



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbccs.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo  
Brasil

ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V.

COR DE SOLO, FORMAS DO FÓSFORO E ADSORÇÃO DE FOSFATOS EM LATOSOLOS  
DESENVOLVIDOS DE BASALTO DO EXTREMO-SUL DO BRASIL

Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 27, núm. 6, noviembre-diciembre, 2003, pp. 985-1002  
Sociedade Brasileira de Ciência do Solo  
Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180214033003>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

## SEÇÃO II - QUÍMICA DO SOLO

### COR DE SOLO, FORMAS DO FÓSFORO E ADSORÇÃO DE FOSFATOS EM LATOSOLOS DESENVOLVIDOS DE BASALTO DO EXTREMO-SUL DO BRASIL<sup>(1)</sup>

J. A. ALMEIDA<sup>(2)</sup>, J. TORRENT<sup>(3)</sup> & V. BARRÓN<sup>(3)</sup>

#### RESUMO

**Latossolos Brunos e Vermelhos férricos desenvolvidos de basalto** representam parcela expressiva dos solos intensivamente cultivados do Sul do Brasil. Além dos perfis monomatizados típicos, brunos ou vermelhos, incluem-se, atualmente, nestas duas classes perfis polimatizados, que apresentam os horizontes superficiais brunados e os subsuperficiais mais avermelhados, anteriormente individualizados como Latossolo "Bruno/Roxo". Não há, ainda, no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, um consenso quanto aos componentes de cor mais apropriados para separação dos Latossolos Brunos e Vermelhos. Graças à sua textura muito argilosa e ao alto conteúdo de óxidos de ferro, tais solos apresentam elevada capacidade de adsorção de fosfatos, à qual se pressupõe seja diferenciada de acordo com as formas dos óxidos de ferro presentes em cada modalidade. Por outro lado, a matéria orgânica, ao interagir com os óxidos de ferro, pode igualmente mascarar o efeito individual desses óxidos na fixação. Desse modo, o presente trabalho objetivou: (a) testar a utilidade e a eficácia do uso de dados espectrais obtidos por refletância difusa como ferramenta para identificação dos óxidos de ferro goethita ( $FeOOH$ ) e hematita ( $Fe_2O_3$ ); (b) quantificar, por fracionamento químico, as diferentes formas ou compartimentos onde se encontra o fósforo nesses solos, e (c) avaliar o efeito dos diferentes tipos e proporções de hematita e goethita na adsorção de fósforo, bem como o efeito da matéria orgânica na redução dessa capacidade sortiva. Foram selecionados seis perfis de solo em Santa Catarina e Rio Grande do Sul, sendo dois Latossolos Brunos típicos, dois Latossolos Vermelhos férricos e dois Latossolos Brunos, provisoriamente denominados Latossolo Bruno/Vermelho férrico. Os perfis foram caracterizados do ponto de vista físico, químico e

<sup>(1)</sup> Parte do Trabalho de Pós-Doutorado desenvolvido pelo primeiro autor na Universidade de Córdoba, Espanha. Recebido para publicação em abril de 2002 e aprovado em agosto de 2003.

<sup>(2)</sup> Professor do Departamento de Solos, Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. Caixa Postal 281, CEP 88520-000 Lages (SC). Bolsista da CAPES. E-mail: a2jaa@cav.udesc.br

<sup>(3)</sup> Professor da Universidade de Córdoba, Espanha. E-mails: torrent@uco.es; vidal@uco.es

mineralógico, sendo as amostras de quatro horizontes de cada perfil selecionadas para análises mais detalhadas. As técnicas de refletância difusa utilizadas mostraram-se altamente promissoras para a identificação e quantificação dos óxidos de ferro presentes. O matiz 4 YR, em amostras naturais úmidas, correspondeu a valores aproximadamente iguais de hematita e de goethita nos solos, sendo esse valor proposto como limite de separação entre Latossolos Brunos e Vermelhos e entre Nitossolos Vermelhos e Háplicos. Para a maioria dos solos, as quantidades totais de fósforo foram superiores a 1.000 mg kg<sup>-1</sup>, indicando alta reserva potencial desse nutriente. No fracionamento químico seqüencial, evidenciou-se o predomínio das formas “occlusas” de fósforo (P<sub>dcb</sub>), seguida das formas orgânicas, P adsorvido a formas cristalinas dos óxidos de ferro e P ligado a compostos de ferro de baixa cristalinidade. O coeficiente A da equação de Freundlich modificada, que estima a quantidade de P necessária para manter 1 mg L<sup>-1</sup> P na solução após um dia de equilíbrio, foi menor nos Latossolos Vermelhos em relação aos Brunos. Em todos os solos, entretanto, o valor de A mostrou-se inversamente correlacionado com o conteúdo de matéria orgânica, indicando que, além do efeito individual dos óxidos de ferro na fixação, o aumento no conteúdo de matéria orgânica exerce papel extremamente importante na redução da sorção de fosfatos desses solos.

**Termos para indexação:** Latossolos, refletância difusa, adsorção de P, óxidos de ferro, fracionamento do fósforo, hematita, goethita.

**SUMMARY:** *SOIL COLOR, PHOSPHORUS POOLS AND PHOSPHATE ADSORPTION IN LATOSOLS DEVELOPED FROM BASALT IN THE SOUTH OF BRAZIL*

*Most of the intensely cultivated soils of South Brazil are Brown and Red Ferric Latosols developed from basalt. Typical profiles of these two classes have brown and red hues, respectively, but polychromatic profiles with brown hues in the surface horizons and reddish hues in the subsurface horizons (formerly denominated Brown/Reddish Latosols) also occur. Exact color parameters that separate Brown and Red Latosols are not yet defined in the Brazilian Soil Classification System. All these soils are clayey and have high iron oxide contents, which explains their high phosphorus (P) sorption capacity. It was hypothesized that this capacity depends on the hematite/(hematite + goethite) ratio. However, the organic matter can mask the effect of individual oxides on the P sorption capacity. The objectives of this work were: (a) to test the utility of spectral data obtained by diffuse reflectance for the identification and quantification of hematite ( $Fe_2O_3$ ) and goethite ( $FeOOH$ ); (b) to characterize, by chemical fractionation, the different pools of phosphorus in these soils; (c) to evaluate the effect of iron oxide types and hematite/goethite ratio on the P sorption capacity, as well the organic matter effect in the reduction of this sorption capacity. Six soil profiles were selected for study purposes in Santa Catarina and Rio Grande do Sul states: two Brown typic Latosols, two Red ferric Latosols, and two Brown Latosols with red subsurface hues, provisionally designated Brown/Red Ferric Latosols. These profiles were characterized physically, chemically, and mineralogically, and four horizons of each were selected for more detailed studies. Iron oxide identification and quantification were successfully performed using diffuse reflectance spectroscopy. Hue 4 YR, in natural moist samples, corresponds to similar quantities of hematite and goethite in the soils, and this hue was proposed as a separation limit between the Brown and the Red Latosols and between the Red and the Haplic Nitosols. The total phosphorus content was higher than 1,000 mg kg<sup>-1</sup> for most soil samples. Occluded P was the dominant P form, followed by organic P, P adsorbed to iron oxide surfaces and P associated with poorly ordered iron compounds. The value for the A constant of a modified Freundlich equation was higher in the brown than in the red soils. The A value, however, was inversely correlated with the organic matter content of the soil. Thus, organic matter plays an important role in the reduction of the P adsorption capacity of the studied Latosols.*

**Index terms:** *Latosols, diffuse reflectance spectroscopy, iron oxides, P fractionation, hematite, goethite.*

## INTRODUÇÃO

Os Latossolos derivados de basalto ocupam áreas expressivas nos estados de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul (Brasil, 1986; Santa Catarina, 1986), ocorrendo em relevo suave ondulado ou ondulado. Predomina, nesses solos, a agricultura mecanizada, notadamente com cultivos de soja, milho, trigo e aveia, em médias e pequenas propriedades rurais. Nas regiões mais frias e úmidas, com altitudes entre 900 e 1.200 m, predominam os Latossolos Brunos, sob vegetação de campo com matas de araucária. Os Latossolos Vermelhos férricos dominam nas regiões de clima úmido e mais quente do oeste catarinense e do noroeste do Rio Grande do Sul, em cotas altimétricas mais baixas (400 a 700 m) sob vegetação original de floresta subtropical (Brasil, 1973; 1986). Em altitudes intermediárias (700 a 900 m), ocorrem Latossolos Brunos com cores avermelhadas em profundidade, provisoriamente identificados como Latossolos Brunos intermediários para Latossolo Roxo (LB/R) no levantamento exploratório de solos realizado pelo extinto Projeto Radambrasil (Brasil, 1986), os quais ocupam área geográfica maior.

