

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
CÂMPUS DE BOTUCATU

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE FOSFATO EM LATOSSOLO VERMELHO, SOB
DIFERENTES TIPOS DE USO COM ADIÇÃO DE SACAROSE.**

CLÁUDIA CRISTINA TEIXEIRA NICOLAU MENDONÇA

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP - Campus de Botucatu, para obtenção do Título de Doutora em Agronomia - Área de Concentração em Energia na Agricultura.

BOTUCATU-SP
Abril – 2004

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE FOSFATO EM LATOSSOLO VERMELHO, SOB
DIFERENTES TIPOS DE USO COM ADIÇÃO DE SACAROSE.**

CLÁUDIA CRISTINA TEIXEIRA NICOLAU MENDONÇA

Orientador: Prof. Livre Docente: Ademércio A. Paccola

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da UNESP - Câmpus de
Botucatu, para obtenção do Título de Doutora
em Agronomia - Área de Concentração em
Energia na Agricultura.

BOTUCATU - SP
Abril - 2004

“Faça-se em mim segundo Tua vontade”

Retomo agora a busca do conhecimento científico, agradecendo ao Senhor o aprendizado enquanto humano.

Peço a Deus que ilumine o meu caminho e que continue guiando os meus passos para que eu possa ser seu instrumento.

Dai-me força para saber reconhecer o que já foi aprendido e ser humilde o suficiente para ter um novo aprendizado

Amém !

Ao

Kim,

que viveu comigo a transformação de um grande sonho em realidade.

À

Fernando e Marcelo,

que Deus me confiou como filhos e que são a luz da minha vida.

Aos

Meus Pais: José e Maria,

que com seu amor me ensinaram o verdadeiro sentido da felicidade.

DEDICO

Durante toda a minha caminhada profissional, sempre encontrei apoio e incentivo, mas algumas pessoas especiais sempre merecerão a minha gratidão e meu respeito:

Professor Ademércio Antonio Paccola, ao procurar por um Orientador acabei por encontrar um amigo que nos momentos mais difíceis, quando pensava em desistir me estendeu sua mão, me aconselhou sabiamente, tornando-se para mim uma fonte de esperança e força para seguir em frente e evoluir não somente como pesquisadora, mas principalmente como ser humano.

No decorrer da execução desta pesquisa foi de vital importância a colaboração de várias pessoas e Instituições que não podemos deixar de fazer referência.

A UNIMAR - Universidade de Marília, Faculdade de Ciências Odontológica e de Medicina e Enfermagem, pelo incentivo e apoio.

À Faculdade de Ciências Agrônômicas - UNESP, Campus de Botucatu, e a todos os docentes e funcionários do Departamento de Recursos Naturais, pelo apoio, incentivo, auxílio e amizade.

As amigas Cássia Fernanda D. Bassan e Rogéria Pãodian S. Duarte que dividiram comigo as madrugadas e as noites na estrada nas intermináveis idas e vindas a Botucatu.

A Aldacir Marcelo Prata de Oliveira, pelo apoio e amizade.

A Jaqueline Rodrigues que sempre se mostrou carinhosa e prestativa.

E a todos aqueles que de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho.

AGRADEÇO.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	VII
RESUMO.....	01
SUMMARY.....	03
1. INTRODUÇÃO.....	04
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
2.1 - O ferro e o fósforo.....	07
2.2 - Os óxidos de ferro.....	09
2.3 - Solo contendo óxidos com carga variáveis em regiões tropicais úmidas.....	12
2.4 – Metodologias de análises de ferro e de seus óxidos.....	13
2.5 – Adsorção de fosfato.....	18
2.6 – A dessorção do fosfato.....	25
2.7 - O solo, o ferro e a microbiologia.....	26

3. MATERIAL E MÉTODOS.....	30
3.1- Material.....	30
3.1.1 Descrição geral da área.....	30
3.2- Métodos.....	34
3.2.1- Material de campo.....	34
3.2.2- Amostragem do solo.....	34
3.2.3- Montagem do experimento.....	35
3.2.4– Medidas de pH.....	35
3.2.5– Análise quantitativa de ferro, zinco, cobre e manganês na solução sobrenadante do solo.....	35
3.2.6– Análise quantitativa de ferro, zinco, cobre e manganês no solo.....	36
3.2.7– Análises de fósforo.....	37
3.2.7.1.- Análise quantitativa de fósforo.....	37
3.2.7.2– Adsorção de fósforo.....	37
3.2.7.3– Dessorção de fósforo.....	38
3.2.8- Elaboração das figuras.....	38
4. RESULTADOS.E DISCUSSÃO.....	39
4.1 - Medidas de pH.....	39
4 2 - Análise quantitativa de manganês, ferro, zinco e cobre na solução sobrenadante do solo.....	43
4.3 - Análise quantitativa de manganês, ferro, zinco e cobre no solo.....	45
4.4 – Análise quantitativa de fósforo no solo.....	49
4.5 - Análise quantitativa da adsorção fósforo no solo.....	50
4.6 - Análise quantitativa da dessorção de fósforo no solo.....	53
5.CONCLUSÕES.....	57

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 59

LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Evolução do pH da solução sobrenadante do solo cultivado com Milho (profundidades 1 e 2) em função do tempo. Amostras com sacarose (sac.) e sem sacarose (branc.).....	40
2. Evolução do pH da solução sobrenadante do solo cultivado com Eucálio (profundidades 1 e 2) em função do tempo. Amostras com sacarose (sac.) e sem sacarose (branc.).....	41
3. Evolução do pH da solução sobrenadante do solo cultivado com Mata (profundidades 1 e 2) em função do tempo. Amostras com sacarose (sac.) e sem sacarose (branc.).....	41
4. Evolução do pH da solução sobrenadante do solo cultivado com Cana (profundidades 1 e 2) em função do tempo. Amostras com sacarose (sac.) e sem sacarose (branc.).....	42
5. Evolução do pH da solução sobrenadante do solo cultivado com Café (profundidades 1 e 2) em função do tempo. Amostras com sacarose (sac.) e sem	

sacarose (branc.).....	42
6. Concentração de íons manganês na solução sobrenadante do solo aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo períodos), provenientes de todos os tipos de uso do solo e tratamentos.....	43
7. Concentração de íons ferro na solução sobrenadante do solo aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo períodos), provenientes de todos os tipos de uso do solo e tratamentos.....	44
8. Concentração de íons zinco na solução sobrenadante do solo aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo períodos), provenientes de todos os tipos de uso do solo e tratamentos.....	44
9. Concentração de íons cobre na solução sobrenadante do solo aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo períodos), provenientes de todos os tipos de uso do solo e tratamentos.....	45
10: Concentração de íons de manganês no solo natural, aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo períodos), provenientes de todos os tipos de uso do solo e tratamentos.....	46
11: Concentração de íons de ferro no solo natural, aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo períodos), provenientes de todos os de uso do solo e tratamentos.....	46
12: Concentração de íons de zinco no solo natural, aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo períodos), provenientes de todos os tipos de uso do solo e tratamentos.....	47
13: Concentração de íons de cobre no solo natural, aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo períodos), provenientes de todos os tipos de uso do solo e tratamentos.....	47
14: Concentração de íons de fósforo no solo natural, aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo períodos), provenientes de todos os tipos de uso do solo e tratamentos.....	49
15 Adsorção de 200 e 400 mgdm ⁻³ P para solo natural, primeiro período e segundo períodos.....	51
16: Dessorção de 0, 200 e 400mgdm ⁻³ P adsorvidos para solo natural, primeiro e segundo períodos.....	54

ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE FOSFATO EM LATOSSOLO VERMELHO, SOB DIFERENTES TIPOS DE USO COM ADIÇÃO DE SACAROSE.

Autora: Cláudia Cristina Teixeira Nicolau Mendonça.

Orientador: Prof. Livre Docente Ademércio Antonio Paccola.

RESUMO

O processo de solubilização, dissolução de minerais do solo e suas interações com os processos de adsorção e dessorção de fosfato são de alta importância devido às possibilidades de otimização no processo de adubação do solo para o plantio. Alguns autores sugerem que a dissolução de ferro nos solos ocorre por redução microbiana e complexação, interferindo diretamente no processo de adsorção e dessorção do fosfato. O objetivo deste trabalho foi investigar a relação existente entre liberação de ferro, a neoformação de óxidos de ferro e adsorção e dessorção de fosfato em um Latossolo Vermelho distrófico de região Tropical Úmida. A relação foi estudada em solos sob diferentes tipos de ocupação: cana de açúcar, café, milho, reflorestamento de eucalipto e floresta natural. Amostras de solo foram coletadas nos horizontes A e B, tratadas com solução de sacarose a 3% e mantidas em repouso. O processo redox ocorreu em todas as amostras tratadas o que foi comprovado pela análise de pH onde se obteve uma acidificação do meio e posterior aumento do pH, indicando o estabelecimento de um equilíbrio químico do processo, mantendo assim o pH estável. Análises quantitativas de ferro, zinco, cobre,

manganês e fósforo foram realizadas no solo natural, no solo sob tratamento e na fase líquida das amostras. A estes solos foram adicionadas duas concentrações de fosfato: 200 mg.dm³ e 400 mg.dm³ e calculadas as adsorções. A comparação dos resultados destas análises mostrou que a fixação de fósforo foi maior nos solos submetidos ao tratamento. Isto pode ser explicado pela decomposição microbiana dos compostos orgânicos, na interface com a atmosfera oxidante, que provocou a precipitação dos óxidos e hidróxidos dos metais onde os íons fosfato foram fixados pelos óxidos e hidróxidos reprecipitados. Foi realizada a dessorção utilizando-se Ácido Sulfúrico 0,05 N nas amostras com as duas concentrações de fosfato adsorvidas. A dessorção do fósforo é mais elevada quando o pH do meio está com seu grau máximo de acidificação devido a existência de uma menor quantidade óxidos de ferro neoformados.

Palavras Chave: *adsorção, dessorção, latossolo vermelho distrófico, fosfato.*

ADSORPTION AND DESORPTION OF PHOSPHATE IN THE “LATOSSOLO VERMELHO”, UNDER DIFERENT KINDS OF SOIL CROPS AND ADDITION OF SUCROSE. Botucatu. 2004. p.66. Tese (Doutorado em Agonomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author : Cláudia Cristina Teixeira Nicolau Mendonça.

Adviser: Prof. Liberate Educational Ademércio Antonio Paccola

SUMMARY

The solubilization process, minerals dissolution and its interactions with the phosphate adsorption/desorption processes are of high importance due to the possibilities of improvement in the process of the soil manuring in the plant crops. Some authors suggest that the iron dissolution in the soils occurs by microbial reduction and complexation, interfering directly in the phosphate adsorption /desorption process. The purpose of this work was to investigate the existent connection between the iron liberation, the neof ormation of iron oxides and the phosphate adsorption/ desorption in a “Latossolo Vermelho Distrófico” of humid tropical region. This connection was studied in soils by different crops: sugar cane, coffee, corn, reforestation with eucalyptus and natural forest. Soil’s samples were collected in A and B horizon, treated with sucrose 3% solution and maintained in repose. Redox process occurred in all the treated samples, what was proved by the pH analysis, in where were obtained some acidification of the environment and subsequent pH increase, indicating the establishment of a chemical balance of the process, maintaining like this the pH stable. Quantitative analyses of iron, zinc, copper, manganese and match were accomplished in the natural soil, in the soil under treatment and in the liquid phase of the samples. Two phosphate concentrations: 200 mg.dm³ and 400 mg.dm³ were added to these soils and the adsorptions were calculated. The comparison of these analyses results shows that the phosphorous fixation was higher in the soils submitted to the treatment. This can be explained by the microbial decomposition of the organic compounds, in the interface with the oxidant atmosphere, which nettled the precipitation of the oxides and hydroxides of the metals in where the phosphate ions were fixated by oxides and hydroxides reprecipitated.

Keywords : *adsorption, desorption, phosphate*

1. INTRODUÇÃO

Os solos desenvolvidos das regiões tropicais úmidas, normalmente são constituídos na sua fração argila, de minerais como a caulinita, a gibbsita, a goethita, a hematita e, de amorfos como os óxidos de ferro, óxidos de alumínio, óxidos de manganês e sílica. Contém ainda matéria orgânica que nessas condições climáticas são importantes nas propriedades físico-químicas dos solos.

Os mecanismos das reações de oxi-redução determinados pelos ácidos orgânicos provenientes do metabolismo dos microorganismos que decompõem a matéria orgânica do solo condicionam as reações de mobilização do ferro e manganês, tanto nos estados amorfos como nos cristalinos de baixo grau e também podendo dar origem a novos compostos de coordenação que possuem o fósforo como ligante. Essa mobilização e reprecipitação podem ocorrer com intensidade e frequência altas.

A presente pesquisa propõe-se analisar alguns íons metálicos considerados como nutrientes para a planta, assim como estudar os processos de adsorção e dessorção do fosfato correlacionados com vários componentes dos óxidos no processo de auto reestruturação do solo que constituem os mecanismos mais expressivos da química dos solos nas regiões tropicais úmidas, especialmente sobre suas ações catalíticas e, também, no

que diz respeito à disponibilidade do fósforo. Deve-se ainda, verificar a relação existente entre processo redox dos íons de ferro e a sua relação com a complexação e interação com a adsorção e dessorção de fósforo.

Estas transformações nas propriedades dos solos podem de maneira direta ou indireta afetar substancialmente o meio ambiente, quanto a eutrofização das águas. A capacidade de adsorção, os efeitos catalíticos desses óxidos e do fósforo estão relacionados com as formas amorfas e cristalinas, o grau de cristalinidade e o tipo de substituições isomorficas nas estruturas dos minerais, bem como as variações do pH que podem afetar substancialmente a adsorção dos íons fosfatos no solo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

Levando-se em consideração a importância do estudo da geoquímica, que é uma ciência que alia os conhecimentos da química clássica com os conhecimentos de geologia, viu-se a necessidade de se estudar a importância do pH e Eh na formação de compostos de ferro, encontrados sob forma de minérios de ferro e de como os microrganismos e a matéria orgânica podem atuar neste processo.

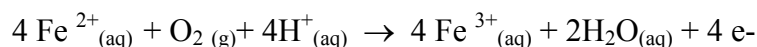
Os íons de ferro podem dar origem à formação de compostos metálicos diferentes, dependendo do seu estado de oxidação e influenciar diretamente na adsorção e dessorção do fósforo, indisponibilizando este elemento à planta.

Poucos estudos foram realizados visando um maior conhecimento desses minérios em solos nos trópicos úmidos, mais especificamente em Latossolo Vermelho Distrófico (LVd). Baseados em estudos de geoquímica sabe-se que o ferro encontra-se nos estados de oxidação +2 e +3 em condições naturais (também são conhecidos os estados de oxidação +4 e +6, que são pouco comuns). Alguns relatos foram realizados sobre a oxidação e redução do ferro mediante a interação desse metal e as condições do ambiente e sua atuação no processo de adsorção e dessorção do fosfato.

2.1 O ferro e o fósforo.

É amplamente conhecido que o metal ferro ($[\text{Ar}]3d^64s^2$), do ponto de vista químico apresenta características importantes, tais como: muito abundante (cerca de 5% da crosta terrestre), ocorre naturalmente nos minerais hematita (Fe_2O_3), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), magnetita (Fe_3O_4), siderita (FeCO_3), pirita (Fe_2S), e como impurezas de muitos minerais. O íon ferroso, Fe^{2+} , existe na realidade como um hexaaquo complexo octaédrico em água. Quando tratado com base precipita o hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, um precipitado branco, quando puro, mas que aparece quase sempre como um precipitado verde claro devido à existência de um intermediário na oxidação razoavelmente rápida do hidróxido ferroso a hidróxido férrico pelo oxigênio. O íon ferroso é oxidado muito lentamente a íon férrico, mesmo em solução ácida. O hidróxido ferroso é ligeiramente anfótero, dissolvendo-se em solução de NaOH concentrada, a quente. Já as soluções de sais férricos (Fe^{3+}), geralmente demonstram uma coloração amarela ou acastanhada devido à hidrólise, que formam complexos. A adição de base ao íon férrico precipita uma substância gelatinosa, de cor vermelha amarronzada, comumente chamada de hidróxido férrico. Na verdade, trata-se de um óxido hidratado, menos solúvel que o hidróxido ferroso e não anfótero (RUSSEL, 1994)

De acordo com os estudos de Krauscopf, (1972) a capacidade de um meio natural oxidar um metal, ou causar qualquer outra oxidação ou redução, é medida por uma quantidade chamada de potencial de oxi-redução. O termo potencial de oxi-redução é utilizado por alguns geoquímicos também como um sinônimo de potencial de oxidação, aplicável a potenciais de semi-reações individuais bem como aos potenciais do ambiente. Em ambos os casos são usados o símbolo Eh o qual, em muitos aspectos, é análogo ao pH. Em condições naturais ocorre a mudança de íon ferroso para íon férrico, de modo que é de se esperar a mudança muito freqüente de um para outro, dependendo de ligeiras alterações de pH e/ou Eh no ambiente. São encontrados compostos reduzidos na camada superficial do solo e oxidados nas inferiores. A oxidação do ferro se realiza de modo muito mais completa em solução alcalina do que em ácida. Certas bactérias podem oxidar íon Fe^{2+} a Fe^{3+} , segundo a equação:



É de fundamental importância o estudo das possíveis ligações do íon fosfato a metais como o ferro, alumínio e o manganês, visto que a fixação e a disponibilização do fósforo está ligada ao tipo de composto formado resultante da ligação com esses metais. Sabe-se que o fósforo forma-se inicialmente como moléculas P_2 que se dimerizam e são condensadas embaixo d'água, formando moléculas de fósforo branco P_4 , conhece-se pelo menos seis variedades alotrópicas do fósforo (RUSSEL, 1994).

A fixação de fosfatos pelos solos pode ser reduzida pela presença de compostos húmicos que formam, tanto com o fosfato como com os colóides do solo complexos estáveis evitando a fixação do fósforo (Gaur, 1969).

Segundo Pasqual (1973), que estudou a fixação do fósforo em Latossolo Vermelho-Escuro, o fósforo pode estar ligado ao ferro na forma de fosfato de ferro e desta maneira fixado no solo.

A adsorção de fosfatos em camadas superficiais e sub-superficiais de diferentes solos na Alemanha, estudada por Freese et al. (1992), mostraram através de dois tempos de adsorção 4 e 40 dias sob agitação, que a extração por oxalato parece contemplar a maior parte do fósforo total no solo e que o total de fósforo adsorvido estava predominantemente relacionado a quantidade de ferro e alumínio amorfo.

