diferentes potenciais adsorptivos de fósforo, uma vez que o P total e o adsorvido são covariativos dos óxidos de ferro, reduzindo a perda de P para os corpos d'água e, conseqüentemente, o impacto ambiental.

Além do mais, esta técnica gera resultados rápidos, menos onerosos, não precisa de tratamento químico das amostras de solo, e assim não compromete o meio ambiente. Essas razões que potencializam a aplicação da ERD no estudo de fósforo total e adsorvidos em grandes áreas e com diferenças pedogeomorfológicas, a exemplo do Planalto Ocidental Paulista.

2.4 Conclusões

O fósforo é influenciado pela geologia e pelo grau de dissecação da paisagem e covariativo dos óxidos de Fe e Al, sendo esses óxidos importantes indicadores de ambientes com maiores e menores potenciais de adsorção e com baixos e altos teores de P.

A caracterização das curvas espectrais permite diferenciar o conteúdo de P total com base na mineralogia da fração argila.

A análise por regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) dos dados espectrais evidencia a influência dos óxidos de ferro no conteúdo de P total e adsorvido, sendo a hematita ao P total e a goethita ao P adsorvido.

REFERÊNCIAS

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. 985-1.002, 2003. doi: 10.1590/ S0100-06832003000600003.

ALVAREZ V, V. H.; NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F.; CANTARUTTI, R. B.; LOPES, A. S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V, V. H. eds. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. Viçosa, CFSEMG, p.25-32, 1999.

BAHIA, A. S. R. S. **Estimação de atributos do solo por espectroscopia de reflectância difusa e susceptibilidade magnética no contexto da paisagem**. 2016. 133f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Jaboticabal, 2016.

BAHIA, A. S. R. S.; MARQUES JÚNIOR, J.; SIQUEIRA, D. S. Procedures using diffuse reflectance spectroscopy for estimating hematite and goethite in Oxisols of São Paulo, Brazil. **Geoderma Regional**, Amsterdam, v.5, p.150–156, 2015.

BARBIERI, D. M.; MARQUES JÚNIOR, J.; SIQUEIRA, D. S.; TEIXEIRA, D. B.; PANOSSO, A. R.; PEREIRA, G. T.; LA SCALA JÚNIOR, N. Iron oxides and quality of organic matter in sugarcane harvesting systems. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.38, p.1.143-1.152, 2014.

BARBIERI, D. M.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; LA SCALA JÚNIOR, N.; SIQUEIRA, D. S.; PANOSSO, A. R. Comportamento dos óxidos de ferro da fração argila e do fósforo adsorvido, em diferentes sistemas de colheita de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.37 p.1.557-1.568, 2013. doi: 10.1590/S0100-06832013000600012.

BARNES, R. J.; DHANOA, M. S.; LISTER, S. J. Standard normal variate transformation and detrending of near infrared diffuse reflectance. **Applied Spectroscopy**, v.43 p.772-777, 1989.

BARRÓN, V.; TORRENT, J. Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.177 p.407-410, 1996.

BARRÓN, V.; TORRENT, J. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil color. **Journal Soil Science**, v.37, p.499-510, 1986.

BOITT, G. **Mineralogia e distribuição das formas de fósforo em Latossolos com diferentes graus de intemperismo**. 2014. p.71. Dissertação (Mestrado em manejo do solo). Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Santa Catarina, 2016.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JÚNIOR, J.; BARRÓN, V.; ALLEONI, L. R. F.; BARBOSA, R. S.; PEREIRA, G. T. Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v.251/252, p.124-132, 2015. doi: 10.1016/j.geoderma.2015.03.027.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; ALLEONI, L. R. F. Spatial correlation between the composition of the clay fraction and contents of available phosphorus of an Oxisol at hillslope scale. **Catena**, Cremlingen, 100, p.100-106, 2012.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; HORVAT, R. A. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas de relevo: I—Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.32, p.2.269–2.277, 2008.

CAMÊLO, D. D. L.; KER, J. C.; NOVAIS, R. F.; CORRÊA, M. M.; LIMA, V. C. Sequential extraction of Phosphorus by Mehlich-1 and ion exchange resin from b horizons, S of ferric and perferric latosols (oxisols). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.39, p.1.058-1.067, 2015.

CHANG, C. W.; LAIRD, D. A.; MAUSBACH, M. J.; HURBURGH, C. R. Near-infrared reflectance spectroscopy—principal components regression analyses of soil properties. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 65, p.480–490, 2001.

CORDELL, D.; ROSEMARIN, A.; SCHRODER, J. J.; SMIT, A. L. Towards global phosphorus security: a systems framework for phosphorus recovery and reuse options. **Chemosphere**. v.84, p.747–758, 2011.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**: structure, properties, reactions, occurrence, and uses. 2. ed. Weinheim: Wiley VCH, 2003. 664p.