Segundo o sistema de classificação de solos em vigor (EMBRAPA, 1999), os Latossolos "Bruno/Roxos" são agora enquadrados na classe dos Latossolos Brunos, mas tratando-se de um sistema aberto e em evolução, poderá ainda incorporar mudanças. Neste sentido, justificam-se estudos que, com base científica, contribuam para decidir sobre a conveniência de separar tais solos como classe individualizada, bem como aqueles relacionados com uma melhor definição dos limites de cor entre os latossolos brasileiros.

A determinação da relação  $Hm/(Hm + Gt)$  poderia ser um critério útil para sua diferenciação, porém depende de procedimentos demorados e tediosos de concentração dos óxidos de ferro na fração argila e sua posterior análise por difratometria de raios X (DRX), o que nem sempre é viável técnica e economicamente. O emprego de técnicas de refletância difusa na determinação dos espectros de cor tem-se mostrado útil não só para uma caracterização qualitativa e mais precisa da cor dos solos, mas também para a quantificação da relação  $Hm/(Hm + Gt)$  em solos (Barrón & Torrent, 1986). Em trabalho recente, Fernandes (2000) demonstrou o potencial e a importância dessas técnicas em Latossolos do Sudeste brasileiro. Maiores esforços, entretanto, ainda se fazem necessários no sentido de testar sua eficácia e viabilidade de uso em outras regiões e tipos de solo.

Por seu caráter ácido, textura muito argilosa e, principalmente, pelo seu alto teor de óxidos de ferro (geralmente superior a 18 dag kg<sup>-1</sup> de  $Fe_2O_3$ ), os latossolos desenvolvidos de basalto do Sul do Brasil apresentam elevada capacidade de fixação de fósforo

e baixo conteúdo de P disponível, sendo, por esse motivo, recomendadas doses altas de adubos fosfatados nesses solos (CFS RS/SC, 1995). O conteúdo total de  $P_2O_5$  extraído por ataque sulfúrico nesses solos é geralmente superior a 2 g kg<sup>-1</sup> (Brasil, 1973; 1986), valor que pode ser considerado alto, levando em conta tratar-se de solos muito intemperizados, indicando alta reserva potencial desse nutriente. No entanto, com exceção do trabalho de Machado et al. (1993), e recentemente o de Rheinheimer (2000) para alguns solos do Planalto do Rio Grande do Sul, pouco se conhece ainda sobre as diferentes frações do fósforo nesses Latossolos, e menos ainda sobre qual papel desempenham na manutenção do equilíbrio com o P lúbil (Rheinheimer et al., 1999).

Um dos argumentos utilizados para justificar a criação provisória da classe dos LB/R foi de que sua capacidade de adsorção de fósforo devia ser diferenciada dos Latossolos essencialmente goethíticos (brunos) ou hematíticos (vermelhos), já que, apesar da cor bruno-avermelhada nos primeiros, geralmente predomina a goethita sobre a hematita, notadamente nos horizontes mais superficiais, cujos matizes são mais brunados. Apesar disso, Bognola (1995) não constatou diferenças expressivas em termos de capacidade máxima de adsorção de fosfatos (CAD) entre Latossolos Brunos, Vermelhos e os "Bruno/Roxos" (LB/R) de Santa Catarina, provavelmente pelo fato de ter comparado apenas os horizontes Bw2 desses solos, cujos matizes são mais vermelhos, mesmo no Latossolo Bruno.

Do ponto de vista taxonômico, o critério mais importante para a diferenciação dos latossolos é a cor dominante no horizonte B (EMBRAPA, 1999), mas, sob uma óptica mais agronômica, a coloração dos horizontes superficiais pode ser determinante para explicar eventuais diferenças na capacidade adsorptiva de fosfatos, já que esses horizontes apresentam teores mais altos de matéria orgânica e podem apresentar variações no conteúdo de goethita e hematita. Portanto, considerando apenas Latossolos desenvolvidos de basalto, com conteúdos similares de argila e de óxidos de ferro, nos Latossolos Vermelhos e Brunos (hematíticos e goethíticos, respectivamente), a variação na capacidade adsorptiva de P deve ser mais influenciada pelo grau de interação desses óxidos com o húmus. Já, nos Latossolos "Bruno/Roxos", também as diferenças no conteúdo de goethita e hematita devem influenciar a variação da capacidade adsorptiva dos solos em relação ao fósforo.

Diversos autores têm demonstrado que a fixação de fósforo em solos essencialmente goethíticos (brunos ou amarelos) é maior do que em solos hematíticos com características similares (Bigham et al., 1978; Jones, 1981; Curi & Franzmeier, 1984). Torrent et al. (1992; 1994), entretanto, encontraram

valores médios de sorção de P para goethitas naturais similares aos de hematitas naturais (em torno de  $2,6 \mu\text{mol m}^{-2}\text{P}$ ), mas a variabilidade entre as amostras de hematita foi muito maior (0,8 a  $4,1 \mu\text{mol m}^{-2}\text{P}$ ). Tais variações podem ser resultantes de diferenças nas características estruturais dos óxidos de ferro, relacionadas com as dimensões dos cristais, faces do cristal e presença de "domínios" na estrutura interna dos mesmos, que podem favorecer maior ou menor adsorção (Torrent, 1997). A aparente contradição de os solos goethíticos fixarem geralmente mais fósforo do que os hematíticos é explicada por Torrent et al. (1994), considerando ser a área superficial específica do último óxido mais baixa, decorrente de maior dimensão dos cristais, favorecendo a menor fixação.

Nos Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil, a maior parte do fósforo supostamente se encontra ocluída ou fortemente adsorvida nos compostos de ferro, tornando-se, assim, pouco disponível para as plantas. Levanta-se a hipótese de que, nos Latossolos Brunos, onde a forma predominante de óxidos de ferro é a goethita, o potencial de fixação de fósforo seja maior, enquanto, nos Latossolos Vermelhos, onde domina a hematita, a fixação de fósforo seja menor, resultante de sua menor ASE. Acredita-se, portanto, que Latossolos "Bruno/Avermelhados", pelas variadas proporções de hematita e goethita, tenham comportamento intermediário.

Apesar do alto poder de fixação de fósforo pelos óxidos de ferro, na medida em que estes interagem com compostos orgânicos, isto pode resultar em redução expressiva dos sítios de fixação dos óxidos para aquele elemento (Schwertmann et al., 1986). Portanto, os horizontes superficiais do solo, pelo fato de apresentarem teores mais altos de matéria orgânica, tenderiam a fixar menor quantidade de fósforo do que os horizontes subsuperficiais, permitindo um aproveitamento maior do fósforo oriundo das adubações fosfatadas (Schwertmann & Taylor, 1989). O efeito positivo da matéria orgânica na redução da capacidade adsorptiva de P em Latossolos brasileiros foi recentemente demonstrado por Afif et al. (1995), embora Mesquita Filho & Torrent (1993) tenham concluído ser esse efeito temporário. Espera-se que os maiores níveis de matéria orgânica nos horizontes superficiais de cada um desses solos promovam a redução da capacidade de fixação de fósforo em relação aos horizontes subsuperficiais. Avaliar a magnitude dessa fixação, em cada caso, bem como o efeito da matéria orgânica na sua redução constitui conhecimento básico e pode gerar informação útil para o melhor manejo da adubação fosfatada nesses solos.