Lu, et al. (1997), realizaram uma experiência para examinar o papel de manganês na fixação do fósforo através da comparação com alumínio e ferro. Óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e manganês foram preparados no laboratório em condições para reagir com fosfato. O hidróxido de manganês mostrou maior habilidade de fixar o fósforo do que o hidróxido de ferro, mas teve esta capacidade diminuída quando exposto ao ar. Então, a fixação do fósforo está relacionada com as suas reações com ferro, alumínio e manganês. A importância desses óxidos, especialmente para disponibilidade de fósforo, deveria receber maior atenção no que diz respeito aos processos redox em condições dinâmicas.

Segundo Torrent (1996), o fosfato interage com óxidos de ferro de modos diferentes. Íons de fosfato são adsorvidos em óxidos de ferro através de troca de ligações com hidróxidos ou água. Isto resulta em complexos muito estáveis cuja natureza

(mono ou binuclear) ainda está em discussão. Há uma relação íntima entre fosfato e óxidos de ferro em muitos solos. Parte do fosfato associado com óxidos de ferro ocorre em formas ocluídas que só são liberadas quando óxidos férricos são reduzidos através de tratamento com ditionito. É provável que várias formas de fosfato ocluído estejam presentes em partículas individuais e agregados de óxidos de ferro, mas o significado relativo deles não foi esclarecido.

Segundo Lopes & Cox (1979), o processo de adsorção de fósforo pelos óxidos (termo inclusive para óxidos, hidróxidos e oxidróxidos) de ferro e de alumínio é um dos principais fatores envolvidos na fixação de fósforo em solos tropicais. O termo adsorção é aqui empregado englobando os fenômenos de adsorção e precipitação, como tem sido mais usado na literatura.

Fontes et al. (1992), trabalhando com Oxisolos do Brasil, constatou a formação de complexos (ácidos húmicos e goethita). Segundo esses autores, grupos funcionais (COOH) bloqueiam a superfície da goethita, reduzindo drasticamente a adsorção de fósforo.

Gerke & Hermann (1992) estudaram o modelo experimental de adsorção de ortofosfato em superfícies de complexos ácidos húmicos-ferro, amorfo sintético, e constataram que o aumento de pH de 5,2 para 6,2 propiciou uma redução na adsorção de fósforo na ordem de 30%.

Solos oxídicos adsorvem quantidades expressivas de fósforo. A capacidade máxima de adsorção de fósforo determinada pela isoterma de Langmuir fornece resultados importantes com relação à exigência de adubação fosfatada em várias classes de solo. Determinados solos exigem maiores quantidades de fósforo para manter o mesmo nível desse elemento na solução que outros, ou seja, possuem maior capacidade de adsorção. Várias propriedades do solo afetam essas relações, sendo as mais importantes a mineralogia, a textura, o pH, o ponto de carga zero, a matéria orgânica, o tipo de ácidos orgânicos e a atividade microbiana (SILVA et al. , 1997)

2.2 Os óxidos de ferro.

Os óxidos e hidróxidos de ferro ocorrem no solo como monohidratos e vários óxidos minerais, os quais com exceção da magnetita, são produtos residuais secundários derivados da decomposição química das rochas. Os minerais, óxidos e hidróxidos de ferro, são peculiarmente sensíveis à mudanças no potencial redox do ambiente. Em presença de matéria orgânica ou abaixo do nível hidrostático, os minerais de ferro tendem a ser destruídos, enquanto que, os compostos ferrosos são altamente instáveis (Mendes, 1980).

Dixon (1991), em estudos sobre as regras das argilas em solos, inclui a importância dos óxidos juntamente com as argilas silicatadas e outros minerais encontrados nos solos. Os óxidos de ferro nos solos ocorrem principalmente como goethita e hematita e contém, ainda, alumínio substituindo íons de ferro em suas estruturas. Óxidos de ferro contribuem para a coloração, agregação e propriedades adsorptivas do solo. Os óxidos de manganês no solo contribuem para a retenção de elementos metálicos ao nível de traços e para a oxidação do ferro. A lithioforita se forma em solos ácidos, marcando assim um novo grupo de minerais que ocorrem nos solos e que é influenciado pelo alumínio na estrutura ou posições intercamadas como resultado de intemperismo.

No trabalho de Takahashi et al. (1993), foram estudadas a mineralogia e química dos solos formados ao norte da Califórnia, encontraram grandes quantidades de óxidos de ferro livres (2-10% de Fe) indicando intemperismo avançado, sendo a composição mineralógica dominada por imogolito e/ou haloisita com alguma gibbsita e complexo alumínio-húmus. A coexistência de gibbsita, imogolito e haloisita podem ser explicadas pela sua formação diferencial, com a concentração de silício variando entre a estação de inverno-primavera com intensa lixiviação e, no verão, com pronunciada dissecação e transformação de produtos amorfos em formas mais cristalinas.

Chiang et al. (1993), estudando a distribuição dos óxidos de ferro em dois perfis de solos de floresta, em Taiwan, através das propriedades físicas e químicas e dos teores de ferro livre não cristalinos e orgânicos, constataram movimentação de ferro, sendo transportado do horizonte superficial para as camadas mais inferiores (até o horizonte C), com acúmulos no B. Através da difração de raios X (DRX), detectaram como minerais dominantes: a goethita nos óxido de ferro, ilita, vermiculita, caulinita e gibbsita, como

minerais de argila silicatados. Entretanto, a espectroscopia Mössbauer pôde detectar a presença de hematita cristalina, não detectada por DRX.

Mirabella & Carnicelli (1992), correlacionaram a cor vermelha e o teor de hematita, e a mineralogia dos óxidos de ferro com material de origem altamente calcário, na região central de Toscana na Itália. Constataram que goethita e hematita eram os únicos óxidos de ferro cristalinos presentes. Os dados de difração de raio X indicaram material pobremente cristalizado ou de partículas muito pequenas. A maior proporção (67 a 95%) do total de ferro foi extraída com ditionite e menos de 10% por oxalato. A intensidade de substituição por alumínio na goethita foi positivamente correlacionada ($R_2=0,68$) ao tamanho do cristal ao longo do plano 001. A intensidade da cor vermelha, contudo, pôde apenas estimar com pouca precisão o teor de hematita. Os solos com baixos teores de óxidos de ferro apresentam menores conteúdos de hematita, enquanto que a maior parte dos óxidos de ferro cristalinos é de goethita. Isto suporta a hipótese que o material de origem influencia a gênese dos óxidos de ferro.

Alleoni & Camargo (1995), estudaram que o ferro total, livre e amorfo e óxidos de alumínio que foram obtidos de três latossolos ácidos (dois latossolos vermelho fusco, LR, e uma variação Una, LU no Sistema de Classificação de Terra brasileiro) do Estado de São Paulo, Brasil. Todas os solos mostraram desbotamento avançado, com uma CTC efetiva abaixo de 15 mmolc/kg. A caulinita e a gibbsita eram os minerais predominantes, com alguma vermiculita de hidroxi-intercamada. As concentrações de ferro livre, amorfo total e alumínio eram mais altos no LR que no solo LU. A gibbsita correspondeu a mais de 50% do ferro livre na fração argila no horizonte de Bw no solo LR e na variação Una, enquanto a concentração de caulinita era mais alta no solo LU. Na variação Una, que mostrou um amarelo mais intenso. O alumínio livre representou 25% do alumínio total, enquanto no LR correspondeu só a 13%. A relação área de superfície livre e o teor de óxido de ferro eram mais altos no LU que nos outros solos.

Glinski et al (1996), examinaram as mudanças de Eh e pH em solução de solo (horizonte A de um Mollic Gleysol) e concentrações Mn^{2+} e Fe^{2+} no equilíbrio da solução de solo com níveis diferentes de glicose (0%, 0,5% e 1%), MnO_2 (0,000%, 0,025%, 0,050% e 1,000%) ou Fe_2O_3 (0%, 0,025%, 0,050% e 0,100%). O grau de

redução do manganês e do ferro em solo dependia principalmente da presença e da quantidade de carbono decomposto. As relações teóricas entre manganês e ferro solúveis em água e os valores de Eh e pH foram verificados. A quantidade de manganês solúvel foi avaliada pelo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$ reduzido, e de ferro pelo $\text{Fe}_3(\text{OH})_8/\text{Fe}^{2+}$ reduzido.

2.3 Solos contendo óxidos com cargas variáveis em regiões tropicais úmidas.

Segundo Paccola (1997) quando Kelly publicou seu trabalho, entre os anos 30 e 40, os cientistas de solo estavam apenas começando a apreciar os trabalhos de Linnus Pauling sobre a natureza das ligações químicas e de Sir Lawrence Bragg sobre as análises cristalográficas dos minerais silicatados. As evidências de Owerwhelming se acumulavam, indicavam que certos comportamentos dos solos podiam estar ligados às substituições isomorfas. A ciência do solo, como conhecemos, foi largamente desenvolvida nas regiões temperadas e assim leva em conta dois sistemas, relacionados à fração argila do solo: a) carga de superfície constante; b) potencial de superfície variável. Dois fatores contribuíram para química do solo girar em torno do conceito de cargas permanentes. Primeiro, virtualmente, a maioria das pesquisas mineralógicas foram conduzidas nos solos da Europa ou dos Estados Unidos e encontraram amplas evidências da dominância de minerais com cargas permanentes. Em segundo, com o objetivo de estudar as espécies minerais, toda matéria orgânica, materiais amorfos, carbonatos livres, e óxidos de ferro e alumínio, eram sistematicamente removidos da fração argila e considerados como contaminantes (UEHARA & GUILMAN, 1981) . Nos trópicos úmidos, a maioria dos pesquisadores, em seus estudos da mineralogia dos solos, acompanharam rigorosamente as metodologias e as técnicas utilizadas por aqueles pesquisadores. Só recentemente as pesquisas com mineralogia de solos estão dando a devida atenção para essas frações que sistematicamente eram removidas nas análises mineralógicas (SCHWETMANN, 1984, 1991, 1993; SCHWETMANN & KAMPF, 1985; KAMPF & DICK, 1984).

Entendendo o comportamento do solo como a maneira pela qual ele responde às manipulações e distúrbios que o homem produz, o uso de práticas para o solo depende da compreensão das causas e efeitos a ele relacionados. Na tentativa de

compreender porque solos diferentes se comportam de maneira diversa e solos iguais se comportam de maneira similar, foi realizada a separação de solos em categorias taxonômicas que incluem comportamentos específicos em função de propriedades importantes. As cargas de superfície dos solos das regiões intertropicais úmidas, são fundamentais no seu comportamento e as suas inclusões nas classificações taxonômicas seriam necessárias, o que aponta uma grande deficiência na ciência do solo. Para tanto, alguns autores acreditam que deveria ser criada uma disciplina que contemple o sistema de classificação internacional para identificar o comportamento dos solos (UEHARA & GUILMAN, 1981).

2.4 Metodologias de análises de ferro e de seus óxidos.

Várias metodologias de análise de ferro e de óxidos de ferro vem sendo empregada pelos pesquisadores. Todavia, na maioria dos casos, as análises não foram feitas em Latossolos Vermelho nos trópicos úmidos. Dentre as metodologias destacam-se as que seguem abaixo:

Darke & Walbridge (1994), usaram extrações seqüentes e separadas para estimar o alumínio e o ferro cristalino e não cristalino de uma floresta de planície inundável da Georgia, USA. Os compostos de alumínio e ferro não cristalinos foram tratados com oxalato ácido de amônio (0,2M NH_4O_x , pH3.0), o ferro cristalino com DCB e o alumínio cristalino com hidróxido de sódio (0,1 M NaOH). Um procedimento de extração em seqüência, separado ou combinado e em várias condições da relação solo/solução, temperatura, tempo de extração e uso do solo úmido e solo secos foram comparados. A seqüência de extração com oxalato + NaOH, em 0,4 g de peso seco equivalente na relação solo/solução de 1:100 deu melhores estimativas nos óxidos de ferro e alumínio não cristalinos. O tratamento após 16 horas de extração com DCB na temperatura ambiente usando 0,8 g de peso seco equivalente, na relação solo: solução de 1:50 deu a melhor estimativa para os óxidos de ferro cristalinos e não cristalinos. A seqüência de extração com $\text{NH}_4\text{O}_x/\text{NaOH}$ seguida por extração com DCB separada, foi

considerada um procedimento da estimativa de ferro e alumínio cristalino ou não cristalino, com um grande número de amostras de solo.

Ivanov & Babanin (1993), revisaram as técnicas instrumentais atuais, e interpretações de dados de solos com ferro. Análises químicas, difração de raios X e análise térmica diferencial são, geralmente, os principais métodos analíticos aplicados, comumente não foram usados reagentes para extração de ferro cristalino. As técnicas não destrutivas como a ressonância nuclear gama (RNG) e a ressonância paramagnética de elétrons (RPE), foram discutidas em detalhes com referência a conveniência para a determinação de concentração de diferentes compostos de ferro em diferentes tipos de solo.

Boggard (1992) verificou que muitas vezes, em solos pobres em óxido de ferro cristalino, é estimada a extração em duas horas por oxalato a $\text{pH}=3$ e, menos freqüentemente, por 3-7 meses, a extração por ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) a pH 7,5-10,5. Calculadas as solubilidades dos produtos (K_{ps}) do óxido de ferro em equilíbrio com EDTA e oxalato mostrou-se que o EDTA só dissolve o óxido de ferro com $K_{ps}>10^{-40}$ a $\text{pH}>10$, enquanto, em pH 3, o oxalato e EDTA, mostraram teoricamente dissolver todos os óxidos de ferro. Os diferentes pH s podem largamente demonstrar a grande diferença na velocidade de extração entre os dois métodos. Tanto o EDTA quanto o oxalato atuam sobre uma superfície complexada onde os ligantes são adsorvidos por atenuação das ligações de óxidos de ferro causando a separação do ferro. Os mecanismos são considerados diferentes. Possivelmente o EDTA forme superfícies tetranucleares complexas, as quais são consideradas inibidoras de uma perfeita dissolução do óxido cristalino, mas não do óxido de ferro pobremente cristalino diferenciando o comprimento das ligações. O oxalato formando superfícies complexas binucleares e mononucleares pode, provavelmente, também atuar como uma ponte elétrica entre o ferro II em solução e ferro III na superfície. Estes mecanismos têm particular importância na dissolução da magnetita e maghemita. O EDTA e os métodos de dissolução por oxalato, comparados entre o ferro de certos solos e o ferro dissolvido, correspondem aos óxidos de ferro pobremente cristalinos (altamente reativos) e algumas vezes, a hidratos de ferro.

Grave et al. (1992), reportaram-se à aplicação do método de Espectroscopia Mössbauer para identificar espécies sintéticas de vários óxidos e oxi-

hidróxidos de ferro. O método é realizado a mais de 90 kO e a temperaturas superiores a 4,2 K. Os efeitos da substituição do alumínio e/ou a cristalinidade são discutidas. As características específicas da radiação são selecionadas dentre as mais altas e as radiações complementares, são usadas como informação para a caracterização dos óxidos e oxihidróxidos do solo.

Schwertmann (1991) revisou e discutiu a solubilidade e dissolução do óxido de ferro III em relação ao suprimento de ferro como nutriente da planta. Isso foi deduzido pela dissolução do ferro em solos, ocorrendo principalmente por redução e complexação, embora também a protonização esteja envolvida. Um número de diferentes parâmetros determina o índice de dissolução igual às variáveis de solução (Eh, pH) e sólidos de fase variável (área de superfície, tipo de óxido).

Nakai & Yoshinaga (1991) trataram a fração de argila (<2 μ m) dos horizontes A e B de solos de floresta (8 marrons, 2 amarelos, 1 vermelho, e 2 solos marrons de baixada) com DCB e oxalato ácido em que as frações foram dissolvidas e analisadas para sua composição química e por espectroscopia diferencial IV para sua natureza mineralógica. O conteúdo das frações dissolvidas, em termos de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, variou de 4 - 23% com DCB e 3-17% com tratamento de oxalato. Entre os três óxidos, o de ferro é o mais abundante, embora a proporção seja muito menor em frações de oxalato solúvel. A razão entre oxalato solúvel e DCB solúvel para óxido de ferro está na faixa de 0,4 - 0,7, sugerindo que mais do que 50% para os três óxidos em solos estão na forma cristalina (oxalato insolúvel). Ambos, DCB e frações de oxalato solúvel, têm espectro IV que estão sem traços característicos mas com fraca e extensa absorção de bandas, sugerindo dissolução de algumas camadas de silicatos, além de óxidos de ferro.

O trabalho de Schoeneberger et al. (1992) sobre saprólitos de granito, mostra que as características das várias zonas de coloração estão definidas pelos espécimes minerais presentes associados aos conteúdos de ferro e manganês. Quatro distintas zonas de cores foram identificadas e, através das análises de difração de raios X, microscopia eletrônica, espectroscopia Mössbauer, microsonda eletrônica e análise química total por ácido fluorídrico, constatou-se maior concentração de ferro no interior da matriz do saprólito (zona vermelha), diminuindo em direção a zona preta. A zona vermelha (54%

do ferro presente) era dominada pela hematita; a zona amarela por goethita (92% do ferro presente), e a zona branca estava quase livre de ferro. Os óxidos de manganês ocorriam na zona preta, região das fraturas do saprólito, em quantidades substanciais ocorrendo ainda algum ferro na forma de goethita. O manganês praticamente não foi detectado nas demais zonas.

Nakatani et. al, (1993), com o objetivo de estabelecer condições químicas para a preservação de Fe(II) à oxidação em amostras de solo inundado, adotaram um procedimento que consiste em acidificação da solução com HCl ou H₂SO₄ 0,01N imediatamente após a coleta da amostra, seguida da adição de uma solução tampão (cloreto de 1,10-fenantrolina 0,025M + glicina 0,5M pH2,9 + ácido nitrilotriacético (NTA) 0,1M, na proporção volumétrica 5:5:1). O meio ácido, na presença de um tampão forte como a glicina e o mascaramento do ferro II com NTA favoreceram a formação de um complexo estável de 1,10-fenantrolina com o ferro II. O método permitiu a manutenção de ferro II em solução por um período de até 144 horas após a coleta da amostra, contribuindo para a caracterização do íon ferro em solos inundados. Verificaram também que em condições redutoras, como no caso de solos inundados, a presença de Fé II é dominante (para pH neutro $[Fe^{2+}] = 10^{-1} M$ e $[Fe^{+3}] = 10^{-8} M$).

Golden et al. (1993), investigaram o horizonte superficial de um oxissolo do Havaí, através de difração de raios X (DRX), separação por alto gradiente magnético (HGMS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia no infravermelho (IV). Os resultados mostraram que a maior fase cristalina de Mn era lithioforita, confinada nas frações mais grosseiras. A fração argila que continha a maior parte de lithioforita estava protegida do intemperismo pela adsorção de películas de óxidos de ferro.