COVENTRY, R. J.; TAYLOR, R. M.; FITZPATRICK, R. W. Pedological significance of the gravels in some red and grey earths of central north Queensland. **Australian Journal of Soil Research**. v.21, p.219-240, 1983.

DALRYMPLE, J. B.; BLONG, R. J.; CONACHER, A. J. A hypothetical nine unit land a surface model. **Geomorphologie, Clermont-Ferrand**, v.12, p.60-76, 1968.

DALY, K.; JEFFREY, D.; TUNNEY, H. The effect of soil type on phosphorus sorption capacity and desorption dynamics in Irish grassland soils. **Soil Use Management**, n.17, p.12–20, 2001.

DANIELS, R. B.; GAMBLE, E. F.; CADY, J. G. The relation between geomorphology and soil morphology and genesis. **Advances in Agronomy**, Maryland Heights, v.23, p.51-87, 1971.

DAVIS, R.; HAMBLIN, A.; O'LOUGHLIN, E.; AUSTIN, N.; BANENS, R.; CORNISH, P.; COX, J.; HAIRSINE, P.; MCCULLOCH, M.; MOODY, P.; OLLEY, J.; PROVE, B.; SMALLS, I.; WEAVER, D. **Phosphorus in the landscape**: diffuse sources to surface waters. Land and Water Resources Research and Development Corporation. Occasional Paper. 16/98, 1998.

EBERHARDT, D. N.; VENDRAME, P. R. S.; BECQUER, T.; GUIMARÃES, M. F. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em Latossolos sob pastagens no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.32, p.1.009-1.016, 2008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos; 2013.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1997, 212p.

ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY - EPA. SW-846. Method 3051 – Microwave assisted digestion of sediments, sludges, soils and oils.

ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY - EPA. SW-846. Method 3052 – Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.

FASSBENDER, H.; IGUE, Y. Comparación de radiométricos y colorimétricos em estúdios sobre retención y transformación de fosfatos em el suelo. **Turrialba: Revista Interamericana de Ciências Agrícolas**, v.17, p.284-287, 1967.

FERNANDES, L. A.; CASTRO, A. B.; BASILICI, G. Seismites in continental sand sea deposits of the Late Cretaceous Caiuá Desert, Bauru Basin, Brazil. **Sedimentary Geology**, v.199, p.51–64, 2007.

FERNANDES, R. B. A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F. Quantificação de óxidos de ferro de latossolos brasileiros por espectroscopia de

reflectância difusa. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 245-257, 2004.

FINK, J. R.; INDA, A. V.; TIECHER, T.; BARRÓN, V. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.40, p.369-379, 2016.

FINK, J. R.; INDA, A. V.; BAYER, C.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Mineralogy and phosphorus adsorption in soils of south and central-west Brazil under conventional and no-tillage systems. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v.36, p.379-387, 2014.

GÁLVEZ, N.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite, and lepidocrocite from ferrihydrite. **Clays and Clay Minerals**, Aurora, v.47, p.304-311, 1999.

GATIBONI, L. C.; BRUNETTO, G.; RHEINHEIMER, D. S.; KAMINSKI, J. Fracionamento químico das formas de fósforo do solo: usos e limitações. In: ARAÚJO, A.P.; ALVES, B.J.R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013. v.8, p.141-187.

GEE, G. W.; OR, D. Particle size analysis. In: Dane, J. H.; TOPP, G. C. **Methods of soil analysis. Physical methods**. Madison, Soil Science Society of America. v.4, p.255-293, 2002.

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, n.185, p.1-17, 1986.

GEOLOGICAL SURVEY UNITED STATES - USGS. Mineral commodity summaries 2014: U.S. Geological Survey, 196 p.

GHIDIN, A. A.; MELO, V. F.; LIMA, V. C.; LIMA, J. M. J. C. Topossequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I - Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.30, p.293-306, 2006.

GONÇALVES, G. K.; MEURER, E. J. Alterações nas concentrações de fósforo em solos cultivados com arroz irrigado no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.34, p.465-471, 2010.

HSEU, Z. Y.; CHEN, Z. S.; TSAI, C. C.; TSUI, C. C.; CHENG, S. F.; LIU, C. L.; LIN, H. T. **Water, Air, e Soil Pollution**, p.141-189, 2002.

HUNT, J. F.; OHNO, T.; HE, Z.; HONEYCUTT, C. W.; DAIL, D. B. Inhibition of phosphorus sorption to goethite, gibbsite, and kaolin by fresh and decomposed organic matter. **Biology Fertility of Soils**, v.44, p.277–288, 2007.

INDA JÚNIOR, 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, n.29, p.851-866, 2005.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo: mapas. São Paulo: (IPT Publicação, 1183; IPT Monografia, 5); 1981.