O presente trabalho objetiva, desse modo: (a) testar a utilidade e a eficácia do uso de dados espectrais obtidos por refletância difusa como ferramenta para identificação e quantificação dos

óxidos de ferro goethita e hematita; (b) caracterizar, por fracionamento químico, as diferentes formas ou compartimentos onde se encontra o fósforo nesses solos, e (c) avaliar o efeito das diferentes formas e proporções de óxidos de ferro na fixação de fósforo, bem como o efeito da matéria orgânica na redução dessa capacidade de fixação.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Solos utilizados

Seis perfis de Latossolos, representativos das principais classes e modalidades de Latossolos desenvolvidos de basalto do sul do Brasil, foram selecionados para este estudo. Procurou-se escolher perfis com maior similaridade possível no conteúdo de argila, teores de ferro total e mineralogia, mas com distinta relação hematita/(hematita + goethita). Três foram descritos e coletados no estado de Santa Catarina (SC) e três no estado do Rio Grande do Sul (RS), conforme indicado no quadro 1. Segundo o Sistema Brasileiro de Classificação, os perfis coletados em Curitibanos (SC) e Vacaria (RS) correspondem a Latossolos Brunos (LB) e os coletados em Faxinal dos Guedes (SC) e Ibirubá (RS) a Latossolos Vermelhos férreos (LVf). Os perfis de Campos Novos (SC) e de Lagoa Vermelha (RS), também são atualmente enquadrados na classe dos Latossolos Brunos, mas em virtude de sua coloração predominantemente vermelha em profundidade, e sua classificação anterior como Latossolos Bruno/Roxos (Brasil, 1986), receberam, no presente trabalho, a simbologia LB/Vf, para distingui-los dos Latossolos Brunos típicos.

### Caracterização física, química e mineralógica

Os teores de argila total foram determinados segundo o método da pipeta; os teores de areia, por peneiramento mecânico, e o silte, por diferença. O pH foi determinado potenciométricamente, numa relação solo:solução de 1:1 nos solos de Santa Catarina e de 1:2,5 nos do Rio Grande do Sul. O carbono orgânico (C) foi determinado por titulometria, após combustão úmida com  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  e o teor de matéria orgânica estimada pela equação:  $M0 = C \times 1,724$ . Cálcio, magnésio e alumínio trocáveis foram extraídos com solução de  $\text{KCl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , sendo os dois primeiros quantificados por espectrofotometria de emissão em plasma e o último, por titulometria de neutralização. Sódio e potássio trocáveis foram extraídos com acetato de amônio 1 mol  $\text{L}^{-1}$  e quantificados por fotometria de chama. Os teores de H + Al foram extraídos com solução de acetato de cálcio 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  tamponada a pH 7,0 e determinados por titulometria de neutralização (EMBRAPA, 1997). Com base nesses valores, foram calculados os valores da soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions (CTC) e saturação por bases (V).

**Quadro 1. Caracterização geral dos perfis de solo estudados**

Perfil	Localização/ altitude	Horizonte/ profundidade	Cor Munsell (Úmida)	Fe H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	F <sub>ed</sub>	F <sub>eo</sub> /F <sub>ed</sub>	Argila	MO	pH-H <sub>2</sub> O (1:1)-SC (1:2,5)-RS	Soma de bases (SB)	Al	CTC pH 7	V
		cm		— g kg <sup>-1</sup> —		— g kg <sup>-1</sup> —		— cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> —					%
LVf-SC	Faxinal dos Guedes (SC) (839 m)	A1(-14) <sup>(1)</sup>	5,0YR 3/3	131	98	0,04	560	69,1	5,4	13,98	0,10	25,68	54
		A2 (-45)	5,0YR 3/3	127	109	0,03	610	61,5	4,8	4,37	2,32	24,69	17
		AB (-70) <sup>(1)</sup>	3,5YR 3/4	126	118	0,03	680	36,0	4,6	2,30	2,36	18,66	12
		BA (-97)	2,5YR 3/4	128	120	0,03	720	24,7	4,6	2,16	1,69	15,05	14
		Bw1 (-120) <sup>(1)</sup>	2,5YR 3/5	119	111	0,03	750	19,5	4,7	1,30	1,40	12,10	11
		Bw2 (-172)	2,5YR 3/6	128	114	0,03	770	12,6	4,7	0,79	0,29	7,08	11
		Bw3 (220+) <sup>(1)</sup>	2,5YR 3/4	134	126	0,05	750	2,9	4,7	0,90	0,12	5,02	18
LB/Vf-SC	Campos Novos (SC) (948 m)	A1 (-18) <sup>(1)</sup>	5,0YR 3/3	134	120	0,03	640	51,7	4,6	2,42	3,43	20,45	12
		A2 (-45)	5,0YR 3/3	133			830	38,4	4,5	1,24	3,91	19,75	6
		AB (-77) <sup>(1)</sup>	5,0YR 3/4	135	139	0,02	850	24,3	4,6	0,69	3,72	17,41	4
		BA (-96)	4,0YR 3/4	136	138	0,01	880	21,6	4,7	0,57	3,33	14,70	4
		Bw1 (-140) <sup>(1)</sup>	3,5YR 3/4	119	141	0,02	830	12,1	5,0	0,38	1,74	7,92	5
		Bw2 (-220)	3,0YR 3/6	126	149	0,02	810	7,2	5,1	0,32	0,99	7,11	5
		Bw3 (350) <sup>(1)</sup>	2,5YR 3/6	139	156	0,02	810	5,7	5,1	0,32	0,99	7,31	4
LB-SC	Curitibanos (SC) (1.006 m)	A1 (-14) <sup>(1)</sup>	10YR 3/3	145	104	0,02	720	53,8	4,5	1,66	2,90	18,56	9
		A2 (-43)	10YR 3/3				770	34,1	4,6	0,52	4,52	16,34	3
		AB (-74) <sup>(1)</sup>	10YR 3/4	157	114	0,01	860	23,6	4,6	0,32	2,75	12,27	3
		BA (-98)	7,5YR 4/4	151	108	0,01	830	19,3	4,7	0,39	2,75	12,54	3
		Bw1 (-140) <sup>(1)</sup>	7,5YR 4/4	143	107	0,01	850	11,4	5,0	0,28	2,78	10,46	3
		Bw2 (-215)	5,0YR 4/4	145	105	0,01	780	5,9	5,2	0,32	1,22	5,94	5
		Bw3 (-275+) <sup>(1)</sup>	5,0YR 4/4	141	116	0,01	830	9,7	5,1	0,29	1,74	7,43	4
LVf-RS	Ibirubá (RS) (450 m)	A1 (-26) <sup>(1)</sup>	10R 3/2	130	94	0,02	570	32,8	4,9	7,20	0,40	14,50	50
		A2 (-54)	10R 3/2	143	-	-	580	22,8	4,4	2,50	2,10	11,40	22
		AB (-71)	10R 3/3	139	-	-	640	16,4	4,8	3,70	1,10	10,30	36
		BA (-100) <sup>(1)</sup>	10R 3/4	120	98	0,02	780	14,3	5,1	4,90	0,50	10,30	48
		Bw1 (-138) <sup>(1)</sup>	10R 3/4	118	84	0,02	780	11,9	5,1	4,10	0,60	9,60	43
		Bw2 (-188)	10R 3/4	125	-	-	780	7,9	5,1	3,10	0,50	7,80	40
		Bw3 (-290+) <sup>(1)</sup>	10R 3/4	137	104	0,02	780	5,9	5,3	1,90	0,50	6,10	31
LB/Vf-RS	Lagoa Vermelha (RS) (900 m)	Ap (-30) <sup>(1)</sup>	5,0YR 3/3	125	107	0,02	660	53,4	4,5	3,60	3,20	19,50	18
		A2 (-54)	5,0YR 3/3	130	116	0,02	690	40,7	4,5	1,20	4,10	15,40	8
		AB (-73) <sup>(1)</sup>	5,0YR 3/3,5	130	115	0,01	770	30,2	4,7	0,70	3,90	12,30	6
		BA (-95) <sup>(1)</sup>	4,0YR 3,5/4	133	116	0,01	810	19,5	4,9	0,50	3,10	9,70	5
		Bw1 (-150)	3,5YR 3,5/4	137	122	0,02	810	7,2	5,1	0,30	1,20	5,80	5
		Bw2 (-195) <sup>(1)</sup>	2,5YR 3,5/4	139	121	0,02	810	4,3	5,0	0,40	1,40	6,40	6
		Bw3 (220+)	2,5YR 4/4	136	119	0,02	810	3,6	5,0	0,30	1,80	6,10	5
LB-RS	Vacaria (RS) (1.000 m)	A1 (-26) <sup>(1)</sup>	8,5YR 3/3	123	104	0,06	670	41,4	4,5	5,30	2,00	16,90	31
		A2 (-44)	8,5YR 3/3,5	123	109	0,06	710	41,7	4,4	2,10	3,60	17,20	12
		AB (-65)	8,5YR 4/3	124	107	0,04	790	32,5	4,5	1,20	4,30	14,20	8
		BA (-80) <sup>(1)</sup>	7,5YR 4/4	126	106	0,05	810	24,8	4,7	0,90	3,80	12,30	7
		Bw1 (-100)	7,5YR 4/3	132	105	0,05	810	18,4	4,8	0,80	3,20	10,20	8
		Bw2 (-130) <sup>(1)</sup>	6,0YR 4/4	132	108	0,06	810	12,2	5,1	0,60	1,90	7,20	8
		Bw3 (-177)	5,0YR 4/6	135	111	0,10	810	7,4	5,3	0,40	1,10	6,20	6
		Bw4 (220+) <sup>(1)</sup>	7,5YR 4/6	134	107	0,06	810	5,9	5,3	0,30	0,90	5,80	5

<sup>(1)</sup> Horizontes selecionados para análises posteriores neste trabalho.