Munõs & Bigham (1992), caracterizaram a mineralogia de solos Acrudox, da Austrália por difração de raios X (DRX); calorimetria diferencial (CD); espectroscopia- IV-transformadas de Fourier; área superficial e análises químicas. A maior parte da fração argila era constituída de goethita, gibbsita, hematita e caulinita. A difração de raios X revelou predominância de goethita entre os óxidos de ferro. Mediu-se também a substituição do ferro por alumínio na goethita numa extensão de 15,57% em mol, enquanto

que na hematita apenas 0,671%. A relação goethita/hematita 0,51% pode ser estimada usando-se as radiações ($d= 104$) e ($d= 110$) respectivamente. A área superficial da fração argila determinada por BET foi de $55,26 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A relação $\text{Fe}_{\text{ox}}:\text{Fe}_{\text{red}}$ foi baixa ($1,17 \times 10^{-2}$), indicando que os óxidos de ferro ocorrem na forma cristalina.

A mineralogia e o comportamento de floculação de argilas finamente divididas, provenientes do horizonte Ap, de três ultissolos, dispersas em água, foram caracterizadas, levando-se em conta, também, os efeitos da remoção da M.O. e dos óxidos de ferro no intervalo de pH de 4,5 a 9,0. As análises de difratometria de raios X, termogravimetria e espectroscopia Mössbauer, indicaram que as argilas eram dominadas por caulinita e minerais de argila tipo 2:1 hidróxi-Al-intercamadas (HIM), com pouca quantidade de gibbsita, hematita e goethita. As argilas não tratadas continham 17-32 g de C total Kg⁻¹. A remoção da M.O. diminuiu a CCC (concentração micelar crítica), tanto em solução de CaCl_2 quanto em solução de KCl em toda faixa de pH. A remoção dos óxidos de ferro teve um pequeno efeito na CCC. Todas argilas finas apresentam alta mobilidade eletroforética a pH 6,0 em CaCl_2 0,001M, num intervalo de μ (mobilidade eletroforética) entre $2,95 \times 10^{-8}$ e $5,11 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Para duas argilas μ não foi afetada pelos tratamentos indicando pequena variação na densidade de carga. As substâncias húmicas, contudo aumentaram a estabilidade das suspensões de caulinita (KRETZSCHMAR et al., 1993).

Para investigar como a lepdocrocita se forma e se estabiliza no solo, estudou-se o efeito do citrato sobre os precipitados recentes de óxidos de ferro a partir de 0,01M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a pH 7,0 e suprimento de O_2 constante. Através de difração de raios X, infravermelho, e microscopia eletrônica de transmissão, constatou-se que após nove meses, na ausência de citrato, formou-se goethita e maghemita a pH 6,0 e 7,5, respectivamente. A presença de citrato promoveu a formação de lepdocrocita a expensa de goethita e maghemita especialmente pronunciada, na relação molar citrato: Fe = 0,01 para pH 6,0, enquanto que na relação 0,1 a pH 7,5 o processo de cristalização foi perturbado, precipitando-se apenas óxidos de Fe amorfos. O citrato poderia contribuir à formação da lepdocrocita em ambientes naturais (KRISHNAMURTI & HUANG, 1993).

Fontes (1992), estudou alguns oxissolos do Brasil, utilizando a separação magnética de alto gradiente (HGMS), para analisar as associações minerais de óxidos de ferro e argilas. Os solos derivados de quatro diferentes materiais de origem tinham a mineralogia dominada por hematita, goethita e caulinita. Gibbsita apareceu na maioria dos solos. HGMS mostrou boa separação para alguns solos, indicada por diferenciação de cores e segregação de óxidos de ferro entre frações magnéticas e não magnéticas. Os solos que mostraram baixa área superficial para os óxidos de ferro associado com alta fixação de fosfatos foram fracamente separados por HGMS, sugerindo uma forte interação entre caulinita e óxidos de ferro, o que subestima sua área superficial. Uma concentração relativa na porção magnética foi atribuída à presença de Fe, ou como películas de recobrimento dos cristais, ou dentro da estrutura desses minerais.

No trabalho de Loepert & Sumner (1996), foram descritas as principais formas de ferro no solo. Foram revisados os métodos analíticos para a determinação de ferro total no solo e detalhadamente discutidos os métodos do carbonato de sódio fundido, ácido fluorídrico, perclórico, digestão ácida sulfúrica e fluorídrica. São descritos procedimentos de dissolução seletiva comumente usados para frações específicas de ferro no solo. São descritas a espectroscopia de absorção atômica e métodos colorimétricos para a determinação de ferro.

2.5 Adsorção de fosfato.

Em termos quantitativos o fósforo é um dos nutrientes menos exigidos pelas plantas, porém é que mais tem limitado a produção agrícola em condições brasileiras (MALAVOLTA, 1976; RAIJ, 1991).

Segundo estudos de Rheinimer et al. (2003), o fosfato é adsorvido especificamente aos grupos funcionais monocoordenados aos óxidos, arestas de argilas e aluminossilicatos amorfos, os quais são de fácil protonação, promovendo as reação de troca de ligantes. A adsorção de fósforo ocorre em três estágios temporais. No estágio I, predomina a neutralização das cargas positivas, que são saturadas quando todos os grupos $R-OH_2^+$ forem compartilhados pelos íons fosfato; estágio II ocorrem as trocas de ligantes e,

no estágio III, interações de caráter físico entre o fosfato e a superfície dos colóides inorgânicos.

Em solos tropicais há uma deficiência generalizada de P (fósforo). Além disto ocorre grande imobilização em decorrência das fortes interações que apresenta com os constituintes destes solos. A magnitude deste fenômeno depende da natureza e da quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície dos minerais, sendo, por isso, dentro de uma mesma mineralogia, afetado pelo maior teor de argila. Assim em solos deficientes de P e com grande quantidade de argilominerais e óxidos, a adsorção de P é maior. O fósforo no solo está presente nas formas P-solução, P-lábil e P-não lábil. Existe um equilíbrio entre estas formas, sendo o P disponível às plantas o P-solução e o P-lábil. O P-lábil corresponde ao P adsorvido ou P trocável, e é responsável pela reposição do P extraído da solução pelas plantas. O P-não lábil corresponde ao P fixado no solo (LEAL & VELOSO, 1973; BAHIA FILHO et al., 1983).

Quando se aplica uma fonte de fósforo solúvel num solo, freqüentemente mais de 90% do P aplicado é adsorvido na primeira hora de contato com o solo (GONÇALVES et al., 1985). Esta primeira fase de adsorção é seguida por uma fase bem lenta, representada por modelos exponenciais. Comportamento semelhante é apresentado pelo fenômeno de fixação, em que o P-lábil se transforma em P-não lábil (BARROW, 1974)

Segundo estudos de Novaes & Smyth, 1999, um solo pode ser fonte de P quando ainda apresentar reservas favoráveis as plantas, e o fertilizante adicionado irá somar-se as reservas existentes no solo. Também poderá agir como dreno, sendo em muitos casos o dreno-solo maior que o dreno-planta, necessitando-se de grandes quantidades de fertilizantes fosfatados para atender a sua demanda de dreno. A fração argila, principalmente em função de sua qualidade é que define o solo como fonte ou como dreno.

A adsorção de fosfato tem sido objeto de estudo em todo o mundo, principalmente a partir da segunda metade do século. As pesquisas desenvolvidas contemplam, principalmente, o efeito da concentração do íon adsorvido e do pH da solução suporte para a adsorção, entre outros aspectos (CASAGRANDE & CAMARGO, 1997).

Grande parte da matéria orgânica do solo e, em particular, as substâncias húmicas podem ser definidas como sistemas coloidais, considerando-se que

pelo menos uma de suas dimensões ocorre dentro de 1-100nm. Característica comum a todos os sistemas coloidais, a grande relação área/volume das partículas é o fator responsável pelo comportamento químico e físico desses sistemas (CAMARGO et al., 1999).

Para Kiehl (1985), o colóide orgânico húmus tem a habilidade de adsorver cátions existentes na solução do solo, podendo depois cede-los às raízes ou efetuar trocas, caso ocorra uma concentração diferente de íons ou uma variação de pH. Neste sentido, torna-se relevante esta característica da matéria orgânica quando do estudo da dinâmica de alguns nutrientes, em especial o fósforo.

A maioria dos solos brasileiros é deficiente em fósforo, razão pela qual se obtém geralmente grandes acréscimos de produção com a aplicação de adubos fosfatados . Os solos tropicais e subtropicais caracterizam-se pelo alto grau de intemperismo. Aproximadamente 36% deles são deficientes em nutrientes e mais de 25%, altamente deficientes em fósforo disponível (SANTOS & LOGAN, 1992). Sendo o teor de fósforo solúvel mais baixo, há necessidade de aplicação de adubos fosfatados em quantidades muito superiores às necessidades das plantas, em decorrência a capacidade de fixação química por componentes do solo (NAHAS, 1991).

As formas predominantes de fósforo no solo são os íons fosfato diácido (H_2PO_4^-) e fosfato (mono) ácido (HPO_4^{2-}), encontrando-se adsorvidos, no solo, aos compostos de ferro, alumínio e cálcio, dependendo do valor do pH do solo, podendo também se encontrar adsorvido à matéria orgânica (RAIJ, 1991).

Segundo estudos de D'Andréa et al. (2002), mesmo com o uso de adubação e manejo de resíduos orgânicos em ecossistemas agrícolas e florestais grande parte do fósforo adicionado ao solo é fixado em ligações fortes e de reduzida reversibilidade, formando um compartilhamento que não se encontra em equilíbrio imediato com o fósforo em solução.

Guilherme, et al.(2000), realizaram um estudo com amostras da camada superficial (0-20 cm) de onze solos de várzea de diferentes regiões do estado de Minas Gerais, visando quantificar a adsorção de fósforo em solos de várzea drenadas, sujeitas a ciclos alternados de umedecimento e secagem, bem como avaliar a influencia de

alguns atributos do solo sob esta adsorção. Amostras de 2g da fração TFSA (terra fina seca ao ar) foram mantidas em contato, mediante agitação com soluções de CaCl_2 (cloreto de cálcio) $0,01\text{mol.L}^{-1}$ de P (fósforo). O Fósforo foi analisado posteriormente no sobrenadante para a determinação da quantidade adsorvida. Os valores de adsorção encontrados foram ajustados à isoterma de Langmir para avaliar a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAF). Os valores encontrados situaram-se entre 476 e 3.961 mg Kg^{-1} de P no solo. A CMAF correlacionou-se positivamente com a relação ferro extraído por oxalato de amônio/ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_0/Fe_d), teor de matéria orgânica e acidez potencial e negativamente com o teor Fe_d e com a saturação de bases do solo. Os resultados deste estudo revelaram que: (a) solos de várzea drenados podem adsorver grandes quantidades de fósforo, dos quais a maioria apresenta capacidade máxima de adsorção de fósforo enquadrada nas classes altas (500 a 1.000 mg Kg^{-1}); (b) solos de várzea com maiores valores de capacidade máxima de adsorção de fósforo apresentam menor dessorção percentual deste nutriente para a solução de solo; (c) o atributo que se correlaciona mais diretamente com a capacidade máxima de adsorção é a acidez percentual.

A dinâmica do fósforo em solos é extremamente influenciada pelos ciclos de umedecimento e secagem a que estes estão expostos quando sob cultivo. Quando um solo é submerso e as condições de redução são estabelecidas, ocorre um aumento na concentração de fósforo solúvel em água e na disponibilidade de P (MORAES, 1973; MANDAL ; KAHAN, 1975; BASU, 1977; GUILHERME, 1990).

O aumento da disponibilidade de fósforo em solos ácidos, quando inundados, resulta de: (a) hidrólise dos fosfatos de Fe^{3+} e de Al^{3+} ; (b) liberação de fósforo ligado por troca iônica as argilas silicatadas dos óxidos de Fe^{3+} e de Al^{3+} e (c) redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} com liberação do fósforo adsorvido ou quimicamente ligado. Os dois primeiros mecanismos ocorrem em decorrência do aumento do pH, ocasionados pela redução do solo. Com a inundação, os fosfatos de alumínio, estáveis em pH baixo, dissocia-se a partir de pH 5,3, liberando íons de HPO_4^{2-} para a solução de solo. Adicionalmente o aumento do pH resulta na diminuição das cargas positivas dos colóides do solo, com diminuição da adsorção de ânions e, conseqüentemente, aumento da concentração de íons HPO_4^{2-} na solução do solo (PONNAMPERUMA, 1972; PAVAN & MIYAZAWA, 1983).

Willett (1979), verificou que o decréscimo da disponibilidade de fósforo no solo estava associado ao aumento da adsorção de fósforo ocasionado pela inundação e drenagem alternadas. Juntamente com o aumento da capacidade máxima de adsorção de fósforo, havia aumento nos teores de ferro extraíveis pelo oxalato, em solos previamente inundados, indicando que os óxidos de ferro destes solos eram de menor grau de cristalinidade que naqueles não inundados.

Segundo estudo de Alva et al. (1980), a redução biológica do ferro durante o período de inundação, seguida da sua reoxidação durante o período de secagem, resulta no aumento da reatividade da fração de óxidos do solo, levando ao aumento da capacidade de adsorção de fósforo. Nestas condições têm-se verificado que o efeito do aumento do pH, com a inundação, no aumento da disponibilidade de fósforo passa a ser superado pelo efeito dos ciclos de redução e oxidação no aumento da reatividade dos óxidos. Essa maior reatividade favorece maior adsorção de fósforo, exceção feita apenas nos solos adubados recentemente, onde o fósforo ainda pode se encontrar em formas prontamente extraíveis (GUILHERME, et al, 2000).

O menor grau de cristalinidade dos óxidos de ferro, expresso por maiores valores da relação ferro extraído por oxalato de amônio/ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato resulta na maior reatividade dos óxidos e, conseqüentemente, em maior adsorção de fosfato (KÄMPF, 1988).

Segundo Casagrande & Camargo (1997), foi estudada a aplicação de um modelo de complexação de superfície para a verificação do efeito do pH e da concentração de fosfato na solução de solo sobre a adsorção de fósforo em dois latossolos roxo ácidos da região Norte do estado de São Paulo. Utilizaram-se amostras superficiais e em profundidade, na maior expressão do horizonte B. Para alterar o pH as amostras foram incubadas com doses crescentes de carbonato de cálcio e ácido clorídrico. Para a obtenção das curvas de adsorção, as amostras foram equilibradas com uma solução de cloreto de cálcio $0,01\text{mol.L}^{-1}$ contendo de zero a 1.200mg.dm^{-3} de P(fósforo). A elevação da concentração de fosfato na solução de equilíbrio resultou em maior adsorção em toda a faixa de pH estudada. Os potenciais eletrostáticos iniciais tornaram-se mais negativos com a elevação do pH. Mesmo com a variação do parâmetro ajustável a adsorção máxima obteve-se boa simulação da

adsorção de fosfato, gerando diferentes valores de potenciais eletrostáticos. Embora o modelo não apresente valores reais para o potencial eletrostático, foi eficiente na simulação da adsorção de fosfato em função do pH e da concentração de fósforo em equilíbrio na solução do solo. A adsorção de fosfato foi mais influenciada pela concentração de fósforo que pelo pH.

O aumento da concentração de fosfato na solução do solo, por sua vez, eleva a quantidade adsorvida. No entanto, os aumentos são decrescentes, pelo fato da superfície dos colóides do solo tornarem-se mais negativas a cada incremento na adsorção de fosfato (BARROW, 1983 e 1987; HAYNES, 1982).

Conforme estudos de Casagrande & Camargo (1997), os modelos químicos ou de complexação de superfície tentam dar uma descrição molecular do fenômeno de adsorção em condições de equilíbrio. Esses modelos foram desenvolvidos a partir de estudos com óxidos minerais puros, com interface reversível em solução aquosa. Sua aplicação tem sido estendida para solos com cargas elétricas variáveis, com adaptações, pois aqui ocorre uma mistura de componentes (óxidos, argila silicatada e húmus), uma característica importante do modelo de Casagrande & Camargo é que o efeito do pH se manifesta na forma de alteração do potencial eletrostático de superfície e do balanço dos íons presentes em solução. Quando o potencial é positivo, a adsorção aniônica é favorecida, ocorrendo o inverso quando ele é negativo, isto é, a adsorção aniônica diminui à medida que o pH aumenta. Por outro lado, a adsorção catiônica aumenta com a elevação do pH.

Ernani et al (1996), tiveram por objetivo quantificar o efeito do aumento do pH do solo na adsorção de fósforo, através de curvas de retenção. Usaram vinte amostras de solo, cada qual com três valores de pH. As curvas de retenção foram obtidas com doses de fósforo (P) entre zero e 5.120 mgKg^{-1} , e a quantidade de P retida foi calculada, subtraindo-se o P nos extratos líquidos, do P adicionado. Na maioria dos solos a retenção de P diminuiu com o aumento do pH, porém com a maior intensidade até o primeiro valor (pH 5,8 na média dos solos); em cinco solos, o pH não exerceu nenhuma influencia. A elevação do pH até próximo de 5,8 reduziu 50% a quantidade média de P necessária para manter $0,2 \text{ mg de P.L}^{-1}$ na solução de equilíbrio.