JACKSON, M. L. **Soil Chemical Analysis**, 2. ed., Madison, 1985. 930 p.

JOHNSON, D. W.; COLE, D. W. Anion mobility: relevance to nutrient transport from forest ecosystems. **Environment International**, v.3, p.79-90, 1980.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Eds.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. p.107-138, 2000.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Avaliação da estimativa de substituição de Fe por Al em hematitas de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n. 2, p. 209-213, 1998.

KÄMPF, N.; RESENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in brazilian oxisols. In: BEINROTH, F. H.; CAMARGO, M.N.; ESWARAN, H., eds. International Soil Classification Workshop - Classification, Characterization and Utilization of Oxisols, 8., Rio de Janeiro, 1988. **Proceedings**. Rio de Janeiro, 1988. p.71-77.

KÄMPF, N. **Die eisenoxidmineralogie einer klimasequenz von böden aus eruptiva in Rio Grande do Sul, Brasilien**. (Tese de doutorado). Munique: Freising Technische Universität München; 1981.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequência in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic Soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 29, n. 1, p. 27-39, 1982.

KODAIRA, M.; SHIBUSAWA, S. Using a mobile real-time soil visible-near infrared sensor for high resolution soil property mapping. **Geoderma**, Amsterdam, n.199, p.64-79, 2013.

KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein beitrag zur optic der farbanstriche. **Z Technical Physics**. v.12, p.593–620, 1931.

LIPTZIN, D.; SILVER, W. L. Effects of carbon additions on iron reduction and phosphorus availability in a humid tropical forest soil. **Soil Biochemist**, v.41, p.1.696-1.702, 2009.

MALEKI, M. R.; VAN HOLM, L.; RAMON, H.; MERCKX, R. D. E.; BAERDEMAEKER, J.; MOUAZEN, A. M. Phosphorus sensing for fresh soils using visible and near infrared spectroscopy. **Biosystems Engineering**. v.95, p.425-436, 2006.

MARQUES JÚNIOR, J.; ALLEONI, L. R. F.; TEIXEIRA, D. D. B.; SIQUEIRA, D. S.; PEREIRA, G. T. Sampling planning of micronutrients and aluminium of the soils of São Paulo, Brazil. **Geoderma Regional**, Amsterdam, v.4, p.91-99, 2015.

McBRATNEY, A. B.; MINASNY, B.; VISCARRA ROSSEL, R. Spectral soil analysis and inference systems: a powerful combination for solving the soil data crisis. **Geoderma**, Amsterdam, v.136, p.272-278, 2008.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removed from soils and clays by dithionitecitrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, New York, v.7, p.1.317-1.327, 1960.

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

MONTANARI, R.; MARQUES JÚNIOR, J.; CAMPOS, M. C. C.; SOUZA, Z. M.; CAMARGO, L. A. Caracterização mineralógica de Latossolos em diferentes feições

do relevo na região de Jaboticabal-SP. **Revista Ciência Agronômica**, Ceará, v.41, p.191-199, 2010.

MOTTA, P. E. F.; CURI, N.; SIQUEIRA, J. O.; VAN RAIJ, B.; FURTII NETO, A. E.; LIMA, J. M. Adsorção e formas de fósforo em Latossolos: Influência da mineralogia e histórico de uso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.26, n.2, p.349-359, 2002.

_____. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. Part I: The isotherms and effect of pH on adsorption. **Journal Soil Science**. v.17, p.212-229, 1966.

MULJADI, D.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. Part II: The location of adsorption sites. **Journal Soil Science**, v.17, p.230-247, 1966b.

MURPHY, J.; RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v.27, p.31-36, 1962.

NEGASSA, W.; LEINWEBER, P. How does the Hedley sequential phosphorus fractionation reflect impacts of land use and management on soil phosphorus: A review. **Journal Plant Nutrition and Soil**, v.172, p.305-325, 2009.

NORRISH, K.; TAYLOR, R. M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. **Journal Soil Science**, Chichester, v. 12, n. 2, p.294-306, 1961.

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

OBERSTEINER, M.; PENUELAS, J.; CIAIS, P.; VAN DER VELDE, M.; JANSSENS, I. A. The Phosphorus trilemma. **Nature Geoscience**, v.6, p.897-898, 2013. doi: 10.1038 / ngeo1990.

OLIVEIRA JÚNIOR, J. C. et al. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de solos da formação Guabirotuba, Curitiba (PR). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.35, p.1.481-1.490, 2011.

PAULA, D. T.; MARTINS, F. M. V.; FARIAS, V. L.; SIQUEIRA, D. S. Clay and phosphorus losses by erosion in oxisol with sugarcane residues. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.36, 2016.