O ferro e o fósforo total foram extraídos pelo ataque sulfúrico (EMBRAPA, 1997). Os teores de ferro “livre”, associados às formas cristalinas dos óxidos de ferro, foram extraídos com solução de ditionito, citrato e bicarbonato de sódio (Mehra & Jackson, 1960), utilizando-se três extrações sucessivas. As formas de baixa cristalinidade deste elemento foram extraídas com solução de oxalato de amônio, segundo Schwertmann (1964). Em todos os casos, a quantificação foi feita por espectrofotometria de emissão em plasma.

Após separação da fração argila dos solos, foram confeccionadas lâminas de argila orientada para os principais horizontes de cada perfil, que foram analisadas por difratometria de raios X (DRX), após saturação por potássio à temperatura ambiente, depois de aquecidas a 110, 350 e 550 °C, e saturação por magnésio, seguida da impregnação com vapor de etilenoglicol.

Amostras da fração argila foram também tratadas com NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> para concentração dos

óxidos de ferro (Kampf & Schwertmann, 1982), sendo posteriormente analisadas por DRX na forma de pó. Todas as análises foram realizadas em um equipamento PHILIPS, dotado de goniômetro vertical e monocromador de grafite, usando radiação  $K\alpha$  e tubo de cobre como fonte de radiação. A identificação dos minerais foi feita de acordo com os critérios de Brown & Brindley (1980) e Whittig & Allardice (1986).

A estimativa das quantidades de hematita (Hm) e de goethita (Gt) foi feita por meio do cálculo da área dos reflexos da goethita, no plano 110 ( $Gt_{110}$ ), e da hematita, no plano 012 ( $Hm_{012}$ ), multiplicando-se a área do reflexo da  $Gt_{110}$  por 0,3, considerando que o reflexo da  $Hm_{012}$  é de 30 e o da  $Gt_{110}$  de 100 % de intensidade. Esta estimativa foi expressa pela relação  $Hm/(Hm + Gt)$ . O grau de substituição de ferro por alumínio na goethita foi estimado pela posição dos reflexos 110 e 111, segundo a regressão proposta por Schulze (1984).

A área superficial específica foi determinada pelo método BET, usando gás  $N_2$  como adsorvente, em equipamento Micromeritics modelo ASAP 2010.

Objetivando detectar eventual presença de fósforo incorporado à estrutura dos óxidos de ferro, os concentrados desses óxidos foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), num equipamento Perkin Elmer modelo 2000, usando pastilhas de KBr preparadas pela mistura de 1 mg de amostra com 200 mg do produto. O intervalo de leitura foi de 370 a 4.000  $cm^{-1}$ , com resolução de 4  $cm^{-1}$  e uma média de 64 varreduras.

#### Análises do espectro de refletância difusa na avaliação da cor

Análises de refletância difusa foram realizadas nos quatro horizontes selecionados de cada perfil, usando um espectrofotômetro de duplo feixe Varian, modelo Cary 1E, dotado de esfera de refletância difusa com 6,0 cm de diâmetro. Para tanto, amostras de terra fina seca ao ar (TFSA) foram previamente trituradas em almofariz de ágata e prensadas em um porta-amostra retangular de 8 x 17 x 3 mm. Um máximo de refletância (100 % T) foi obtido com  $BaSO_4$  padrão Merck, e um mínimo de refletância (0 % T) pela introdução de uma tarja negra na entrada do feixe de luz. O intervalo das leituras foi de 350 a 900 nm, com velocidade de 30 nm por minuto e leituras a cada 0,5 nm.

Utilizando um programa em "Basic" desenvolvido no Departamento de Edafologia da Universidade de Córdoba, a partir dos valores de refletância difusa, foram calculadas as coordenadas x, y, e Y do sistema CIE (1978). Ainda, com base nas variáveis do sistema CIE, e graças à existência dos gráficos de correlação de Nickerson (Wyszecki & Stiles, 1982), foram deduzidas as notações do sistema Munsell (Matiz = M, Valor = V e Croma = C). O índice

vermelho foi calculado com base nos componentes do sistema Munsell, segundo a fórmula descrita em Barrón & Torrent (1986):

$$IV_{Munsell} = (10-M)^3 \cdot C \cdot 10^3 / V^6 \quad (1)$$

Com base na teoria de Kubelka & Munk (1931), referente ao meio turvo, calculou-se a segunda derivada do espectro de refletância difusa, obtendo-se, assim, distintos máximos e mínimos e a amplitude desses para as posições da goethita e da hematita nos solos estudados. Detalhes sobre as técnicas de refletância difusa e suas aplicações estão descritos em Barrón et al. (2000).

#### Fracionamento químico do fósforo

O fracionamento químico do fósforo foi feito em amostras selecionadas de quatro horizontes de cada perfil, as quais estão indicadas no quadro 1.

O fracionamento seqüencial das formas inorgânicas de fósforo seguiu, em linhas gerais, as recomendações de Olsen & Sommers (1982), adotando-se algumas das modificações sugeridas por Ruiz et al. (1997), cuja síntese é descrita no quadro 2. Todas as extrações foram feitas num ambiente isotérmico a 25 °C, onde 1,00 g de TFSA, moída em almofariz de ágata, foi suspensa com 40 mL de cada solução extratora em frascos de polietileno de 60  $cm^3$  e agitadas horizontalmente a 160 rpm por 16 h, exceto para o HCl, cujo tempo de agitação foi de uma hora.

Após cada extração, as suspensões foram centrifugadas a uma aceleração de aproximadamente 3.000 rpm, uma alíquota de 10 mL foi reservada para análises do fósforo e, ou, fósforo e ferro e o restante do sobrenadante descartado. Os teores de fósforo foram quantificados por colorimetria, segundo o método de Murphy & Riley (1962). A interferência do citrato foi eliminada pela manutenção dos extratos num sistema de fluxo de ar por 2 h e pelo aumento do volume de molibdato de amônio e do reagente misto. Os teores de ferro foram determinados colorimetricamente a 508 nm, usando o método da ortofenantrolina descrito por Olson & Ellis (1982).

Para a determinação do fósforo associado aos compostos orgânicos ( $P_o$ ), utilizou-se o procedimento de ignição, conforme descrito em Olsen & Sommers (1982), onde o P orgânico corresponde à diferença entre os valores de P obtidos nas amostras calcinadas e não calcinadas. Todas essas análises foram realizadas com duas repetições.

#### Adsorção de fosfatos

O experimento com fosfato teve por objetivo avaliar a fase lenta de adsorção de P, sendo utilizadas as mesmas amostras do fracionamento químico. Com base em testes preliminares de avaliação da

**Quadro 2. Procedimento seqüencial utilizado no fracionamento das formas inorgânicas de fósforo**

<b>Extrator, tempo de agitação</b>	<b>Simbologia utilizada</b>	<b>Forma de P provavelmente extraída</b>
NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> + NaCl 1 mol L <sup>-1</sup> , 16 h	NaOH	P adsorvido à superfície de óxidos e hidróxidos de Fe e Al, P adsorvido a compostos orgânicos e P ligado a fosfatos de Fe e de Al
Citrato de sódio 0,27 mol L <sup>-1</sup> + NaHCO <sub>3</sub> 0,11 mol L <sup>-1</sup> , 16 h	cb	Fósforo readsorvido na etapa anterior; P-lábil ligado a fosfatos de cálcio
Citrato Na 0,2 mol L <sup>-1</sup> + Ácido ascórbico 0,05 mol L <sup>-1</sup> , pH 6, 16 h	ca	Fósforo ocluído em compostos de ferro de baixa cristalinidade
Citrato de sódio 0,27 mol L <sup>-1</sup> + NaHCO <sub>3</sub> 0,11 mol L <sup>-1</sup> + 0,8 g de ditionito de sódio, 16 h a temperatura ambiente, 2 extrações	dcb1 e dcb2	Várias formas de P oclusas, principalmente em óxidos de ferro
HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , 1h	HCl	P associado a apatitas litogênicas

capacidade de adsorção de P para cada solo, definiram-se as seguintes doses de fósforo a serem utilizadas em cada horizonte: A = 75, 150, 300, 600 e 1.200, AB = 100, 200, 400, 800 e 1.600, BA ou Bw1 = 125, 250, 500, 1.000 e 2.000, Bw2, Bw3 ou Bw4 = 150, 300, 600, 1.200 e 2.400 mg kg<sup>-1</sup> P. Amostras de 1,00 g de TFSA, moídas em almofariz de ágata, foram acondicionadas em frascos de polietileno de 60 cm<sup>3</sup>, nos quais se adicionaram volumes de solução-padrão de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (100 ou 200 mg L<sup>-1</sup> P) correspondentes às doses anteriormente indicadas, juntamente com uma alíquota de solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>, suficiente para garantir uma concentração de 0,002 mol L<sup>-1</sup> em CaCl<sub>2</sub> num volume final de 20 mL.