Os processos de oxirredução influem na reatividade dos óxidos de ferro no solo, o que pode afetar a disponibilidade do fósforo. Com o objetivo de avaliar como estes processos interferem na disponibilidade do fósforo, realizou-se um estudo com seis solos do Uruguai sujeitos a variações temporais nas condições de oxirredução. Amostras do horizonte A destes solos, com diferente material de origem que ocupam posição topográfica plana e encostas baixas da paisagem, foram colocadas sob condições de alagamento por 5, 15, 45 dias. Decorridos estes períodos de tempo, os materiais de solo foram secos durante um período de 21 dias e amostrados para análises químicas. As formas de ferro de baixa cristalinidade, extraídas pelo oxalato de amônio a $\text{pH}=6$ (Fe_6), aumentaram com o alagamento dos solos e, após a secagem, decresceram, mas ficaram, no entanto, acima dos teores iniciais. Encontrou-se uma relação significativa entre o conteúdo de carbono orgânico dos solos e a proporção de formas de ferro de baixa cristalinidade, antes e depois dos diferentes períodos de alagamento. Os teores de fósforo disponíveis extraídos por Bray-1 aumentaram com o alagamento e, com o exceção do solo Algorta, após a secagem dos solos diminuíram para valores similares aos iniciais. O alagamento do solo e a posterior secagem determinaram o aumento das frações de ferro de maior reatividade, acarretando a adsorção de fósforo evidenciado pelos menores teores de fósforo remanescentes na solução. Houve tendência muito definida de diminuição do fósforo na solução dos solos com o aumento dos teores de ferro em formas de alta reatividade química (Fe_6). Estes resultados indicam que, após ciclos de alagamento-secagem do solo, a adsorção do fósforo aumenta pela reação com compostos de ferro recentemente precipitados que resulta em menor disponibilidade do fósforo para as plantas (HERNANDES & MEURER, 2000)

Segundo estudos de Moreira et al.(2001), a capacidade máxima de adsorção de fósforo foi determinada em um Latossolo Vermelho Escuro Distrófico sob fragmento de floresta primária e floresta de eucalipto. Amostras de 2,5g de solo, coletadas nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-40 cm, foram agitadas por 24 h com 25 mL de solução de CaCl_2 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ contendo fósforo, na forma de $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, nas concentrações de 0, 20, 40, 60, 80 e $100\ \mu\text{g.mL}^{-1}$. Determinou-se o P-orgânico, após o ataque de 50 mL de H_2SO_4 1mol.L^{-1} , pela diferença entre a amostra incinerada e não incinerada. Observou-se que a capacidade máxima de adsorção de fósforo estimada pela isoterma de Langmuir

aumentou com a profundidade e variou nas duas áreas, porém, não houve efeito significativo entre as camadas de solo 10-20 e 20-40 cm na floresta primária e entre as camadas 0-10 e 10-20 cm no solo cultivado com eucalipto. O inverso ocorreu com P-orgânico, que diminuiu significativamente ($p \leq 0,05$) da camada de 0-10 para a 10-20 cm no fragmento de floresta primária e da camada de 10-20 para a 20-40 cm no solo com floresta de eucalipto. Desse modo conclui-se que a capacidade máxima de adsorção de fósforo variou em função da cobertura vegetal. A energia de ligação do fósforo foi diferente nas três camadas, devido, principalmente, ao maior teor de argila e alumínio. O P-orgânico presente nas profundidades amostradas variou diferentemente entre as duas áreas estudadas.

2.6 A dessorção do fosfato

São relativamente escassas as informações sobre a dessorção do fosfato, mas sabe-se que a dessorção do fosfato é dependente da proporção da ocupação dos sítios de adsorção, ou de outros fatores que alteram a magnitude da energia de ligação deste elemento com os colóides do solo. Deste modo a capacidade de extração dos métodos de avaliação da disponibilidade está vinculada a esta energia de adsorção (PARFITT et al., 1975; RYDEN et al., 1977; PARFITT, 1989).

Deste modo, a utilização de uma única extração pode não ser suficiente para se estimar o fósforo potencialmente disponível às plantas, pois este nutriente é acumulado de diversas formas no solo, cujas cinéticas de adsorção são dependentes de sua interação com seus colóides (RHEINHIMER et al., 2003).

As características de dessorção de fósforo do solo podem ser estimadas mediante extrações sucessivas com resina trocadora de ânions, pois este é um procedimento não destrutivo (GATIBONI et al., 2002).

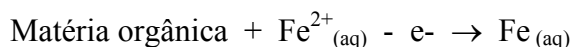
Mckean & Warren (1996), constataram que em solos altamente intemperizados são necessárias pelo menos quatro extrações consecutivas para que a liberação de fósforo cessasse em solos sem a adição de fertilizante e de oito extrações para recuperar o fósforo recentemente adicionado ao solo. Através dos valores de dessorção máxima estes autores conseguiram separar tratamentos que apresentavam valores semelhantes ao fósforo

disponível. No entanto, embora o valor da dessorção máxima tenha sido muitas vezes superior ao fósforo disponível, foi menor do que a quantidade adicionada. A defasagem entre o adicionado e o total dessorvido, fenômeno denominado histerese, deve-se às transformações que ocorreram após a adsorção do fosfato, que aumenta a afinidade deste com a superfície dos colóides (BARROW, 1983).

Rheinhimer et al. (2003), em seu trabalho mostrou que o fósforo é retido na fase sólida do solo com diversas energias de ligação, dependentes das características e quantidades de colóides do solo. A adoção do sistema de plantio direto (SPD) pode promover o acúmulo de fósforo em formas diferentes daquelas observadas no sistema de cultivo convencional (SCC) e, assim, modificar as características de adsorção de fósforo no solo. Três solos com teores diferentes de argila (Latosolo Vermelho Distroférico - 680gKg⁻¹ de argila, Latossolo Vermelho Distrófico-530 g.Kg⁻¹ de argila e Agrissolo Vermelho Distrófico – 220 g.Kg⁻¹ de argila) foram cultivados sob SPD e SCC foram submetidos a extrações sucessivas com resina trocadora de ânions (RTA) e ajustadas equações de cinética de primeira ordem para estimar a capacidade de dessorção máxima do solo. Uma única extração com RTA representou, em média, 38, 40 e 49% do fósforo dessorvível para o solo muito argiloso, argiloso e arenoso, respectivamente.

2.7 O solo, o ferro e a microbiologia.

Segundo Cardoso et al. (1992), em estudos sobre a microbiologia de solos, a oxidação biológica do ferro ocorre rapidamente em valores de pH entre 2,0 e 4,5, enquanto que a oxidação química nessa faixa de pH é muito lenta, apresentando o seu pH ótimo perto da neutralidade. Após a oxidação, o íon férrico, que é muito menos solúvel, precipita como hidróxido férrico, Fe(OH)₃. Várias bactérias são capazes de promover essa oxidação, na presença de matéria orgânica, sem obter energia neste processo.



Nos solos bem aerados, a maior parte do ferro está no estado oxidado, mas, quando tem início condições anaeróbias, aumenta rapidamente a concentração do íon ferroso, numa reação totalmente biológica, com pequena ou nenhuma ocorrência em solo estéril e cuja velocidade aumenta consideravelmente com a adição de matéria orgânica. O processo de redução também pode ocorrer em solos drenados com microssítios temporariamente anaeróbios, tendo grande importância a interface aeróbia-anaeróbia dos agregados do solo. Já foram identificadas bactérias facultativas que são capazes de reduzir o ferro. De um modo geral, não há uma enzima específica responsável pelo processo que resulta indiretamente da atividade metabólica, pelo consumo de O_2 , abaixando o potencial de oxi-redução. Porém foram identificados alguns microorganismos que, sob condições anaeróbias, podem usar o íon férrico como aceptor final de elétrons e, nesse caso, apresentando uma conversão enzimática do íon (CARDOSO et al., 1992).

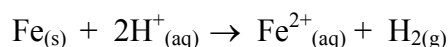
Segundo o mesmo autor ferro pode estar ligado ao material orgânico do solo e, na maioria dos casos, formando compostos de coordenação. O ataque de diversos microorganismos quimiorganotróficos, aeróbios e anaeróbios, a fim de utilizar energeticamente a fração orgânica, promove a liberação do ferro inorgânico na solução do solo, que é precipitado como hidróxido férrico. Os microorganismos responsáveis pela mineralização do ferro incluem bactérias, fungos filamentosos e, para os compostos orgânicos de ferro característicos do húmus, os gêneros *Pedomicrobium*, *Metallogenium* e *Siliberia*. O ferro liberado desses compostos orgânicos e o ferro mineral solúvel do solo também podem ficar quelados em moléculas orgânicas dos microorganismos, mas são posteriormente mineralizados em quase sua totalidade. Muitas bactérias, fungos e líquens produzem ácidos (carbônico, nítrico, sulfúrico e ácidos orgânicos) que podem dissolver o ferro de minerais e rochas, liberando-o para a solução. Quase todos os microorganismos aeróbios e anaeróbios facultativos liberam também quelantes de baixo peso molecular, como os catecóis e hidroxamatos, que podem quelatizar e solubilizar o ferro. A importância desses agentes, que foram chamados de sideróforos, advém do fato de que o íon férrico é extremamente insolúvel em ambiente aeróbio e pH biológico e a produção de quelantes pode ser de grande importância para a solubilidade desse nutriente. Os autores mencionam que a principal função dos sideróforos é não tornar o ferro disponível aos patógenos. O

papel dos sideróforos na agricultura tende a ser cada vez mais investigado (CARDOSO et al, 1992).

Skinner & Fitzpatrick (1992), escreveram sobre os processos biogênicos que envolvem os mecanismos de oxi-redução do Fe e Mn, em solos e sedimentos, evidenciando a participação de microorganismos e bactérias na mobilização e redeposição dos óxidos de Fe e Mn, tanto na forma amorfa como de minerais pouco ou bem cristalizados. Destacaram, também, a fundamental importância da presença de matéria orgânica no solo interagindo com os microorganismos para que o processo se realize.

Lovley (1992), demonstrou a existência de microorganismos que podem oxidar a matéria orgânica para reduzir o óxido férrico e mangânico tanto em ambientes de sedimentação recentes como antigos. Os microorganismos são do tipo fermentadores oxidadores de ácidos orgânicos, compostos aromáticos e de hidrogênio, propondo um modelo de oxidação microbiana da matéria orgânica acoplada à redução do Fe(III) e Mn(IV).

Conforme estudos de Malavolta (1981), as reações de óxido-redução, que tem lugar no solo, influenciam os estados de oxidação do ferro no mesmo. Tanto a forma férrica como ferrosa são encontradas no terreno, as primeiras predominando em solos bem drenados. Quando se tem o ferro no seu estado fundamental, e este metal é colocado em meio ácido, ocorre a seguinte reação:



Além disso, o Fe^{2+} em contato com o O_2 oxida-se novamente, dando origem a Fe^{3+} . Isto quer dizer que quanto menor for o pH, maior será a formação de Fe^{2+} a partir de ferro metálico e, conseqüentemente, mais rapidamente se formará Fe^{3+} (em condições aeróbias). De modo geral o ferro III tende a ser reduzido a ferro II antes de ser absorvido pelas raízes: o sulfato ferroso, a fonte inorgânica de ferro mais comum, é rapidamente oxidada a ferro III na maioria dos solos o que torna o ferro II não disponível. Aumentando o pH, diminuí-se a solubilidade do ferro II, causando a sua carência em solos calcariados.

Segundo estudos de Cardoso et al. (1992), a influência do pH na velocidade das reações com os íons de ferro são frequentemente difíceis de serem determinadas porque necessitam de medidas de uma grandeza variável: a concentração. O interesse pelo papel dos microorganismos na ciclagem dos outros elementos cresce, então, devido à sua importância econômica, ambiental e geoquímica.

Os tipos, conteúdo e morfologia dos óxidos de ferro cristalinos e suas relações com a sorção do fósforo, foram investigados em solos do sul da China. Hematita predomina em latossolos e a goethita em solos vermelhos. A goethita foi o único óxido de ferro encontrado nos solos marrom-amarelados. O tipo, o conteúdo e morfologia dos óxidos de ferro cristalinos nos solos afetaram intensamente as características da sorção do fósforo (LIU et al,1994).

Nealson & Myers (1992), estudaram a redução microbiana de metais por um grupo de microorganismos redutores de Mn (IV) e Fe (III) do grupo *Shewanella putrefaciens* onde seus metabolismos são descritos sob uma perspectiva ambiental. Foi sugerida também a sua habilidade para reduzir óxidos de Mn (IV) e de Fe (III).

3. MATERIAL E MÉTODOS.

3.1 Material.

O material utilizado no presente trabalho é constituído pelo agrossistema representativo do município de Lençóis Paulista onde ocorrem predominantemente LATOSSOLOS, utilizados com as culturas de cana-de-açúcar, café e milho por cerca de 40 anos e reflorestamento com eucalipto há mais ou menos 80 anos, para verificar os efeitos do cultivo ao longo do tempo sobre a adsorção e desorção de fosfato. Foi estudado também o mesmo tipo de solo sob vegetação natural de cerrado tropical subcaducifólio, como padrão de comparação uma vez que mantém as características edáficas originais.

3.1.1 Descrição geral da área.

A área estudada está localizada na Região Centro-Oeste do Estado de São Paulo, no município de Lençóis Paulista, que tem uma área de 804km² e está inserido entre as seguintes coordenadas geográficas: 22°29'12" a 22°51'07" de Latitude Sul e 48°39'37" a 48°57'40" de Longitude Oeste Grw. Limita-se com os municípios de

Pederneiras e Macatuba, ao Norte; Avaré e Botucatu ao Sul; São Manuel e Areiópolis à Leste; Borebi e Agudos à Oeste.

De acordo com o Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo (IPT, 1981a), o Oeste Paulista encontra-se localizado no Planalto Ocidental Paulista, que abrange uma área de aproximadamente 50% do Estado de São Paulo, indo desde a província das “Cuestas” Arenítico – Basálticas até o limite Oeste com o Rio Paraná, Norte com o Rio Grande e Sul com o Rio Paranapanema.

Geologicamente, o município de Lençóis Paulista está assentado, sobre arenitos do Grupo Bauru – Formação Adamantina do Cretáceo Superior (predominantemente); rochas eruptivas básicas com intercalações de arenitos do Grupo São Bento – Formação Serra Geral do Jurássico Superior, ocorrendo também nas baixadas planas e geralmente úmidas, deposições do Cenozóico (IPT, 1981b).

A Formação Adamantina é constituída de depósitos fluviais com predominância de arenitos finos e muito finos, podendo apresentar cimentação e nódulos carbonáticos, com lentes de siltitos arenosos e argilosos, ocorrendo em bancos maciços. Como estruturas sedimentares, apresenta estratificação plano-paralela e cruzada de pequeno e grande porte. A formação Serra Geral é constituída de rochas vulcânicas toleíticas em derrames basálticos de coloração cinza e negra, textura afanítica, com intercalações de arenitos intertrapianos, finos e médios, de estratificação cruzada tangencial e esparsos níveis vitrofíricos não individualizados (IPT, 1981b).

O clima do município de Lençóis Paulista caracteriza-se por apresentar temperaturas médias variando entre a máxima de 26°C e a mínima de 16°C. As estações não são bem definidas, apresentando invernos secos e verões úmidos. O período de chuvas inicia-se em outubro e termina em março. O relevo é suave ondulado e remanescentes da vegetação natural são dos tipos: campo, cerrado e floresta. Quanto a hidrografia, os cursos d’água de importância para o município são: o Rio Lençóis, tributário do Rio Tietê; o Rio Claro, que corre em direção ao Rio Paranapanema e o Ribeirão da Prata. O Rio Lençóis atravessa a região urbana, servindo de manancial de abastecimento (http://www.lpnet.com.br/origenes/LENCOIS_PAULISTA).

De acordo com o mapa Pedológico do Estado de São Paulo, na

escala de 1:500.000 (OLIVEIRA et al., 1999), as unidades de mapeamento dos solos do município de Lençóis Paulista são as seguintes:

LV1 – LATOSSOLOS VERMELHOS Eutróféricos e Distroféricos A moderado textura argilosa relevo plano e suave ondulado.

LV6 – LATOSSOLOS VERMELHOS Eutróféricos e Distroféricos relevo plano e suave ondulado + NITOSSOLOS VERMELHOS Eutróféricos relevo suave ondulado e ondulado ambos A moderado e chernozêmico textura argilosa.

LV56 – LATOSSOLOS VERMELHOS Distróficos + LATOSSOLOS VERMELHO-AMARELOS Distróficos ambos A moderado textura média relevo plano e suave ondulado.

Os LATOSSOLOS são solos constituídos por material mineral, apresentando horizonte B Latossólico, imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte A, dentro de 200cm da superfície do solo ou dentro de 300cm se o horizonte A apresentar mais de 150cm de espessura (EMBRAPA, 1999).

Segundo EMBRAPA (1999), o horizonte B Latossólico apresenta, dentre outras, as seguintes características:

É um horizonte mineral subsuperficial, cujos constituintes evidenciam avançado estágio de intemperização, explicita pela alteração quase completa dos minerais primários menos resistentes ao intemperismo e/ou de minerais de argila 2:1, seguida de intensa dessilicificação, lixiviação de bases e concentração residual de sesquióxidos, argila do tipo 1:1 e minerais primários resistentes ao intemperismo. Em geral é constituído por quantidades variáveis de óxidos de ferro e de alumínio, minerais de argila 1:1, quartzo e outros minerais mais resistentes ao intemperismo, podendo haver predominância de quaisquer desses minerais;

A atividade da fração argila é baixa (Tb), isto é a capacidade de troca catiônica é menor que 27cmol_c/kg de argila, sem correção para o carbono;

A relação molecular SiO₂/Al₂O₃ (Ki) é menor do que 2,2, sendo normalmente inferior a 2,0;

O horizonte B Latossólico deve apresentar espessura mínima de 50cm, textura franco arenosa ou mais fina e baixos teores de silte, de maneira que a relação

silte/argila seja inferior a 0,7 nos solos de textura média e inferior a 0,6 nos de textura argilosa;

Alguns horizontes B Latossólicos apresentam valores de pH determinados em solução de KCl mais elevados que os determinados em H₂O, evidenciando saldo de cargas positivas, características condizentes com o estágio de intemperização muito avançado, em se tratando de B Latossólico;

Normalmente, o horizonte B Latossólico apresenta alto grau de floculação nos subhorizontes mais afastados da superfície e com menor teor de matéria orgânica, o que evidencia a pouca mobilidade das argilas e a alta resistência à dispersão.

De acordo com Oliveira (1999) a classe dos Latossolos ocupa cerca de 52% da área do Estado de São Paulo. São, em geral, solos com boas características físicas. Situados, na maioria dos casos, em relevo favorável ao uso de máquinas agrícolas. São solos de excepcional porosidade total sendo comuns valores de 50-60% e, conseqüentemente, de boa drenagem interna, mesmo os de textura argilosa. Sua elevada friabilidade permite que sejam facilmente preparados para o cultivo.

O solo da área estudada, cultivado com cana-de-açúcar, café e milho; sob cultivo com eucalipto e sob vegetação natural, cerradão tropical subcaducifólio é, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999), LATOSSOLO VERMELHO Distrófico A moderado textura média fase cerradão tropical subcaducifólio relevo plano e suave ondulado (LVd).

O solo é muito profundo, > 200cm de profundidade, fortemente drenado (LEMOS & SANTOS, 2002), isto é, a água é removida rapidamente do perfil, por apresentar: pequena diferenciação de horizontes, ter textura média, ser muito poroso e bem permeável além de ocorrer em relevo plano e suave ondulado.

O material de origem desse solo são sedimentos areno-argilosos provenientes do intemperismo e retrabalhamento de arenito da Formação Adamantina e rochas eruptivas básicas da Formação Serra Geral.