PERSSON, P.; NILSSON, N.; SJOBERG, S. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide–aqueous Interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.177, p.263-275, 1996.

RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 2001. 285p.

RHEINHEIMER, D. S.; GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, p.576-586, 2008.

RHEINHEIMER, D.S.; ANGHINONI, I. Distribuição do fósforo inorgânico em sistemas de manejo de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.36, p.151-160, 2001.

ROLIM NETO, F. C.; SCHAEFER, C. E. G. R.; COSTA, L. M.; CORRÊA, M. M.; FERNANDES FILHO, E. I.; IBRAIMO, M. M. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, p.953-964, 2004. doi: 10.1590/S0100-06832004000600003.

ROSS, J. L. S.; MOROZ, I. C. Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo. **Revista do Departamento de Geografia**, São Paulo. v.10, p.41-56, 1996.

RYAN, P. C.; HUERTAS, F. J. Reaction pathways of clay minerals in tropical soils: insights from kaolinite-smectite synthesis experiments. **Clays and Clay Minerals**, Aurora, v.61, p.303-318, 2013.

SCHULZE, D. G.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: X. Properties of Al-substituted goethites. **Clay Minerals**. v.19, p.521-539, 1984.

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 and Clay Minerals**, Aurora, v.32, p.36-44, 1984.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron oxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals Soil Environment**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America. 1989, p.379-438.

SCHWERTMANN, U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. (Ed.). **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht: D. Reidel. 1988, p.267-308.

SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. **Soil Science**, Philadelphia, v.139, p.344-350, 1985.

SCHWERTMANN, U. The effect of environments on iron oxide minerals. **Advances in Soil Science**, New York. v.1, p.172-200, 1985.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R. W.; TAYLOR, R. M.; LEWIS, D. G. The influence of aluminium on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays Clay Minerals**, Aurora, v.29, p.269-276, 1979.

SCHWERTMANN, U. The differentiation of iron oxide in soil by a photochemical extraction with acid ammonium oxalate. **Z. Pflanzenernähr Düng**. Bodenkd. v.105, p.104-201, 1964.

SHANG, C.; ZELAZNY, L.; BERRY, D.; MAGUIRE, R. Orthophosphate and phytate extraction from soil components by common soil phosphorus tests. **Geoderma**, Amsterdam, v.209, p.22-30, 2013. doi:10.1016/j.geoderma.2013.05.027.

SILVA, L. S. **Mineralogia da fração argila dos solos do Planalto Ocidental Paulista**. 2016. 83f. Dissertação (Mestre em Agronomia Ciência do Solo). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Jaboticabal, 2016.

SIMPSON, D. J.; THILAGAM, A.; CAVALLARO, G. P et al. SiO₂ coated pure and doped titania pigments: Low temperature CVD deposition and quantum chemical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.13, p.21.132-21.138, 2011.

SMECK, N. E.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Interactions and weathering losses of iron and phosphorus in palexeralfs of southern Spain. **Soil Science Society American Journal**, v.58, p.1.723-1.729, 1994.

THORNTHWAITE, C. W. Na approach toward a rational classification of climate. **Geographical Review**, Hoboken, v.38, p.55-94, 1948.

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

TORRENT, J.; BARRON, V.; SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v.54, p.1.007-1.012, 1990.

TROEH, F. R. Landform equations fitted to contour maps. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v.263, p.616-627, 1965.

VASCONCELOS, V.; CARVALHO JÚNIOR, A. O.; MARTINS, E. S.; COUTO JÚNIOR, A. F.; GUIMARÃES, R. F.; GOMES, R. A. T. Sistema de classificação geomorfométrica baseada em uma arquitetura sequencial em duas etapas: árvore de decisão e classificador espectral, no Parque Nacional da Serra da Canastra. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, Brasília, v.13, p.171-186, 2012.

VERDADE, F. C. **Composição química de alguns solos do Estado de São Paulo**. II. Fósforo e manganês. v.19, p.547-565, 1960.

VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. G.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação micro-ondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.29, p.547-553, 2005.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; CATTLE, S. R.; ORTEGA, A.; FOUAD, Y. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by Vis-NIR spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v.150, p.253-266, 2009.

VISCARRA ROSSEL, R. A. ParLeS: software for chemometric analysis of spectroscopic data. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v.90, p.72-83, 2008.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; McBRATNEY, A. B. Soil chemical analytical accuracy and costs: implications from precision agriculture. **Australian Journal Experimental Agriculture**, v.38, p.765-775, 1998.

YAN, B.; FANG, N. F.; ZHANG, P. C.; SHI, Z. H. Impacts of land use change on watershed streamflow and sediment yield: an assessment using hydrologic modelling and partial least squares regression. **Journal Hydrology**, v.484, p.26-37, 2013.