Após a adição do P, todas as amostras foram agitadas por 12 h em agitador horizontal tipo vaivém a 160 rpm e mantidas numa sala isotérmica a 25 °C durante o experimento. Neste período, as amostras foram agitadas diariamente por 30 min. As leituras do fósforo foram feitas aos 2, 4, 8, 16 e 32 dias após o início da primeira agitação. As amostras foram centrifugadas a aproximadamente 3.000 rpm durante 15 min a cada período. Dependendo do solo e do tratamento utilizado, as alíquotas retiradas variaram de 0,1 a 3 mL. O volume de extrato retirado a cada período foi reposto com um mesmo volume de solução de CaCl<sub>2</sub> 0,002 mol L<sup>-1</sup>, para garantir sempre a mesma relação solo:solução (1:20).

A determinação do fósforo foi feita por colorimetria, segundo o método de Murphy & Riley (1962). Com base nesses resultados, foram construídas isotermas de adsorção, segundo o modelo de Freundlich, modificadas pela inclusão do tempo como variável adicional (Barrow & Shaw, 1975).

Objetivando detectar quais as variáveis que poderiam afetar os processos de adsorção de P, bem

como a existência de possíveis interações entre as variáveis, efetuaram-se testes de correlação de Pearson, aplicando-se, em seguida, análise de regressão múltipla por meio do procedimento de "stepwise" para a variável dependente A<sub>Freundlich</sub>. Foram incluídas no modelo apenas as variáveis que apresentaram significância menor do que 0,15, usando-se o software SAS (1990).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Propriedades físicas e químicas

Todos os perfis são muito profundos e com pequeno incremento no conteúdo de argila em profundidade (Quadro 1). Tais feições, associadas à baixa CTC da fração argila e à ausência de minerais facilmente intemperizáveis nas frações mais grosseiras, são típicas dos Latossolos. O conteúdo de ferro, obtido após ataque sulfúrico (Fe<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>), variou de 118 a 157 g kg<sup>-1</sup>, concordando com os valores normalmente encontrados em solos desenvolvidos de basalto do Sul do Brasil (Brasil, 1973; 1986). A relação entre os teores de ferro extraídos com oxalato (Fe<sub>0</sub>) e com ditionito-citrato-bicarbonato (Fe<sub>d</sub>) foi, na maioria dos casos, inferior a 0,05, indicando predomínio de formas cristalinas dos óxidos de ferro (goethita e, ou, hematita).

O conteúdo de matéria orgânica é muito alto no horizonte superficial da maioria dos solos, decrescendo com a profundidade, conforme esperado. Os menores teores foram constatados no perfil LVf-RS, localizado em condição climática mais quente (Brasil, 1973), em cota altimétrica inferior à dos demais perfis.

A reação do solo é ácida em todos os horizontes, com pH mais alto no horizonte superficial do perfil

LVf-SC, por ter esse solo sofrido calagem. Exceção feita ao horizonte superficial desse perfil e do LVf-RS, os quais apresentam maior soma de bases (SB), nos demais perfis e horizontes, os solos apresentam baixa soma e saturação por bases (V), o que constitui feição comum da maioria dos Latossolos do Sul do Brasil.

#### Mineralogia da fração argila

A composição mineralógica mostrou-se uniforme em todos os perfis estudados (Quadro 3). Na fração

argila, predomina a caulinita, seguida de argilominerais do tipo 2:1 com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas (2:1HE), goethita e, ou, hematita. Em proporções menores, ocorrem gibbsita e quartzo. Há, entretanto, variações no conteúdo de 2:1HE entre os perfis, conforme indicado pela relação entre áreas dos reflexos a 1,4 nm e a soma de áreas dos reflexos de 1,4 a 0,72 nm (Quadro 3). A pequena expressão dos reflexos de gibbsita indica pequenas quantidades desse óxido na maioria dos solos, ocorrendo reflexos mais nítidos apenas nos perfis LVf-SC e LB/Vf-SC.

**Quadro 3. Principais minerais da fração argila identificados por difratometria de raios X, razão entre a área dos reflexos dos argilominerais de 1,4 nm e soma das áreas dos reflexos dos argilominerais de 0,72 + 1,4 nm, área superficial específica, grau de substituição de ferro por alumínio na goethita (SI Al - Gt) e razão hematita/(hematita + goethita) para alguns horizontes dos perfis estudados**

Solo/horizonte	Mineral <sup>(1)</sup>	$A_{1,4}/(A_{1,4} + A_{0,72})$	Área superficial específica <sup>(2)</sup>	SI Al - Gt	$Hm/(Hm + Gt)$
			$m^2 g^{-1}$	Al/(Fe + Al) cmol mol <sup>-1</sup>	
LVf-SC-A1	Ca, 2:1HE, Gb, Hm, Gt, Qt	0,21	45	24	0,60
A2		-		24	0,60
AB		-	64	24	0,61
BA	Ca, 2:1HE, Gb, Hm, Gt, Qt	0,19		23	0,62
Bw1		-	68	24	0,67
Bw2	Ca, 2:1HE, Gb, Hm, Gt, Qt	0,18		22	0,74
Bw3		-	63	15	0,72
LB/Vf-SC-A1	Ca, 2:1HE, Gb, Gt, Hm, Qt	0,16	56	21	0,34
AB		-	71	21	0,37
BA	Ca, 2:1HE, Gb, Gt, Hm, Qt	0,14		22	0,39
Bw1		-	82	19	0,48
Bw2	Ca, 2:1HE, Gb, Hm, Gt, Qt	0,12		17	0,62
Bw3		-	79	12	0,57
LB-SC-A1	Ca, 2:1HE, Gb, Gt, Hm, Qt	0,08	54	25	0,13
AB		-	65	25	0,06
BA	Ca, 2:1HE, Gb, Gt, Hm, Qt	0,09		23	0,18
Bw1		-	73	21	-
Bw2	Ca, 2:1HE, Gb, Gt, Hm, Qt	0,06		20	0,20
Bw3		-	71	21	
LVf-RS-A1	Ca, 2:1HE, Gb, Hm, Gt, Qt	0,14	38	nd	0,88
BA	Ca, 2:1HE, Gb, Hm, Gt, Qt	0,10	59	nd	0,91
Bw1		-	64	nd	0,91
Bw3	Ca, 2:1HE, Gb, Hm, Gt, Qt	0,09	58	nd	0,91
LB/Vf-RS-A1	Ca, 2:1HE, Gb, Gt, Hm, Qt	0,12	47	21	0,37
AB		-	68	18	0,37
BA	Ca, 2:1HE, Gb, Gt, Hm, Qt	0,10	70	19	0,35
Bw1		-		15	0,47
Bw2		-	70	18	0,58
Bw3	Ca, 2:1HE, Gb, Hm, Gt, Qt	0,14		18	0,67
LB-RS-A1	Ca, 2:1HE, Gb, Gt, Hm, Qt	0,15	56	24	0,06
A2				23	0,06
AB				23	0,04
BA	Ca, 2:1HE, Gb, Gt, Hm, Qt	0,15	79	21	0,06
Bw1				21	0,05
Bw2				85	0,14
Bw3				20	0,25
Bw4	Ca, 2:1HE, Gb, Gt, Hm, Qt	--	79	19	0,10

<sup>(1)</sup> Ca = caulinita; 2:1HE = argilominerais 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas; Gb = gibbsita, Gt = goethita; Hm = hematita; Qt = quartzo; nd = não determinado. <sup>(2)</sup> Determinada na fração Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

A relação  $Hm/(Hm + Gt)$  reflete as variações de cor constatadas nos horizontes dos perfis. Assim, essa relação é superior a 0,8 no perfil LVf-RS (Quadro 3), sendo a hematita, nesse caso, responsável pelo predomínio das cores vermelhas desse solo (Quadro 1), e inferior a 0,2 na maioria dos horizontes dos perfis LB-SC e LB-RS, que apresentam matizes brunados, pelo predomínio de goethita. No LB/Vf-SC e no LB/Vf-RS, essa razão aumenta com a profundidade, acompanhando o aumento na intensidade das cores vermelhas nesse mesmo sentido. Desse modo, esses perfis podem ser considerados polimatizados, enquanto os LVf e os LB são respectivamente vermelhos e brunos monomatizados. O matiz ligeiramente mais vermelho constatado nos horizontes subsuperficiais dos Latossolos Brunos, nos dois Estados, é comum nesta classe de solos (Fasolo, 1978; Potter & Kämpf, 1981), sendo considerado uma feição relíquia de clima pretérito mais quente do que o atual (Potter & Kämpf, 1981).