O horizonte B desse solo tem as seguintes características: cor bruno avermelhado (com matiz 2,5YR e valor/croma 5/4 ou 4/4); saturação por bases igual ou menor que 50% na maior parte dos primeiros 100cm do horizonte B; textura média com o

teor de argila variando de 15 a 20%; estrutura maciça porosa que se desfaz em fraca pequena granular; consistência macia (solo seco), muito friável (solo úmido), não plástica e não pegajosa (solo molhado)

Na área estudada, remanescentes da vegetação natural são do tipo cerrado tropical subcaducifólio. Segundo Camargo et al. (1986), este tipo de vegetação primária, correlacionado com os regimes de temperatura e umidade do solo (EUA, 1975), provavelmente indica regime de temperatura isohipertérmico (temperatura média anual do solo à 50cm de profundidade igual ou superior a 22°C e com diferença entre a média de temperatura do solo no verão e no inverno inferior a 5°C) e regime de umidade ústico (o solo fica mais de 90 dias cumulativos, por ano, sem água disponível às plantas até 50cm de profundidade).

O relevo da área estudada, é plano e suavemente ondulado com superfícies de topografia horizontal, com declives menores que 3%, e pouco movimentada com declives suaves de 3 a 8%.

3.2 Métodos.

3.2.1 Material de campo.

Para a coleta de amostras do solo foram utilizados: martelo de pedólogo, enxada trena, sacos plástico, etiquetas e GPS de Campo – GTR-1 Techgeo

3.2.2 Amostragem do solo.

O solo estudado foi coletado em uma área do município de Lençóis Paulista sob os seguintes usos: culturas de cana-de-açúcar, café e milho; reflorestamento com eucalipto e vegetação natural- cerrado tropical subcaducifólio.

A amostra de solo referente a cada usa, foram coletadas de 0 a 30cm (profundidade 1) e de 30 a 50cm (profundidade 2) de profundidade em 20 diferentes pontos

e posteriormente foram homogeneizadas para constituírem uma amostra composta para cada uso, conforme RAIJ (1991).

3.2.3 Montagem do experimento.

Amostras de 150g de solo foram transferidas para frascos estoque. O experimento (*in vitro*) para cada uso do solo e profundidade, foi tratada uma amostra em branco às quais foram adicionados 100ml de água destilada. Seguindo o mesmo critério foram preparados frascos estoque com três repetições, aos quais foram adicionados 100ml de uma solução de sacarose a 3%. Todos os frascos foram tampados e conservados por 7 dias.

As análises quantitativas foram realizadas em dois períodos, aos 21 dias (primeiro período) e aos 70 dias (segundo período), devido à variação hidrogeniônica ocorrida na solução sobrenadante (fase líquida), MENDONÇA (1999).

Todos os Reagentes Analíticos P.A., em estado de conservação adequada respeitando-se rigorosamente o prazo de validade dos mesmos.

3.2.4 Medidas de pH.

As medidas de pH foram realizadas no sobrenadante das amostras sem que elas fossem agitadas, de sete em sete dias, sem que o eletrodo do pH-metro tocasse na superfície do solo, já que o interesse foi o estudo da troca hidrogeniônica ocorrida na fase líquida (sobrenadante).

O pH inicial foi corrigido para pH= 7. O primeiro e segundo períodos foram determinados aos 21 e 70 dias respectivamente, por que foi por volta deste espaço de tempo que notou-se uma diminuição mais acentuada do pH bem com aos 70 dias o início do equilíbrio químico. O pH continuou sendo medido até por volta de 100 dias de experimento

O equipamento utilizado foi um pH-metro digital modelo B222, Micronal.

3.2.5 Análise quantitativa de ferro, zinco, cobre e manganês na solução sobrenadante.

Para as análises de Fe, Zn, Cu e Mn foram coletadas amostras da solução sobrenadante as quais foram filtradas em papel de filtro e imediatamente analisadas as, com 21 dias de experimento (1º período) e com 70 dias (2º período). O equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin-Elmer 2380, (LOEPERT & SUMNER, 1996).

3.2.6 Análise quantitativa de ferro, zinco, cobre e manganês no solo.

A determinação dos metais, Fe, Zn, Cu e Mn nas amostras de solos, foram utilizados os métodos analíticos adotados por Raij & Quaggio, 1987 para micronutrientes em solos; seguindo a rotina do laboratório de fertilidade de solos do Departamento de Recursos Naturais – Área de Ciências de Solos/FCA/UNESP-Botucatu-SP. As amostras de solos foram secas em Estufa Termostatizada Marconi, modelo MA-035; a 35°C por 5 horas, peneiradas em peneiras de 2mm e armazenadas em sacos de papel. Para a extração dos metais, foram pesados Balança Analítica Jupiter, modelo PTS-1200 D, 10 g de cada amostra, colocadas em copos plásticos e adicionou-se 20 mL de solução extratora de DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético + CaCl₂ + trietanolamina). Foram levadas para agitação mecânica em Mesa agitadora Tritec por um período de 2 horas, a 200 rpm, e essa solução de solo e extrator foi filtrada. Os extratos obtidos foram armazenados em frascos de vidros esterilizados e levados para a leitura em Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin-Elmer 2380.

3.2.7 Análises de fósforo.

3.2.7.1 Análise quantitativa de fósforo.

Estas análises foram realizadas utilizando-se amostras de solo natural (sem adição de água destilada nem de solução de sacarose a 3%), solo com água destilada e solo com sacarose a 3%. As amostras sob tratamento foram retiradas do experimento após 21 e 70 dias do seu início.

Foi analisado fósforo solúvel pelo método do ácido sulfúrico 0,05 N, onde inicialmente o solo foi seco ao ar e peneirado, pesou-se 4g de cada amostra de solo do experimento (terra fina seca ao ar - TFSA) em erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100 mL de H₂SO₄ 0,05N (ácido sulfúrico), agitou-se por 15 minutos em Mesa Agitadora Tecnal TE-140, filtrou-se em papel de filtro Whatman nº 42, transferiu-se o filtrado para um balão de 50 mL, adicionou-se 1,5 mL de solução de H₂SO₄ 5,0 N; 2,5 mL do reativo sulfomolibdato e 0,5 mL de solução de SnCl₂ a 2% (cloreto estanhoso) agitando-se após a adição de cada reagente. Completou-se o volume com água destilada e homogeneizou-se. Deixou-se durante 10 minutos em repouso e posteriormente realizou-se a leitura em um fotolorímetro da marca Carlzeis Jena MD 100 com filtro a 640-650 milimícrons de comprimento de onda e utilizando-se filtro (RAIJ, 1989).

3.2.7.2 Adsorção de fósforo.

Preparou-se inicialmente uma solução estoque de 1.000 mgL⁻¹ de Fósforo (P), onde 4,3937 g de Fosfato Ácido de Potássio (KH₂PO₄) foram dissolvidas em 1 (um) litro de Cloreto de Cálcio 0,01 molL⁻¹ (CaCl₂ 0,01 mol.L⁻¹), como eletrólito de suporte. A partir desta, prepararam-se soluções com 0, 200 e 400 mgL⁻¹ de P. A cada 5,0 g de solo adicionaram-se 100,0 mL de solução, obtendo-se respectivamente concentrações de 0, 4.000 e 8.000 mg.dm⁻³ de P no solo. Procedeu-se agitação em Mesa Agitadora Tecnal TE-

140 por 30 minutos em rotação de 200rpm. A solução sobrenadante foi coletada e filtrada, quantificou-se o fósforo restante em solução, para as análises utilizou-se um fotolorímetro Shimadzu UV-120. A quantidade de fósforo adsorvido foi estimada subtraindo-se do valor adicionado o que restou em solução após o período de agitação, sendo as determinações realizadas em triplicata para amostras de solo natural, período 1 e período 2. (CASAGRANDE & CAMARGO, 1997 ; GONÇALVES et al., 1985; BARROW, 1974).

3.2.7.3 Dessorção de fósforo.

A dessorção de fosfato foi realizada pelo método do ácido sulfúrico 0,05N (descrito acima). Os extratos foram lidos um fotolorímetro da marca Carlzeis Jena MD 100 com filtro a 640-650 milimícrons de comprimento de onda e utilizando-se filtro (RAIJ, 1989).

3.2.8 Elaboração das figuras.

Os resultados obtidos foram avaliados e transformados por cálculos matemáticos e recursos computacionais de programas em planilhas eletrônicas. Utilizou-se o programa para Windows, Microcal Oringin - Oring 6.0, que também foram utilizadas na elaboração das figuras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Medidas de pH.

As medidas de pH foram realizadas com um intervalo médio de sete dias para que se pudesse observar as alterações de concentração dos íons de H^+ (hidrogênio) na solução sobrenadante dos solos em estudo.

Foram feitas três réplicas para os solos tratados com sacarose a 3%, para a elaboração dos gráficos de pH, foram feitas médias aritméticas dos três valores. Para tanto se efetuou a conversão matemática dos resultados anteriormente ao cálculo da média aritmética, visto que os resultados do pH são calculados pela equação:

$$pH = -\log[H^+]$$

Logaritmo é o expoente que afeta a e resulta b ou seja, $a^x = b$ $\Leftrightarrow \log_a b = x$, a e $b \in \mathbb{R}_+^*$ com $a \neq 1$, por se tratar de uma função matemática, faz necessário a conversão da função logarítmica em número real, o que foi realizando utilizando-se a propriedade logarítmica (<http://www.kiaula.com.br/tlog.htm>).

Logaritmo da Potência

$$\log_a b^c = c \cdot \log_a b$$

Aplicando-se à fórmula do cálculo de pH, com respectivo desenvolvimento teremos:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

$$10^{\text{pH}} \frac{1}{[\text{H}^+]} = 1$$

Transformados os valores de pH em valores de concentração de íons de hidrogênio, pode-se elaborar a média aritmética entre as três repetições e posteriormente converte-la novamente em valores de pH para a elaboração dos gráficos. Utilizando-se o Microcal Oringin-6.0, elaborou-se os gráficos de pH, conforme figuras 01 a 05.

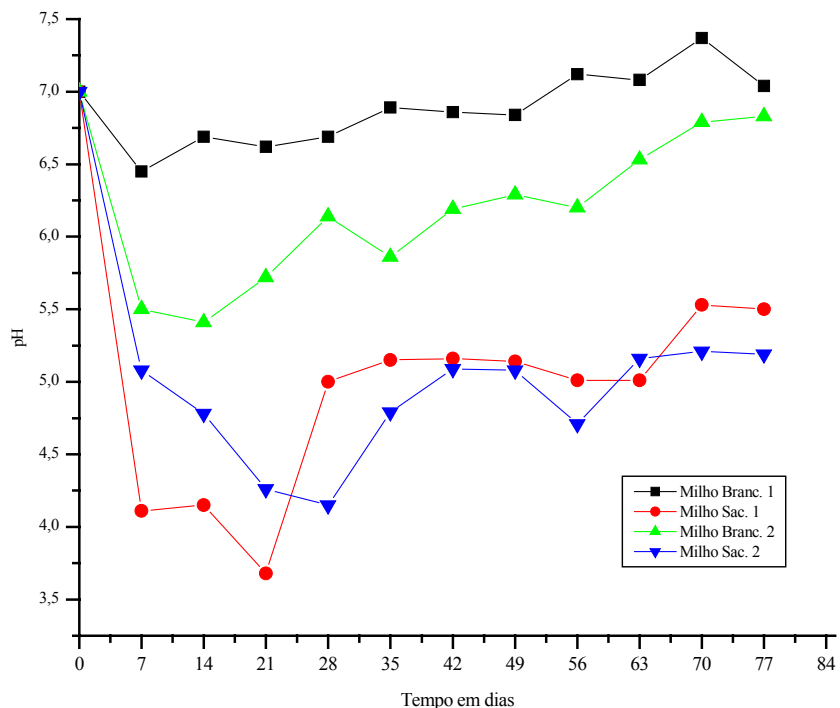


Figura 1: Evolução do pH da solução sobrenadante do solo cultivado com Milho (profundidades 1 e 2) em função do tempo. Amostras com sacarose (Sac.) e sem sacarose (Branc.)

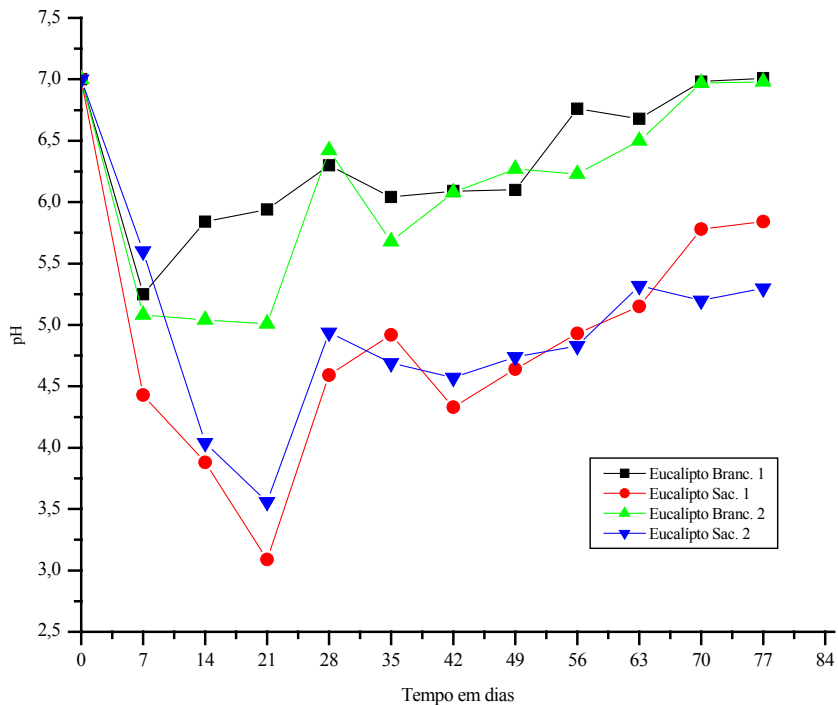


Figura 2: Evolução do pH da solução sobrenadante do solo cultivado com Eucalípto (profundidades 1 e 2) em função do tempo. Amostras com sacarose (Sac.) e sem sacarose (Branc.)

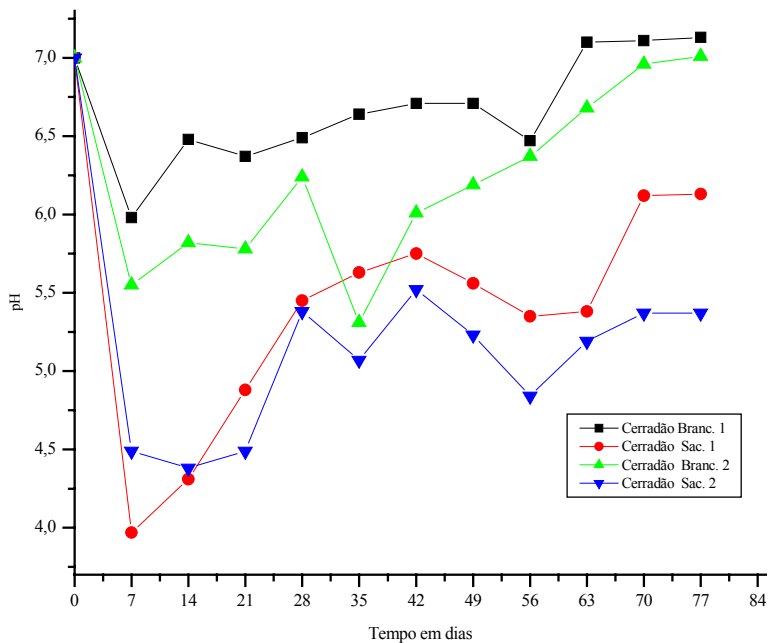


Figura 3: Evolução do pH da solução sobrenadante do solo sob Cerradão (profundidades 1 e 2) em função do tempo. Amostras com sacarose (Sac.) e sem sacarose (Branc.)

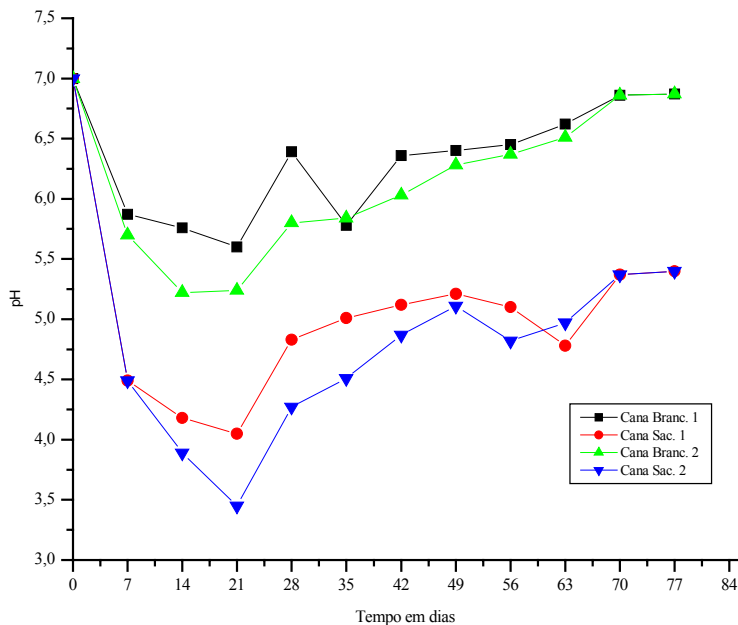


Figura 4: Evolução do pH da solução sobrenadante do solo cultivado com Cana (profundidades 1 e 2) em função do tempo. Amostras com sacarose (Sac.) e sem sacarose (Bran.)

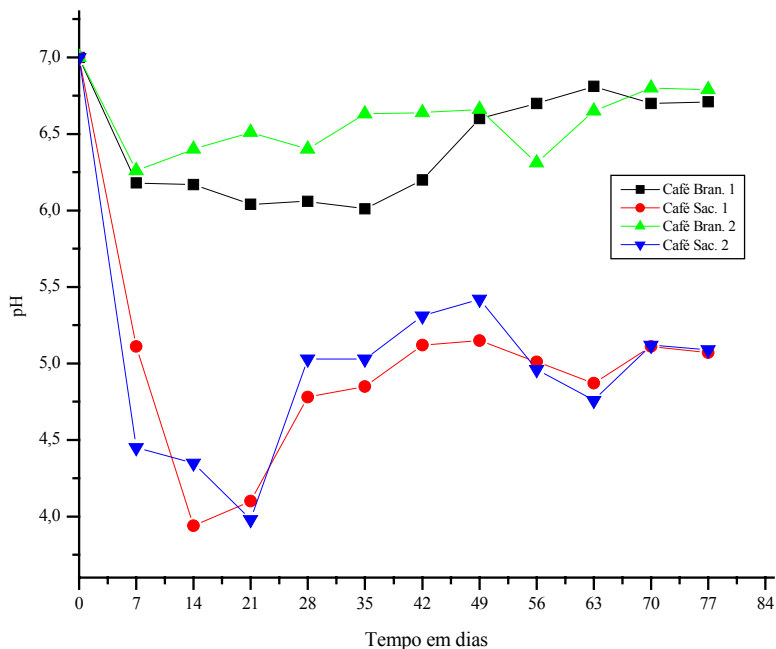


Figura 5: Evolução do pH da solução sobrenadante do solo cultivado com Café (profundidades 1 e 2) em função do tempo. Amostras com sacarose (Sac.) e sem sacarose (Bran.)