O grau de substituição de ferro por alumínio na goethita é alto na maioria dos perfis e horizontes, com valores geralmente superiores a 20 cmol mol<sup>-1</sup> Al, havendo tendência a um ligeiro decréscimo da substituição em profundidade (Quadro 3). Tal comportamento também foi verificado por Barbosa et al. (1991) e Almeida et al. (2000) em solos

vermelhos com horizontes superficiais brunados de Minas Gerais e de Santa Catarina, respectivamente.

#### Avaliações da cor por refletância difusa

Para cada perfil, individualmente, houve redução nos valores do matiz em profundidade, mesmo para os solos vermelhos monomatizados, indicando aumento na intensidade das cores vermelhas nos horizontes mais inferiores (Quadro 4). Com exceção do LVf-RS, nos demais solos, as variações de matiz assemelharam-se às observadas nas avaliações da cor no campo (Quadro 1). Os valores do matiz, valor e croma, entretanto, não coincidem, uma vez que se trata de determinações feitas em condições diferentes (úmida natural em campo e seca triturada por refletância difusa). Esse aumento das cores vermelhas em profundidade é mais bem visualizado pelo aumento do índice vermelho (IV-Munsell) para cada perfil (Quadro 4), cujos valores mostraram-se altamente correlacionados com a relação  $Hm/(Hm + Gt)$ :

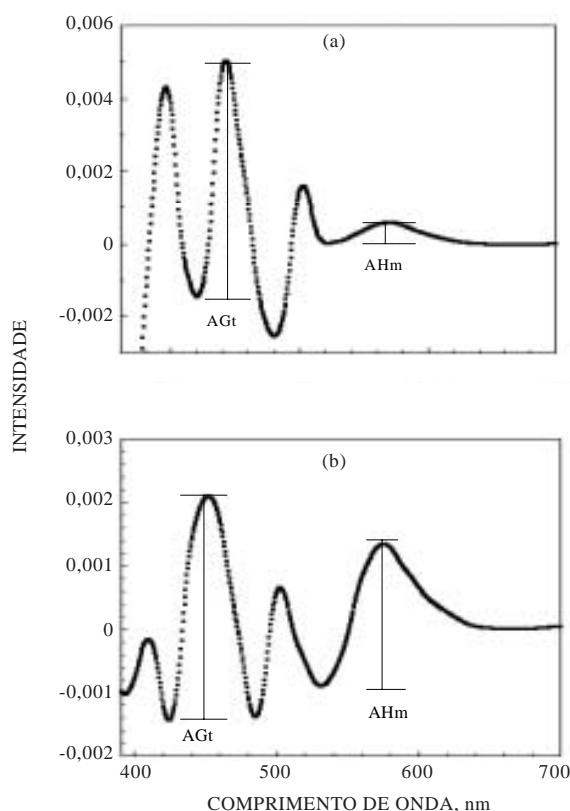
$$\begin{aligned} IV_{Munsell} = & 1,76 - 44,1 [Hm/(Hm + Gt)] \\ & + 354,2 [Hm/(Hm + Gt)]^2; \\ R^2 = & 0,927, \quad p < 0,001, \quad n=24 \end{aligned} \quad (2)$$

e, por consequência, com o aumento da quantidade de hematita em profundidade.

**Quadro 4. Componentes de cor e amplitudes das bandas de absorção obtidos por espectrofotometria de refletância difusa**

Solo/horizonte	Matiz	Valor	Croma	IV-Munsell	Amplitude		$A_{Hm}/(A_{Hm} + A_{Gt})$
					$Hm$ 530-575 nm	$Gt$ 410-450 nm	
Munsell							
LVf-SC-A1	6,65 YR	3,8	4,0	50,1	1,83	2,93	0,38
AB	5,72 YR	3,8	4,6	119,3	2,17	3,73	0,37
Bw1	5,04 YR	4,1	5,3	136,4	2,09	3,52	0,37
Bw3	4,08 YR	4,5	6,3	156,2	2,23	3,53	0,39
LVf-RS-A1	4,85 YR	4,1	5,2	149,5	2,30	3,09	0,43
BA	3,78 YR	4,1	5,9	296,9	2,86	2,89	0,50
Bw1	3,63 YR	4,2	6,1	284,4	3,04	2,70	0,53
Bw3	3,73 YR	4,2	5,9	263,2	2,66	3,07	0,46
LB/Vf-SC-A1	6,44 YR	4,3	4,9	34,6	1,46	4,38	0,25
AB	6,01 YR	4,4	5,2	45,1	1,64	4,35	0,27
Bw1	5,18 YR	4,6	5,9	70,0	1,70	5,09	0,25
Bw3	4,47 YR	4,5	6,1	124,6	2,17	4,07	0,35
LB/Vf-RS-A1	6,87 YR	4,1	4,5	28,9	1,65	4,81	0,26
AB	6,15 YR	4,4	5,2	40,6	1,78	5,27	0,25
BA	5,5 YR	4,6	5,6	53,5	1,66	4,35	0,28
Bw2	4,35 YR	4,5	6,1	132,1	2,31	4,32	0,35
LB-SC-A1	2,12 Y	4,9	3,8	-2,6	0,17	5,12	0,03
AB	9,43 YR	5,1	4,1	< 0,1	0,28	5,19	0,05
Bw1	8,45 YR	5,2	4,5	0,80	0,44	4,48	0,09
Bw3	7,87 YR	5,3	4,6	2,0	0,60	3,86	0,13
LB-RS-A1	9,32 YR	5,0	4,2	< 0,1	0,37	4,87	0,07
BA	8,87 YR	5,2	4,8	0,3	0,42	5,54	0,07
Bw2	7,47 YR	5,2	5,7	4,7	0,73	6,09	0,11
Bw4	7,95 YR	5,3	5,6	2,2	0,57	6,49	0,08

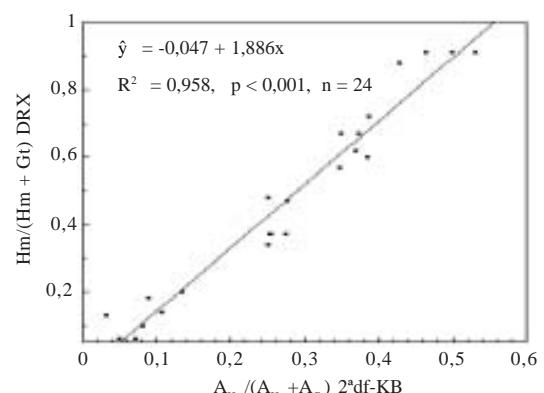
Utilizando a segunda derivada da função Kubelka-Munk, podem-se observar, em uma curva de refletância difusa sem bandas de absorção apreciáveis aparentes, distintos máximos e mínimos (Barrón et al., 2000). Assim, bandas da segunda derivada em torno de 420 nm e 530 nm são atribuídas à goethita e à hematita, respectivamente. Usando as máximas e mínimas intensidades nas imediações desses valores, pode-se obter a *amplitude* das bandas de absorção para cada óxido. No quadro 4, estão indicadas as amplitudes obtidas para a goethita e hematita das amostras e, na figura 1, são mostrados os espectros de refletância e a maneira de obtenção das amplitudes para o horizonte B de dois perfis, a título de exemplo. A amplitude da banda de absorção da hematita, no horizonte mais vermelho do LB-RS, é bem menor do que a do LVf-SC, fruto da menor quantidade de hematita do primeiro em relação ao segundo (Figuras 1a e 1b, respectivamente).