De acordo com o que foi observado segundo os gráficos verifica-se que existe a diminuição do pH em todos os tipos de cultivo de solo, em ambas profundidades, em que a maioria dos solos tratados com sacarose chegaram a seu limite inferior por volta de 21 dias de tratamento do solo. Após este período os valores de pH sofrem um aumento e posterior estabilização, o que indica que o processo redox esta tendendo a um equilíbrio químico, conforme os resultados obtidos por MENDONÇA (1999).

4.2 Análise quantitativa de manganês, ferro, zinco e cobre na solução sobrenadante.

A medida das concentrações de manganês, ferro zinco e cobre na solução de solo provenientes de todos os tipos de ocupação de solo e tratamentos, foram realizadas nos períodos de 21 (vinte e um) dias e 70 (setenta) dias de experimento, períodos escolhidos de acordo com as alterações de pH, onde foram coletadas amostras da solução de solo e analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica, figuras 6 a 9.

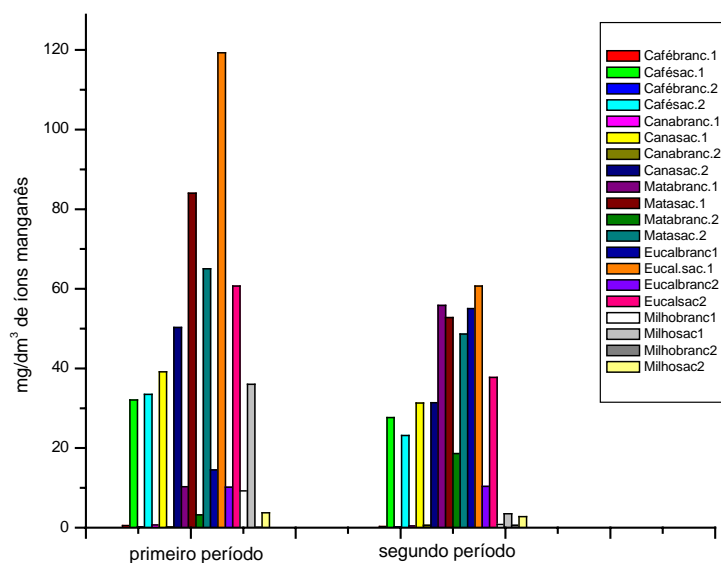


Figura.6: Concentração de íons manganês na solução sobrenadante do solo aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo períodos), provenientes de todos os tipos de uso do solo e tratamentos.

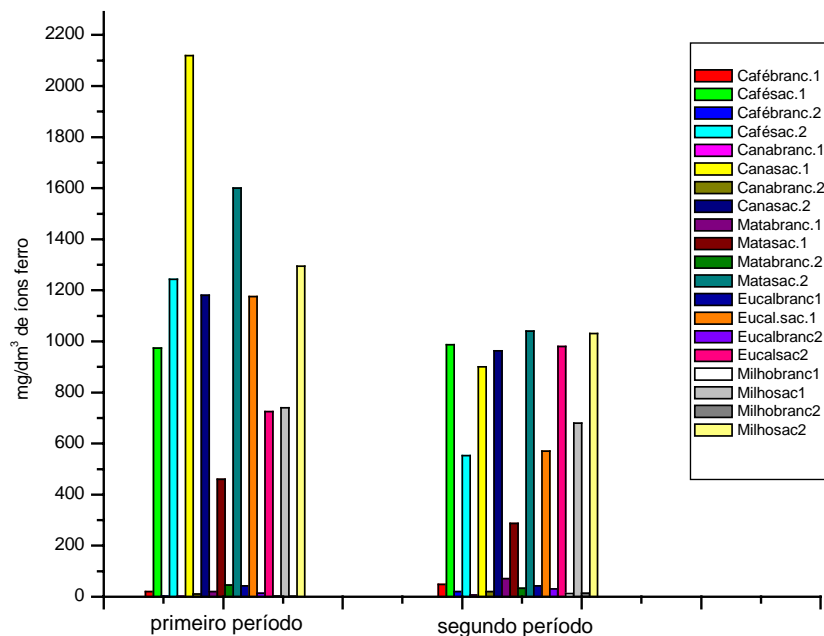


Figura. 7: Concentração de íons ferro na solução sobrenadante do solo aos 21 e70 dias(primeiro e segundo períodos), provenientes de todos os tipos de uso do solo e tratamentos.

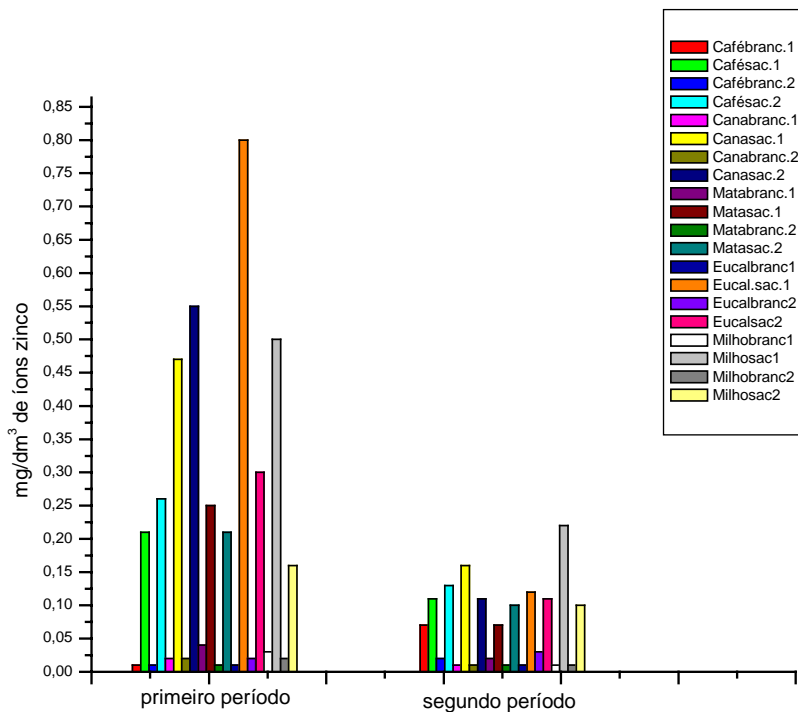


Figura. 8: Concentração de íons zinco na solução sobrenadante do solo aos 21 e70 dias(primeiro e segundo períodos), provenientes de todos os tipos de uso do solo e tratamentos.

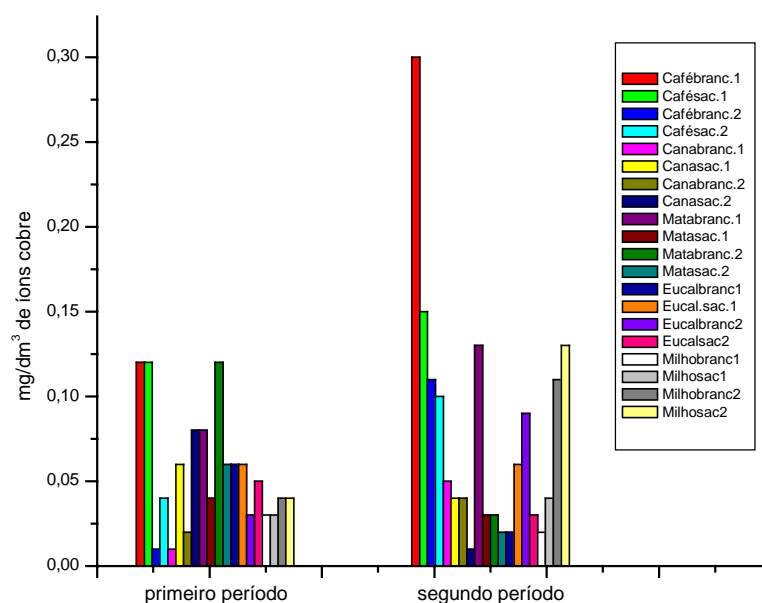


Figura. 9: Concentração de íons cobre na solução sobrenadante do solo aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo períodos), provenientes de todos os tipos de uso do solo e tratamentos.

De acordo com os resultados observou-se, no segundo período, uma diminuição da concentração da maioria destes íons na solução de solo (exceto os íons de cobre), principalmente aqueles que receberam tratamento com sacarose, o que indica que o processo redox ocorrido forçou uma reprecipitação destes íons metálicos sobre o solo. O que concorda com RUSSEL (1994), quando afirma que estes íons são mais solúveis quanto maior a acidez do meio.

4.3 Análise quantitativa de manganês, ferro, zinco e cobre no solo.

Análise quantitativa de manganês, ferro, zinco e cobre no solo proveniente de todos os tipos de ocupação de solo e tratamentos, foram realizadas nos mesmos períodos, 21 (vinte e um) e 70 (setenta) dias, conforme o ilustrado pelas figuras 10 a 13.

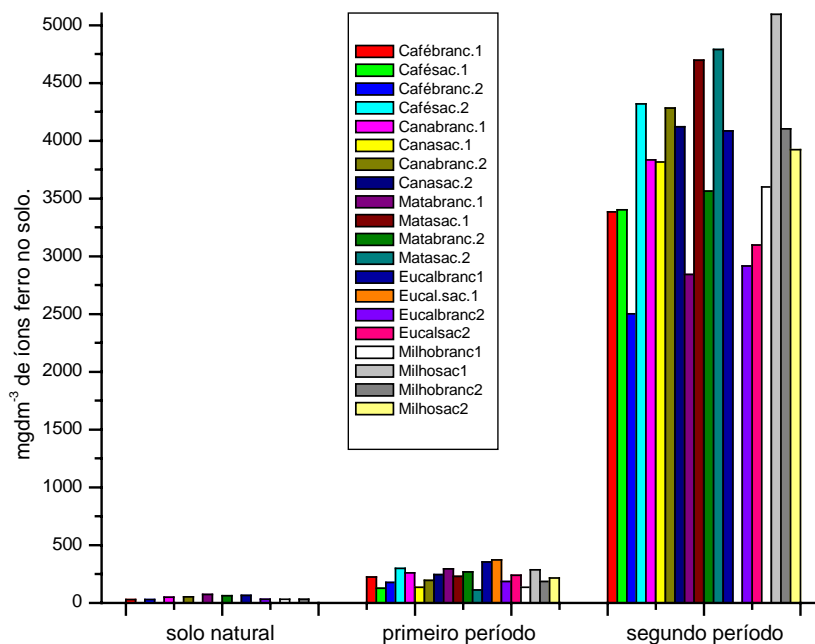


Figura 10: Concentração de íons de ferro no solo natural, aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo período), provenientes de todos os tipos de uso de solo e tratamentos..

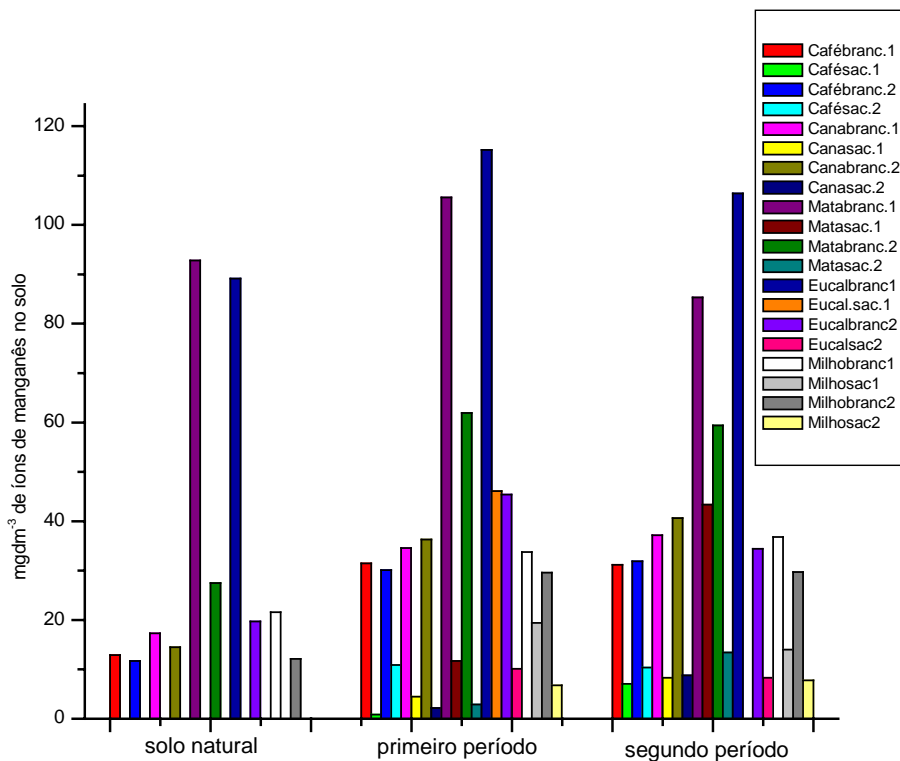


Figura 11: Concentração de íons de manganês no solo natural, aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo período), provenientes de todos os tipos de uso de solo e tratamentos.

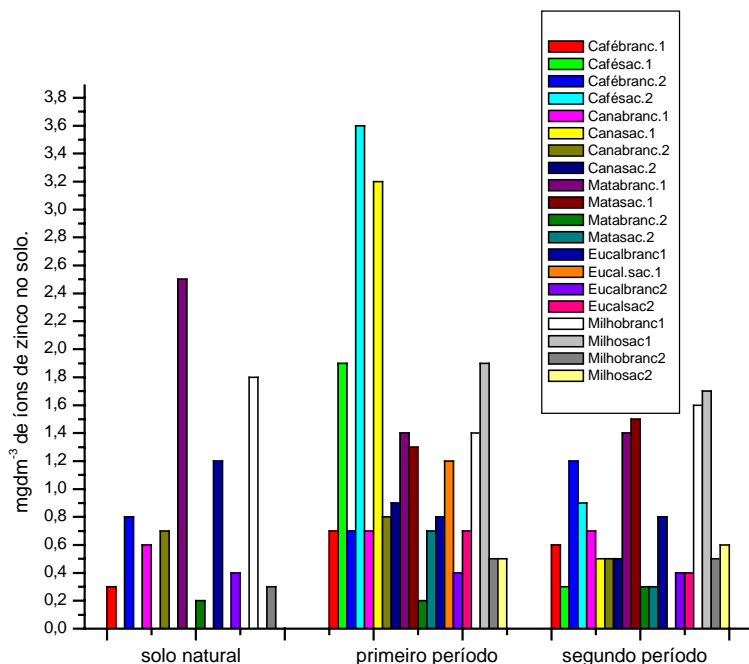


Figura 12: Concentração de íons de zinco no solo natural, aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo período), provenientes de todos os tipos de uso de solo e tratamentos.

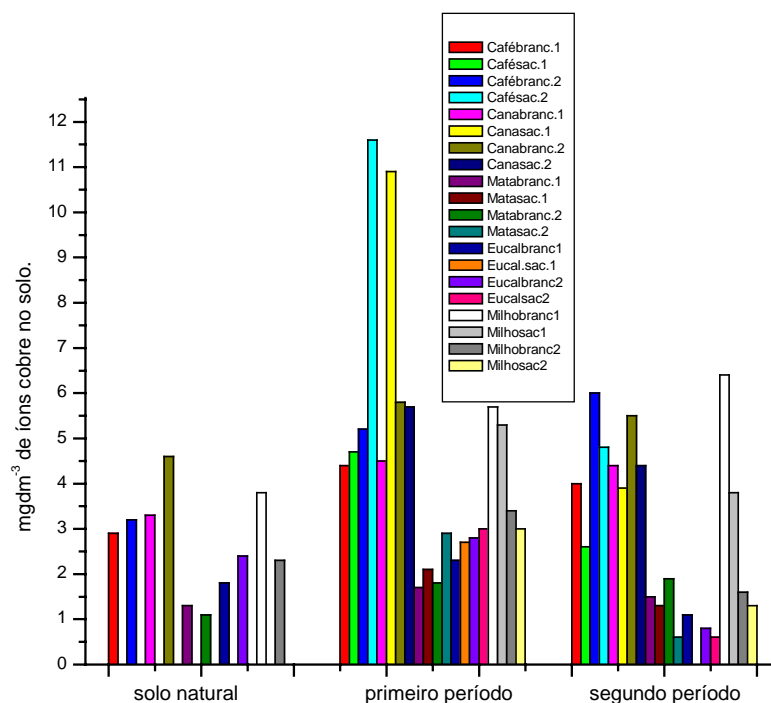


Figura 13: Concentração de íons de cobre no solo natural, aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo período), provenientes de todos os tipos de uso de solo e tratamentos.

Observou-se um aumento da concentração dos íons no primeiro e segundo períodos quando comparados ao solo natural.

Este aumento deve-se à solubilização e posterior reprecipitação dos íons analisados devido ao processo redox ocorrido no solo dado à ação de mudanças do pH e também à ação das microbiota, que tendo uma maior disponibilidade de matéria orgânica, no caso a sacarose presente no tratamento sofrido pelas amostras, tornou-se mais ativa possibilitando a dissolução e posterior reprecipitação destes nutrientes no solo. A maior atividade da microbiota interfere diretamente na liberação de ácidos húmicos, o que justificam as alterações de pH e conseqüentemente a solubilização e posterior reprecipitação dos íons analisados (NEALSON & MYERS, 1992; CARDOSO et al.,1992; SKINNER & FITZPATRICK,1992).

Deve-se observar que a liberação destes íons leva a existência de óxidos neoformados o que concorda com as afirmações de PACCOLA (1997), onde reforça que a adição de matéria orgânica é um aspecto que deve ser considerado na química e fertilidade dos solos das regiões intertropicais úmidas e que a neogênese de minerais, determinada fundamentalmente pela adição de produtos e pela ação continuada de ácidos orgânicos produzidos por microorganismos é um fato incontestável, e que realiza em curtos espaços de tempo, especialmente em micro sítios, cujas condições de pH/Eh se estabelecem em níveis propícios a que as reações de solubilização e reprecipitação de óxidos de metais ocorram.

Deve-se ainda salientar o aumento significativo dos íons de ferro neoformados (figura 10) que exercem um papel importantíssimo no comportamento do fosfato do solo no que diz respeito à adsorção e dessorção deste metal (HERNANDES& MEURER, 2000; KÄMPF, 1988; ALVA et al.,1980; GUILHERME, et al, 2000).

Estes resultados tem um papel muito relevante no que diz respeito a liberação de nutrientes anteriormente indisponíveis ou ocluídos no solo, visto que estes nutrientes podem se tornar disponíveis dependendo do tipo de tratamento recebido pelo solo.

Os resultados ainda sugerem que os nutrientes liberados são provenientes do próprio solo em estudo, visto que a sacarose utilizada para simular a adição

de matéria orgânica é completamente isenta de ferro, zinco, cobre e manganês e que o aumento da concentração destes íons no solo é resultado da interação entre o solo, matéria orgânica, microbiota e as alterações do pH.

Para a agricultura é de fundamental interesse que se elucide o processo químico pelo qual ocorre esta liberação de nutrientes para que se possa otimizar a utilização da adubação química.

4.4 Análise quantitativa de fósforo no solo.

Serão discutidos, a seguir, os resultados obtidos pela análise quantitativa de fósforo no solo, conforme a figura 14.

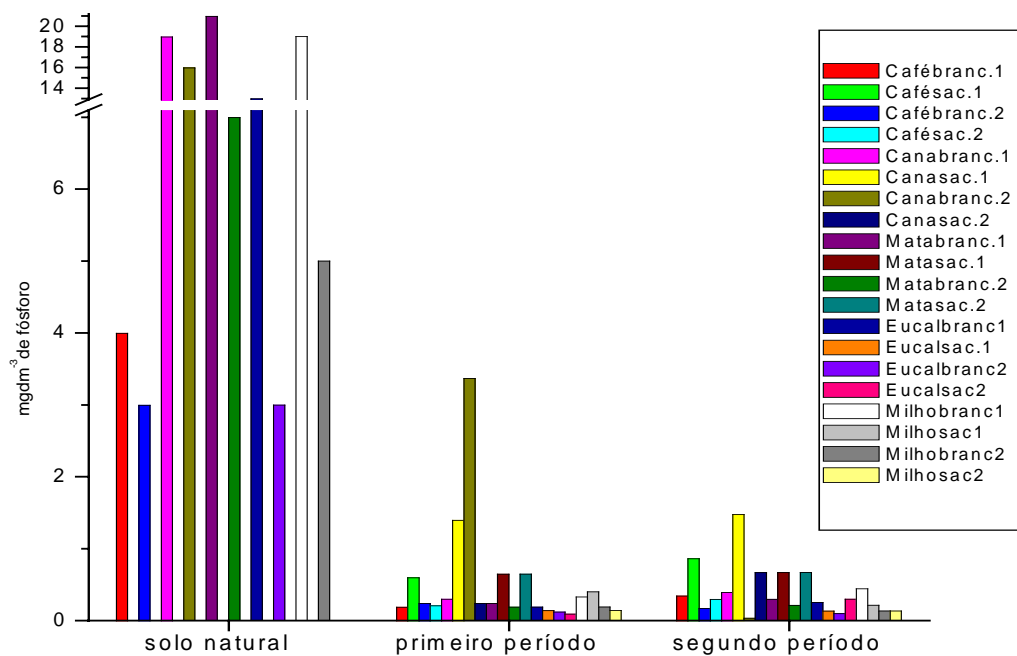


Figura 14: Concentração de íons de fósforo no solo natural, aos 21 e 70 dias (primeiro e segundo períodos) provenientes de todos os tipos de uso de solo e tratamentos.

Observou-se uma diminuição da concentração de fósforo no solo, quando comparado o solo natural com o solo de primeiro período, onde ocorre uma acidificação do meio. Este fósforo provavelmente foi adsorvido, complexado ou precipitado, conseqüentemente indisponibilizado para as plantas, o que concorda com os resultados de

RHEINHIMER ET AL., 2003; GUILHERME, et al., 2000; MORAES, 1973; MANDAL & KAHAN, 1975.

Concordando com estudos de Novaes & Smyth (1999), enfatiza-se ainda que o solo pode ser fonte de fósforo quando ainda apresentar reservas favoráveis às plantas o que fica bastante evidente quando a figura 14 é analisada.

No segundo período nota-se um aumento da concentração dos íons do fósforo no solo, concomitantemente com a elevação do pH, o que indica que ocorreu uma reprecipitação deste íon sobre o solo.

Ocorreu também um aumento na disponibilização de ferro no segundo período (figura 10), que segundo estudo de Mendonça (1999), trata-se o de um processo de oxirredução sofrido por estes íons que vão originar óxidos de ferro neoformados que são capazes de formar complexos estáveis com os íons fosfato e arrastá-los para o solo, concordando com estudos de HERNANDES & MEURER (2000).

4.5 Análise quantitativa de adsorção fósforo no solo.

Os resultados obtidos na análise de adsorção de fósforo no solo foram obtidos pela diferença entre o adicionado no solo em solução (200 ou 400 mgdm⁻³ de P) e o que restou na solução sobrenadante, conforme ilustra a figura 15.

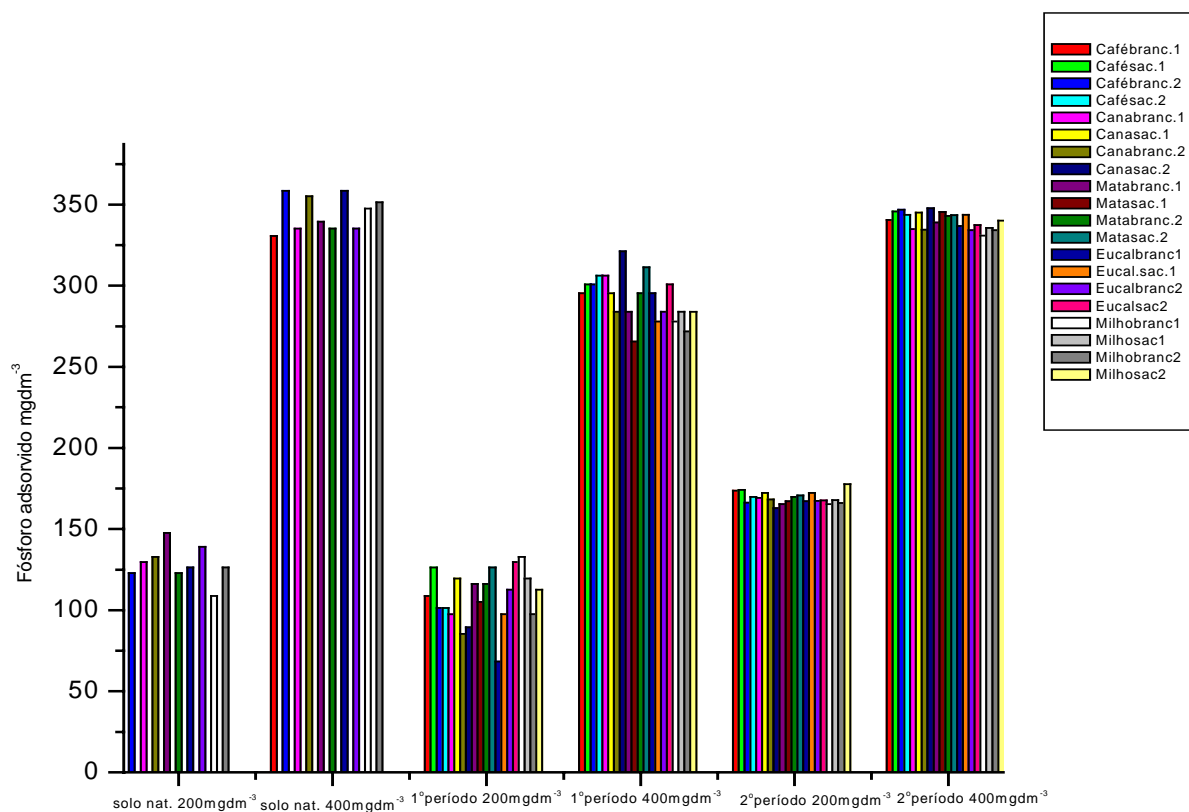


Figura 15: Adsorção de 200 e 400mgdm⁻³ P para solo natural, primeiro período e segundo período.

Ocorreram diferenças de adsorção quando comparados o solo natural, primeiro e segundo períodos, isto se deve aos tratamentos realizados sobre as amostras onde o

alagamento, no caso de amostras submersas, provoca uma redução biológica do ferro (MENDONÇA, 1999) e durante o período de secagem uma reoxidação.

As amostras que estiveram sob a ação da solução de sacarose a 3% apresentaram uma adsorção superior às amostras sob inundação com água destilada apenas, pois a sacarose simula a adição de matéria orgânica disponibilizando maior quantidade de alimento para as bactérias, incrementando o processo de oxirredução biológico.

No caso do solo natural a adsorção pode ter sido influenciada pelo estado físico do solo, que embora arenoso e com baixo grau de agregação, bem como não ter sido submetido a abaixamento do pH, teve uma adsorção de P intermediária ao primeiro e segundo períodos.

As variações foram mais discrepantes, com menor adsorção para o primeiro período quando comparamos os tipos de ocupação de solo e tratamentos, do que para o segundo período. Este fato foi observado para as duas concentrações de íons fosfato utilizadas. Supõe-se que isto se deve a interrelação existente entre matéria orgânica disponível nos diferentes tipos de ocupação de solo, e dos metabólitos dos microorganismos com conseqüentes variações de pH que culminam interferindo no processo de oxirredução dos metais, principalmente o ferro. Este mecanismo leva a neoformação de óxidos no solo que arrastam consigo uma maior quantidade de íons fosfato bem como a formação de complexos. Indícios destas justificativas são encontrados em trabalhos de vários autores ALVA et al.(1980); GUILHERME, et al. (2000); HERNANDES & MEURER(2000); MOREIRA et al.(2001); CASAGRANDE & CAMARGO (1997); KÄMPF (1988); KIEHL (1985).

No segundo período a adsorção de fosfato mostrou-se bastante uniforme para todos os tipos de ocupação de solo e tratamentos, com ambas concentrações de íons fosfato utilizado. Devemos ainda considerar que nesta situação a concentração de matéria orgânica deve ter diminuído por ter sido metabolizada pelos microorganismos. O pH torna-se maior e se inicia um processo de equilíbrio químico nas amostras. Estes fatos estão de acordo com ALVA et al.(1980); MENDONÇA (1999); GUILHERME, et al (2000); HERNANDES & MEURER (2000); MOREIRA et al.(2001), que em seus estudos relatam a influência da presença de matéria orgânica e dos processos de oxirredução dos metais do solo, principalmente o ferro e do pH na capacidade de adsorção de íons fosfato.

Em solo natural a adsorção não foi uniforme, variando para os diferentes tipos de ocupação de solo tanto para $200 \text{ mgdm}^{-3} \text{ P}$ como $400 \text{ mgdm}^{-3} \text{ P}$ adicionados. Esta variação é mais acentuada em solos com ocupações que disponibilizam maior quantidade de matéria orgânica como no caso do solo com mata natural, horizonte A, mais uma vez concordando com os resultados dos autores acima citados.

A capacidade de adsorção sofreu influência da variação de pH, quando considerados o primeiro e o segundo períodos, aumentando o índice de adsorção no segundo período para ambas as concentrações. Nota-se também que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração da solução, o que pode ser observado analisando-se as amostras do primeiro período para $200 \text{ mgdm}^{-3} \text{ P}$, adsorvendo em média $108 \text{ mgdm}^{-3} \text{ P}$ e as que receberam $400 \text{ mgdm}^{-3} \text{ P}$ adsorveram em média $292 \text{ mgdm}^{-3} \text{ P}$. O mesmo fenômeno foi observado para o segundo período cujas amostras adsorveram em média 270 e $340 \text{ mgdm}^{-3} \text{ P}$, respectivamente. Estes resultados concordam com os obtidos por CASAGRANDE & CAMARGO (1997), onde concluem que a adsorção de fosfato pelos solos sofre maior influência da concentração de íons fosfato a que foram submetidos do que das variações de pH.

4.6 Análise quantitativa de dessorção fósforo no solo.

Os resultados da dessorção apresentados na figura 16 foram obtidos por uma única extração com Ácido Sulfúrico 0,05N.

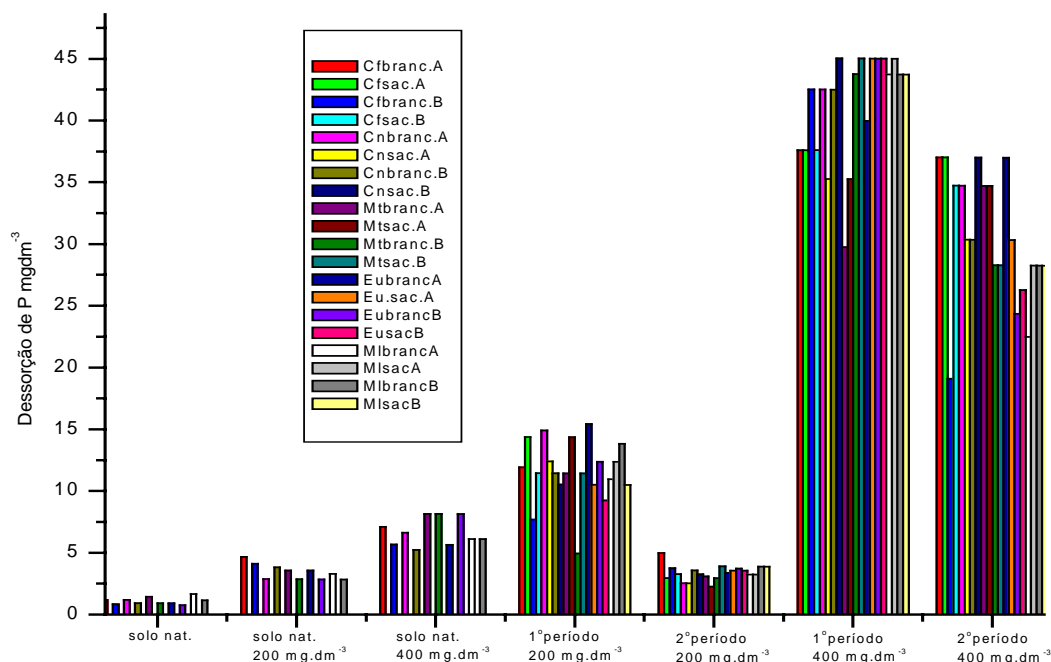


Figura 16: Dessorção de 0, 200 e 400mgdm⁻³ P adsorvidos para solo natural, primeiro período e segundo período.

No solo natural a dessorção foi crescente de acordo com a quantidade de fósforo adicionado em solução a amostra (0, 200 e 400 mgdm⁻³ de P).

Nota-se claramente que após a adsorção de 200 e 400mgKg⁻¹ promoveu uma dessorção relativamente pequena quando comparada com os períodos de tratamento biológico com açúcar como fonte de carbono (energia). Para o primeiro período, mesmo onde o pH estava muito baixo, a dessorção para 200mgKg⁻¹ foi próxima ou mesmo acima de valores altos de P, tendo retornado a valores mais baixos próximos do solo natural para o segundo período onde o pH já estava com valor mais alto. Esses dados mostram que a matéria orgânica associada ao P talvez seja mais efetiva na liberação ou baixa fixação. Para valores elevados de concentração de adsorção (400mgKg⁻¹) os níveis de dessorção se

tornam extremamente alto de dessorção não importando muito o período considerado. Notando-se, entretanto, uma leve diminuição para o segundo período, coerentemente a adsorção de 200mgKg^{-1} .

Com relação às variações de cultivos notamos pequenas diferenças no geral. Contudo, algumas amostras de solo especialmente nos horizontes “B”, mostram diferenças importantes entre elas, mais uma vez apontando a matéria orgânica como fator fundamental na liberação do P para as plantas.

Poder-se-ia encontrar teores de fósforo disponível mais elevados se fossem realizadas extrações consecutivas, concordando com os resultados obtidos por RHEINHIMER et al.(2003), onde se conclui que com apenas uma extração se obtém apenas 40% da concentração fósforo disponível em um Latossolo Vermelho distrófico.

Para as amostras submetidas aos tratamentos a capacidade de dessorção foi maior para as duas concentrações de P adicionadas quando comparados o solo natural, primeiro e o segundo período.

Estabelecendo-se uma interrelação entre os resultados obtidos podemos notar que as amostras analisadas no primeiro período encontram-se em um meio mais acidificado (figuras 1 a 5). Neste período ocorre uma maior solubilização dos íons de ferro que se deslocam para a solução sobrenadante (figura 7) e uma menor concentração deste íons no solo (figura 10).

Estes fatos indicam uma menor presença de óxidos de ferro no solo, e conseqüentemente uma maior dessorção de fosfato, já que este não se encontra na forma de complexos estáveis ligados, em sua maior parte, aos óxidos de ferro concordando com PARFITT et al., 1975; RYDEN et al., 1977; PARFITT, 1989; RHEINHIMER et al.2003, que relatam que a dessorção do fósforo esta vinculada à energia de adsorção deste elemento aos colóides do solo.

No segundo período a correlação inversa ocorre. O meio encontra-se menos ácido (figuras 1 a 5), existe uma menor concentração de íons de ferro na solução sobrenadante (figura 7) e uma maior concentração de ferro no solo (figura 11), indicando a presença de óxidos de ferro neoformados, que durante a sua formação arrastam consigo o fósforo, formando complexos muito estáveis e dificultando a disponibilização de fosfato, já que estes óxidos apresentam altas energias de ligação concordando com PASQUAL (1973);

TORRENT (1996), quando afirmam que o fosfato é adsorvido por óxidos de ferro através de troca de ligações com hidróxidos ou água. Há uma relação íntima entre fosfato e óxidos de ferro em muitos solos. Parte do fosfato associado com óxidos de ferro ocorre em formas ocluídas que só são liberadas quando óxidos férricos são reduzidos.

Quando analisada a figura 16 e comparadas às concentrações de fósforo dessorvidas observou-se que quando existe uma maior concentração de fósforo absorvida (figura 15), a quantidade de fósforo dessorvida é superior indicando que a dessorção esta vinculada ao nível de saturação do solo em relação aos íons fosfato.

5. CONCLUSÕES.

1- A adição de matéria orgânica ao solo provocou uma variação de pH que apresentou, no geral, seu maior grau de acidificação aos 21 dias e por volta de 70 dias ocorreu um aumento deste valor indicando que o processo redox estava tendendo a um equilíbrio químico.