**Figura 1. Espectros obtidos a partir do tratamento dos dados de refletância difusa no intervalo de 400 a 700 nm usando a 2<sup>a</sup> derivada da função Kubelka-Munk para os horizontes Bw4 do LB-RS (a) e para o horizonte Bw3 do LVf-SC (b). Os símbolos AGt e AHm indicam, respectivamente, a amplitude das bandas de absorção da goethita e da hematita em cada solo.**

A relação entre a amplitude das bandas de absorção da hematita e da goethita pode ser usada como uma ferramenta de avaliação qualitativa e quantitativa da hematita e goethita presentes, desde que calibrados para uma população mais ou menos homogênea de solos. Houve uma correlação ( $r = 0,979$ ) altamente significativa entre a relação de amplitudes da hematita e da goethita obtidas por refletância difusa, com os valores da relação  $Hm/(Hm + Gt)$ , determinados por difratometria de raios X (Figura 2). Após a calibração do equipamento com dada população de solos, torna-se possível, com menor dispêndio de tempo e gastos, rapidamente estimar a relação  $Hm/(Hm + Gt)$  de amostras de solo e, conhecendo o teor de ferro extraído com DCB, também estimar as quantidades de hematita e goethita presentes. Considerando que se trata de avaliações realizadas em amostras de quatro horizontes de cada perfil, com conteúdos variáveis de matéria orgânica, outra vantagem adicional desta técnica é a de que a determinação da relação  $Hm/(Hm + Gt)$  parece não ser afetada pelo conteúdo de matéria orgânica das amostras, já que Fernandes (2000) não constatou diferenças nos valores de refletância entre amostras não tratadas e tratadas, para remoção da matéria orgânica em solos do Sudeste brasileiro.

O matiz do sistema Munsell é um critério importante na distinção de classes de solo no Sistema Brasileiro de Classificação (EMBRAPA, 1999), notadamente no segundo nível categórico, para separar Latossolos, Argissolos, Nitossolos, Luvissolos e outros. A pressuposição básica para seu uso é de que o matiz, refletindo a proporção de hematita e goethita, permite fazer inferências sobre

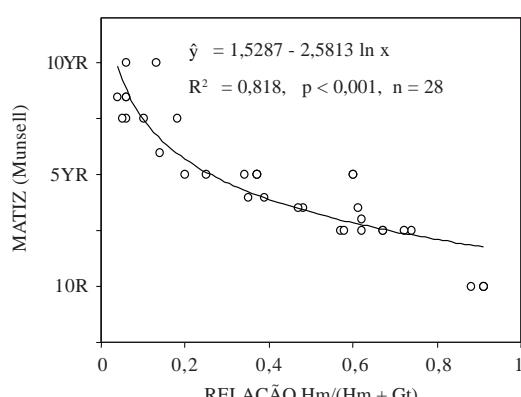


**Figura 2. Relação entre a razão hematita/(hematita + goethita), determinada a partir das áreas dos reflexos desses dois óxidos por difratometria de raios X (DRX), e a razão de amplitudes das bandas de absorção da hematita (AHm) e da goethita (AGt), calculadas pela segunda derivada da função Kubelka-Munk (2<sup>a</sup>df-KB) a partir dos espectros de refletância difusa (RD).**

as condições de drenagem, comportamento físico e químico e, a partir dessas avaliações, prever o comportamento agrícola dos solos. O exato limite de separação entre os solos amarelos (ou brunos) e vermelhos, ou vermelho-amarelos ainda é objeto polêmico, dentre outros motivos, pela falta de uma relação clara entre o matiz e a relação hematita/(hematita + goethita) para o conjunto dos solos brasileiros.

Considerando a ampla variação nos valores dessa relação entre horizontes e entre perfis, avaliou-se essa relação para os solos estudados (Figura 3). Com base na equação, observa-se que um matiz 4,0 YR corresponderia a uma situação de proporções aproximadamente iguais de hematita e goethita nos Latossolos estudados, sendo similar ao limite de 3,75 YR, sugerido por Kämpf & Schwertmann (1983), para diferenciar Latossolos caulinítico-goethíticos de caulinítico-hematíticos do Sul do Brasil. O limite encontrado é similar também ao de Curi & Franzmeier (1984), que sugerem que nos Latossolos hematíticos sejam enquadrados os solos com matizes mais vermelhos que 5,0 YR.

Sugere-se que a definição do Latossolo Bruno no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos seja alterado dos atuais "...solos com matiz mais amarelo que 2,5 YR no horizonte BA ou em todo o horizonte B..." (EMBRAPA, 1999), para "... solos com matizes 4,0 YR ou mais amarelos no horizonte BA ou em todo o horizonte B...", mantendo, assim, na classe dos vermelhos aqueles solos com matizes mais próximos ao 2,5 YR e, nos brunos, aqueles mais próximos ao 5,0 YR, o que é viável em avaliações de cor em campo usando-se interpolação de matizes. Indica-se o mesmo critério na distinção entre os Nitossolos Vermelhos e os Nitossolos Háplicos (EMBRAPA, 1999), para manter a coerência do sistema.



**Figura 3.** Relação entre o componente matiz do sistema Munsell, para amostras naturais úmidas, e a relação hematita/(hematita + goethita), determinada a partir da área dos reflexos desses óxidos por difratometria de raios X.

### Fracionamento químico do fósforo

Os valores de P total extraíveis com solução de  $H_2SO_4$  50 cL L<sup>-1</sup> foram altos e similares (Quadro 5), indicando alta reserva potencial desse elemento nos solos estudados, sendo semelhantes aos referidos para classes de solo similares em relatórios de levantamentos de solos efetuados no Sul do Brasil (Brasil, 1973, 1986). Provavelmente, esse fósforo provém da dissolução de apatitas contidas no basalto.

O P extraível com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, que representa principalmente o fósforo adsorvido à superfície de compostos cristalinos e mal cristalizados, notadamente os óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio, bem como o fósforo adsorvido a compostos orgânicos (Olsen & Sommers, 1982), também ocorre em quantidades relativamente altas na maioria dos solos e horizontes estudados. Não se observou, entretanto, tendência clara de variação dos valores para os perfis, mostrando que o P extraído pode estar associado a distintos compostos, orgânicos e, ou, inorgânicos. Assim, no horizonte A1 do LVf-SC, o NaOH pode ter dissolvido formas inorgânicas recém-precipitadas de P, tendo em vista tratar-se de um solo calcariado e adubado com fósforo.

Na maioria dos solos, entretanto, os teores mais altos foram constatados no horizonte A, evidenciando que o NaOH pode ter dissolvido mais fósforo associado ao húmus; já no LB-SC e no LB-RS, o maior conteúdo de  $P_{NaOH}$  foi constatado nos horizontes mais profundos, o que parece indicar expressivas quantidades de P adsorvidas à superfície da goethita ou, simplesmente, que o basalto original era mais rico em P. O conteúdo de P extraído na etapa imediatamente posterior ( $P_{cb}$ ) foi extremamente baixo, indicando pequena importância dos processos de readsorção de P nos extratos de NaOH + NaCl.

O fósforo extraível com solução de citrato-ascorbato ( $P_{ca}$ ), que, segundo Reyes & Torrent (1997), representaria o P ocluso principalmente em compostos de ferro de baixa cristalinidade, também foi expressivamente alto, tendo havido, neste caso, clara evidência de decréscimo no seu conteúdo em profundidade. Embora não tenha havido boa relação entre o  $P_{ca}$  e o conteúdo de  $Fe_{ca}$  ou de matéria orgânica individualmente, isto ocorreu quando essas duas variáveis foram associadas conjuntamente ( $P_{ca} = 8,20 MO + 5,47 Fe_{ca}; R^2 = 0,511, p < 0,001$ ), revelando ser esse fósforo proveniente de compostos de ferro associados, de alguma forma, com a matéria orgânica.