2- Com a acidificação do meio ocorreu a solubilização de manganês, ferro, zinco e cobre que foram detectados na solução sobrenadante em concentrações elevadas e foram provenientes exclusivamente do solo, já que a água destilada e a solução de sacarose a 3% são completamente isentas destes minerais. O que indicou uma maior disponibilização destes minerais.

3- O aumento do pH do solo provocou a recristalização e reprecipitação de minerais, de Fe, Al, Mn, aumentando a sua concentração no solo e diminuindo na solução de solo. Este fato indicou a presença de óxidos de ferro, alumínio, manganês zinco e cobre neoformados.

4- A adsorção de fósforo foi influenciada pelo pH, mais sofreu uma influencia ainda maior das concentrações de fósforo adsorvidas, sendo que quanto maior a adição maior o grau de adsorção.

5- Com o processo redox provocado pela adição da matéria orgânica existiu uma maior adsorção de fosfato devido à interação destes íons, principalmente, com os óxidos de ferro neoformados.

6- Existiu uma estreita relação inversa entre a concentração de fósforo disponível do solo natural, primeiro e segundo períodos com o ferro para esses mesmos períodos. Havendo um aumento da concentração de ferro no solo com o aumento do pH e conseqüentemente uma diminuição da concentração de fósforo disponível, o que indicou uma indisponibilização por complexação ou precipitação junto com o ferro.

7- A dessorção do fósforo foi mais elevada quando o pH do meio está com seu grau máximo de acidificação devido à existência de uma menor quantidade óxidos de ferro neoformados.

8- A simples adição de matéria orgânica não resolve o problema da disponibilização de nutrientes para o solo, é necessário que o solo possua reservas destes componentes em concentrações suficientes para a sua liberação. Ainda se deve considerar que os nutrientes devem ser liberados em quantidades satisfatórias para garantir a produtividade e a qualidade dos produtos cultivados.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. Iron and aluminium oxides and mineralogy of the iron-free fraction of acric latosols. **Sci. Agric.**, v. 53, p. 416-21, 1995.

ALVA, A. K.; LARSEN, S.; BILLE, S. W. The influence of rhizosphere in rice crop on resin-extractable phosphate in flooded soils at various levels of phosphate applications. **Plant soil**, v. 56, p.1 7-25, 1980.

BAHIA FILHO, A. F. C; BRAGA, J.. M.;RESENDE, M.; RIBEIRO, A.C. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do Planalto Central. **R. Brás. Ci. Solo**, , v. 7, p. 221-226, 1983.

BASU, S. N., Effect of organic matter and initial pH value on phosphorus availability of submerged sol. **Tert. Tech. Sindri**, v. 14, p. 376-378, 1977.

BARROW, N. J. Effects of previous additions of phosphate adsorption by soils. **Soil. Sci**, v. 118, p. 82-89, 1974.

BARROW, N. J. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soils. **J. Soil. Sci**, London, v. 34, p. 733-750, 1983.

BARROW, N. J. On the reversibility of phosphate sorption by soils. **J. Soil. Sci**, London, v. 34, p. 751-758, 1983.

BARROW, N. Reactions with variable charge soils. **Netherlands: Martinus Nijhoff**, 1987. 191p.

BORGGGAARD, O. K. Dissolution of poorly crystalline iron oxides in soils by EDTA and oxalate. **Zeitschrift fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde**, v. 155, p. 431-436, 1992.

BOLETIM TÉCNICO DO INSTITUTO AGRONÔMICO. Campinas: Instituto Agrônômico, n. 106, 1986. 82p.

CAMARGO, F. A. O.; SANTOS, G. A.; GUERRA, J. G. M. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. (eds.) **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999. p. 27-40.

CARDOSO, E. J. B. N.; TSAI, S. M.; NEVES, M. C. P. **Microbiologia do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 1992. 360p.

CAMARGO, M.N., KLANT, E., KAUFFMAN, J.H. **Classificação de solos usada em levantamentos pedológicos no Brasil**. Campinas: SBCS, 1986. 24p.

CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Adsorção de fosfato em solos com caráter ácido avaliada por um modelo de complexação de superfície. **Rev. Brás. Ci. Solo**, v. 21, p. 353-360, 1997.

CHIANG, H. C. Iron oxides in reddish brown forest soils of Lien-Hua-Chi. **J. Chin. Agric. Chem. Soc.**, v. 31, p. 793-802, 1993.

DARKE, A. K.; WALBRIDGE, M. R.. Estimating non-crystalline and crystalline aluminum and iron by selective dissolution in a riparian forest soil. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 25, p. 2089-2101, 1994.

DIXON, J. B. Roles of clays in soils. **Applied Clay Science**, v. 55, n. 6, p. 489-503, 1991. EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de solos. Produção de Informações. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: EMBRAPA. 1999. 412p.

ESTADOS UNIDOS. **Soil taxonomy: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys**. Washington, 1975. 754p. (Handbook, 436).

ERNANI, P. R.; FIGUEIREDO, O. R.A .; BECEGATO, V.; ALMEIDA, J.A. Decréscimo da retenção de fósforo no solo pelo aumento do pH. Campinas. **Rev. Brás. Ci. Solo**, v. 20p. 159-162, 1996.

FONTES, M. P. F. Iron oxide-clay mineral association in Brazilian Oxisols: a magnetic separation study. **Clays Clay Miner.**, v. 40, p. 175-179, 1992.

FONTES, M. R.; WEED, S. B.; BOWEN, L. H. Association of microcrystalline goethite and acid in some oxisols from Brazil. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 56, p. 982-990, 1992.

FREESE, D. Comparison of different models for phosphate sorption as a function of the iron and aluminum oxides of soils. **J. Soil Sci.**, v. 43, p. 729-738, 1992.

GATIBONI, L. C. Quantificação do fósforo disponível por extrações sucessivas com diferentes extratores em Latossolo Vermelho Distroférrico. **R. Brás. Ci. Solo**, Viçosa, 2002

GAUR, A. C. Studies on the availability of phosphate in soil as influenced by humic acid. **Agrochimica**, v. 16, p. 62-65, 1969.

GERKE, J.; HERMANN, R. Adsorption of orthophosphate to humic-Fe-complexes and amorphous Fe-oxide. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, v. 155, p. 233-236, 1992.

GLINSKI, J. Changes of redox and pH conditions in a flooded soil amended with glucose and manganese oxide or iron under laboratory conditions. **Z. Pflanzenernähr. Bodenk.-De**, v. 159, p. 297-304, 1996.

GOLDEN, D. C.; DIXON, J. B.; KANEHIRO, Y. The manganese oxide mineral, lithiophorite, in an oxisol from Hawaii. **Austr. J. Soil Res**, v. 31, n. 1, p. 51-66, 1993.

GONÇALVES, J. L. M., FIRME, D. J.; NOVAIS, R. F.; RIBEIRO, A. C. Cinética de adsorção de fósforo em solos de cerrado. **R. Brás. Ci. Solo**, v. 9, p. 107-111, 1985.

GRAVE, E. Effect of crystallinity and Al substitution on the applied-field Mössbauer spectra of iron oxides and oxyhydroxides. **Z. Pflanzenernähr. Bodenk.-De**, v. 155, p. 467-72, 1992.

GUILHERME, L. R. G. **Calagem e inundação em solos de várzea cultivados com arroz: alterações de pH, nitrogênio, fósforo e enxofre.** 1990. 113 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)-Escola Superior de Agronomia de Lavras, 1990.

GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N.; SILVA, M. L. N.; RENÓ, N. B.; MACHADO, R. ^a F. Adsorção de fósforo em solos de várzea do estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Cidade, v. 24, p. 27-34, 2000

HAYNES, R. J. Effects of liming on phosphate availability in acid soils: a critical review. **Plant Soil, Dordrecht**, v. 68 n. 3, p. 289-308, 1982.

HERNÁNDEZ, J.; MEURER E. J. Disponibilidade de fósforo em seis solos do Uruguai afetada pela variação temporal das condições de oxirredução. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 24, p. 19-26, 2000.

<http://www.kiaula.com.br/tlog.htm>.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo**. São Paulo, v.1, 1981a. 94p. Escala 1:500.000.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Mapa geológico do Estado de São Paulo**. São Paulo, v.2, 1981b. 126p. Escala 1:500.000.

IVANOV, A. V.; BABANIN, V. F. Analytical methods for and evolution of theories on forms of iron in solis. **Euras. Soil Sci.**, v. 25, n. 12, p. 87-98, 1993.

KÄMPF, N. O ferro no solo. In: BARBOSA FILHO, M. P.(coord.) REUNIÃO SOBRE O FERRO EM SOLOS INUNDADOS, 1., 1988, Goiânia., EMBRAPA-CNPAF, 1988. p. 35-71.

KÄMPF, N.; DICK, D. P. Óxidos de ferro em Cambissolos bruno no Rio Grande do Sul e Sul de Minas Gerais. **Rev. Bras. Cienc. Solo**, v. 8, p. 183-188, 1984.

KENG, J. W. C.; UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ustisols. **Proc. Soil Crop Sci. Soc. Fla.**, , v. 33, p. 119-126, 1974.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1985.

KRAUSKOPF, K. B. **Introdução à geoquímica**. São Paulo: Polígono, 1972.

KRETZSCHMAR, R.; ROBARGE, W. P.; WEED, S. B. Flocculation of kaolinitic soil clays: effects of humic substances and iron oxides. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 57, p. 1277-1283, 1993.

KRISHNAMURTI, G. S. R.; HUANG, P. M. Formation of lepidocrocite from iron (II) solutions: stabilization by citrate. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 57, p. 861-867, 1993.

LEAL, J. r. ; VELOSO, A. C. S. Adsorção de fosfato em Latossolo sob vegetação de cerrado. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 8, p. 81-88, 1973

LEMOS, R.C. de, SANTOS, R.D. dos. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 4.ed. Viçosa: SBCS. 2002. 83p.

LIU, Z. Y.; SHI, W. M.; FAN, X. H. Types of crystalline iron and phosphate adsorption in variable charge soils. **Pedosphere**, v. 4, n. 1, p.35-46, 1994.

LOERPERT, R.; SUMNER, M. E. Methods of soil analysis. Part 3 chemical methods. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 88, p. 639-664, 1996.

LOPES, A. S.; COX, F. R. Relação de características físicas, químicas e mineralógicas com fixação de fósforo em solos sob cerrado. **Rev. Bras. Cienc. Solo**, v. 3, p.82-88. 1979.

LOVLEY, D. R. Microbial oxidation of organic matter coupled to the reduction of Fe(III) and Mn(IV) oxides. **Catena**, v. 21, n. X, p. 101-114, 1992. Suppl.

LU, Q. et al. Comparative study on characteristics of P fixation by Mn, Fe and Al. **Pedosphere**, v. 7, , p. 325-330, 1997.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola, nutrição de plantas e fertilidade do solo**. 3. ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 1981

- MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola adubos e adubação**. São Paulo, Ceres, 1976. 528p.
- MALAVOLTA, E.; KLIEMANN, H. J. **Desordens nutricionais no Cerrado**. Piracicaba: Potafos, 1985.
- MANDAL, L. N.; KHAN, S. K. Influence of soil moisture regimes on transformation of inorganic phosphorus in rice soils. **Soc. Soil Sci.**, v. 21, p. 31-37, 1975.
- McKEAN, J.; WARREN, G. P. Determination of phosphate desorption characteristics in soils using successive resin extractions. **Commun. Soil Sci Plant Anal**, New York, v. 27, p. 2397-2417, 1996.
- MENDES, A. C. T. **Geologia geral**. Paraguaçu Paulista: ESAPP, 1980.
- MENDONÇA, C. C. T. N. **Oxi-redução de minerais de ferro pela ação microbiana, com a adição de sacarose em condições de laboratório, no latossolo vermelho escuro, coletados de diversos tipos de culturas**. 1999. 77 f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade Estadual Paulista de Botucatu, Botucatu, 1999.
- MIRABELLA, A.; CARNICELLI, S. Iron oxide mineralogy in red and brown soils developed on calcareous rocks in central Italy. **Geoderma**, v. 55, p. 95-109, 1992.
- MORAES, J. W. V. Efeitos da inundação do solo. I. Influencia sobre o pH, o potencial de óxido-redução e a disponibilidade do fósforo no solo. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 8, p. 93-101, .1973.
- MOREIRA, A. et al. Influência da cobertura vegetal na capacidade de adsorção de fósforo em um Latossolo Vermelho Escuro Distrófico. **Rev. Ciênc. Agrár.**, Belém, v. 35, p. 63-71, 2001.

MUNÕZ, M. A.; BIGHAM, J. M. Mineralogy of Nipe Clay. **Journal of Agric.the Univ.P. R.**, v. 76, p. 107-117, 1992.

NAHAS, E. Ciclo do fósforo: Transformações microbianas. Jaboticabal, **FUNEP**, 1991.
67p.

NAKAI, M., YOSHINAGA, N. Noncrystalline clay constituents in soils of non-volcanic-ash origin. *Japan. e J. Soil Sci. Plant Nut.*, v. 62, p. 226-236, 1991.

NAKATANI, H. S.; PAVAN, M. A.; MIYASAWA, M. Manutenção de Fe(II) em amostras de solução sobrenadante de solo inundado, para a determinação espectrofotométrica com 1-10 fenantrolina. **Rev. Bras. Cienc. Solo**, v. 17, p. 47-51, 1993.

NEALSON, K. H., MYERS, C. R. Microbial reduction of manganese and iron: new approaches to carbon cycling. **Appl. Environm. Microbiol.**, v. 58, p. 439-433, 1992.

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

PACCOLA, A. A.. **Transformações e neogênese de minerais em um latossolo vermelho escuro por ação antrópica de cultivo e adição química**. 1997. 177 f. Dissertação (Livre Docência em Geologia Agrícola)-Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista de Botucatu, Botucatu, 1997.

OLIVEIRA, J.B. **Solos do Estado de São Paulo: descrição das classes registradas no mapa pedológico**. Campinas, Bol. Cient., n.45, IAC, 1999. 108p.

OLIVEIRA, J.B., CAMARGO, M.N., ROSSI, M., CALDERANO FILHO, B. **Mapa pedológico do Estado de São Paulo: legenda expandida**. Campinas: IAC; Rio de Janeiro: EMBRAPA-Solos, 1999. 64p. Escala 1:500.000.

PASQUAL, A. **Efeito de doses elevadas de fósforo na produção do milho (*Zea mays* L.) e nas principais formas de ocorrência deste elemento, em dois solos do Estado de São Paulo.** 1973. 73 f. Tese (Doutorado em Ciências Médicas e Biológicas)-Faculdade de Ciências Médicas e Biológicas da Universidade Estadual Paulista de Botucatu, Botucatu, 1973.

PAVAN, M. A.; MIYAZAWA, M. Química de solos inundados. Londrina, IAPAR, 1983. Separata de Treinamento em arroz irrigado e alternativas agrícolas em várzea. Londrina, IAPAR, 1983, p.5-20.

PARFITT, R. L. Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. **J. Soil. Sci.**, Oxford, v. 40, p. 359-369, 1989.

PARFITT, R. L.; ATKINSON, R. J.; SMART, R. C. Mechanism of phosphate fixation by iron oxides. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v. 39, p. 837-841, 1975

PONNAMPERUMA, F. N. The chemistry of submerged soils. **Adv. Agron.**, v. 24, p. 29-96, 1972.

RAIJ, B. **Fertilidade do solo e adubação.** Piracicaba; Ceres, 1991.

RAIJ, B. Fósforo do Solo. In: BÜLL, L.; ROSOLEM, C. A. **Interpretação de análise de solo e planta para fins de adubação.** Botucatu: FEPAF, 1989. p.75-96.

RHEINHEIMER, D. S. et al. Dessorção de fósforo avaliada por extrações sucessivas em amostras de solo provenientes dos sistemas de plantio direto e convencional. **Ci. Rural**, Santa Maria, v. 33, n. 6, p. 1053-1059, 2003.

RUSSELL, J. B. **Química geral.** 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994.

RYDEN, C. J.; McLAUGHLIN, J. R.; SYERS, J. K. Mechanism of phosphates sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. **J. soil. Sci, Oxford**, v. 28, p. 72-92, 1977.

SANCHEZ, P. A.; LOGAN, T. J. (eds). **Myths and science about the chemistry and fertility of soils in the tropics**. Madison: ASA/SSSA, 1992.

SANTOS, P. R. S.; BRAGA, J. M.; PONTE, A. M. Calagem e adubação. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 4, p. 17-19, 1978.

SCHOENEBERGER, P. J. et al. Color zonation associated with fractures in a felsic gneiss saprolite. **Soil Sci.e Soc.f Am. J.**, v. 56, n. 6, p. 1855-1859, 1992.

SCHWERTMANN, U. Iron oxides in some ferruginous soils of India. **Clay Res.**, v. 3, n. 1, p. 23-30, 1984.

SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. **Plant Soil**, v. 130, p. 1-25, 1991.

SCHWERTMANN, U.. Relations between iron oxides, soil color, and soil formation. Soil color: proceedings of a symposium, San Antonio, Texas, v.21-26 October 1990 [edited by Bingham, J.M.; Ciolkosz, E.J.]. 1993, 51-69. Madison, WI, USA; Soil Sci. Soc. of Am. J., 1993.

SCHWERTMANN, U.; KAMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. **Soil Sci.**, v. 139, p. 344-350, 1985.

SILVA, M. L. N.; CURI, N.; BLANCANEAUX, P.; LIMA, J. M.; CARVALHO, A. M. Rotação adubo verde-milho e adsorção de fósforo em latossolo vermelho-escuro. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 32, n. 6, p. 649-54, jun. 1997.

SKINNER, H. C. W.; FITZPATRICK, R. W. (editors). Biomineralization processes of iron and manganese: modern and ancient environments. **Catena**, v. 21, p. 1-433, 1992. Suppl,

TAKAHASHI, T.; DAHLGREN, R.; SUSTEREN, P. Clay mineralogy and chemistry of soils formed in volcanic materials in the xeric moisture regime of northern California. *Geoderma*, v. 59, n. 1-4, p. 131-150, 1993.

TORRENT, J. Interaction between phosphate and iron oxide. International Soil and Environment Conference, p.23-5,1995. *Advances in Geoecology*, v.30, p. 321-344, 1996.

UEHARA, G.; GUILMAN, G. P. **The mineralogy , chemistry , and physics of tropical soils with variable charge clays**. Boulder: Westview Press, 1981.

WILLETT, I. R. The effects of flooding for rice culture on soil chemical properties and subsequent maize growth. **Plant Soil**, v. 52, p. 373-383, 1979.