A maior parcela do P, entretanto, foi a resultante da dissolução com ditionito-citrato-bicarbonato ( $P_{dcb}$ ), que constituiu, em média, 72 % do P associado aos compostos inorgânicos. Considerando a ordem seqüencial em que essa extração foi realizada (Quadro 2), esse fósforo provém das formas oclusas desse elemento, notadamente associadas aos compostos de ferro cristalinos, confirmado, assim,

**Quadro 5. Frações do fósforo inorgânico ( $P_i$ ), teor de fósforo orgânico ( $P_o$ ), fósforo inorgânico + orgânico ( $P_i + P_o$ ) e fósforo total ( $P_{H_2SO_4}$ ) de horizontes selecionados dos perfis de Latossolos estudados**

Solo/horizonte	Fração do fósforo inorgânico						$P_o$	$P_i + P_o$	$P_{H_2SO_4}$
	$P_{NaOH}$	$P_{cb}$	$P_{ca}$	$P_{dcb}$	$P_{HCl}$	$P_{i(total)}$			
mg kg <sup>-1</sup>									
LVf-SC A1	326,4	19,4	80,0	531,0	42,8	999,6	338,4	1.338,0	1.541,7
AB	74,7	2,3	85,5	423,2	9,6	595,3	306,8	902,1	1.017,5
Bw1	75,2	0,8	69,2	393,0	6,6	544,6	260,6	805,2	1.003,6
Bw3	117,2	1,1	11,9	539,9	6,1	676,2	244,2	920,4	1.107,6
LB/Vf-SC A1	95,6	1,9	68,1	366,1	8,5	540,2	281,5	821,8	1.003,6
AB	56,9	0,8	83,2	336,9	3,1	480,8	218,7	699,5	903,6
Bw1	84,2	0,2	35,5	384,6	2,3	506,9	184,2	691,1	963,4
Bw3	61,7	0,0	4,6	381,1	0,8	448,2	104,8	553,0	813,5
LB-SC A1	98,9	3,0	79,8	413,8	13,1	608,6	459,0	1.067,6	1.496,6
AB	58,5	0,2	77,5	382,6	7,2	526,0	329,7	855,7	1.232,9
Bw1	118,1	0,4	33,0	473,4	7,7	632,6	223,8	856,4	1.142,8
Bw3	220,9	1,9	10,9	517,1	8,5	759,3	239,9	999,2	1.311,6
LVf-RS A1	69,4	3,6	37,2	391,2	10,8	512,1	388,4	900,6	-
BA	49,4	1,1	17,1	409,0	6,4	483,2	239,9	723,0	1.907,3
Bw1	72,6	1,1	17,1	376,7	8,4	476,1	209,3	685,3	1.014,0
Bw3	82,4	1,1	15,9	414,9	6,8	521,1	175,4	696,4	862,0
LB/Vf-RS A1	87,0	2,5	105,5	377,6	10,8	583,3	325,6	909,0	1.062,9
AB	43,6	0,4	64,8	347,4	8,2	464,3	218,9	683,2	910,9
BA	66,1	0,2	43,9	383,3	4,8	498,3	206,5	704,8	943,4
Bw2	77,5	0,0	6,3	430,4	3,7	517,9	145,0	663,0	863,8
LB-RS A1	93,8	3,0	61,0	362,4	20,6	540,8	287,1	827,9	967,0
BA	96,4	0,8	81,5	346,5	7,7	532,9	226,7	759,6	941,6
Bw2	149,0	0,8	22,6	417,6	4,8	594,7	198,0	792,7	1.135,3
Bw4	159,9	0,8	8,4	397,3	4,7	571,0	165,2	736,2	1.059,3

que a maior reserva de fósforo está contida na goethita e, ou, na hematita, cujo conteúdo é bastante elevado nesses solos.

Os teores de P remanescentes após extração com HCl foram muito baixos, exceção feita ao LVf-SC, que havia sido anteriormente adubado com fosfatos. Estes resultados eram esperados, uma vez que o  $P_{HCl}$  provém principalmente de apatitas litogênicas, praticamente ausentes em solos altamente intemperizados.

O teor de P orgânico ( $P_o$ ) foi relativamente alto na maioria das amostras (Quadro 5). Embora, em média, seus valores sejam mais baixos que os de  $P_{dcb}$ , em algumas amostras seus teores se igualaram, ou mesmo superaram, àqueles. Para cada perfil, o  $P_o$  diminuiu em profundidade, acompanhando a redução nos teores de matéria orgânica.

O P orgânico, juntamente com o P inorgânico ocluso ( $P_{dcb}$ ), representaram, em média, 82 % do total de  $P_o + P_i$ . O P orgânico representou, na média dos solos, 31 % do total de  $P_o + P_i$ , decrescendo, também na média dos solos, de 36 %, no horizonte A, para 33 %, no AB ou BA, 29 % no BA ou Bw1 e 23 % nos horizontes mais profundos (Bw2, Bw3 ou Bw4).

Comportamento inverso ocorreu para o  $P_{dcb}$ , que aumentou, em média, de 42 para 49, 54 e 60 % nos citados horizontes. Fica evidenciado, portanto, que a reserva orgânica de P nestes solos é bastante elevada, podendo desempenhar um papel importante na ciclagem desse nutriente para as plantas, tal como demonstrado recentemente por Rheinheimer (2000) para Latossolos do Rio Grande do Sul.

O procedimento de extração de P e Fe com DCB a frio, com os frascos deitados e agitados por 16 h, foi bastante eficaz, pois, para a quase totalidade dos solos, o resíduo apresentou coloração praticamente acinzentada já na primeira extração, o que normalmente não ocorre, quando se utiliza o procedimento-padrão de Mehra & Jackson (1960) nesses solos. Mesmo assim, procedeu-se a uma segunda extração, também por 16 h, na qual se recuperou ainda cerca de 10 % do ferro e do fósforo obtidos na primeira extração.

Plotando a relação molar P/Fe dos extratos da primeira e segunda extração com DCB, verificou-se que essa relação foi bem mais elevada na segunda extração (dados não mostrados), indicando a existência de formas de P oclusas com maior energia

de ligação aos compostos de ferro, as quais poderiam ser devidas à presença de P ligado estruturalmente aos óxidos hematita ou goethita, tal como comprovado por Galvez et al. (1999), que identificaram bandas de absorção de P em hematitas sintetizadas com conteúdos crescentes de fósforo, usando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Análises dos concentrados de óxidos de ferro por infravermelho (FTIR), entretanto, não confirmaram essa hipótese, o que pode ser atribuído à ausência de P estrutural, quantidades abaixo do nível de detecção pela técnica ou, ainda, à coincidência das bandas de absorção do fósforo com as das bandas de absorção da goethita com alta substituição de Al.

### Adsorção de fosfatos

Os resultados do experimento de adsorção de fosfatos constam do quadro 6, onde estão indicados os valores das constantes A, b e d da equação de Freundlich modificada, calculados a partir dos valores de leituras do fósforo dos 2 aos 32 dias. A constante A de Freundlich expressa a quantidade de P necessária para manter 1 mg kg<sup>-1</sup> P na solução de equilíbrio ao final de 1 dia. Os valores dessa constante foram consideravelmente mais baixos do que os constatados em outros estudos, como os de Mesquita Filho & Torrent (1993), para solos de cerrado, e os de Fernandes (2000), para Latossolos do Sudeste brasileiro. Isto se deve não só ao tipo de equação usada, já que os citados autores utilizaram a equação de Freundlich simplificada, que não considera o tempo como variável adicional, mas também a diferenças metodológicas, já que o valor da constante A é afetada pela temperatura, relação solo:solução, concentração do eletrólito e pH da solução final (Barrow & Shaw, 1975). Ernani et al. (1996), por exemplo, verificaram redução substancial no valor da constante A com o aumento do pH em solos catarinenses.

Para todos os solos, os valores da constante A crescem em profundidade, indicando um aumento na capacidade adsorptiva de P nos horizontes inferiores. O aumento da capacidade de sorção de fósforo em profundidade mostrou-se altamente correlacionado com a redução nos teores de matéria orgânica que ocorrem nesse mesmo sentido (Figura 4a), revelando o papel extremamente importante da matéria orgânica na redução da adsorção de fósforo nos Latossolos desenvolvidos de basalto do Sul do Brasil.

O LVf do Rio Grande do Sul foi excluído dessa correlação, uma vez que, em virtude do predomínio absoluto de hematita nesse solo, sua capacidade de sorção de fósforo foi expressivamente mais baixa do que a dos demais Latossolos, embora siga a mesma tendência (Figura 4a). Tais resultados são similares aos obtidos por Silva et al. (1997) e Mesquita Filho & Torrent (1993). Assim, mesmo considerando que

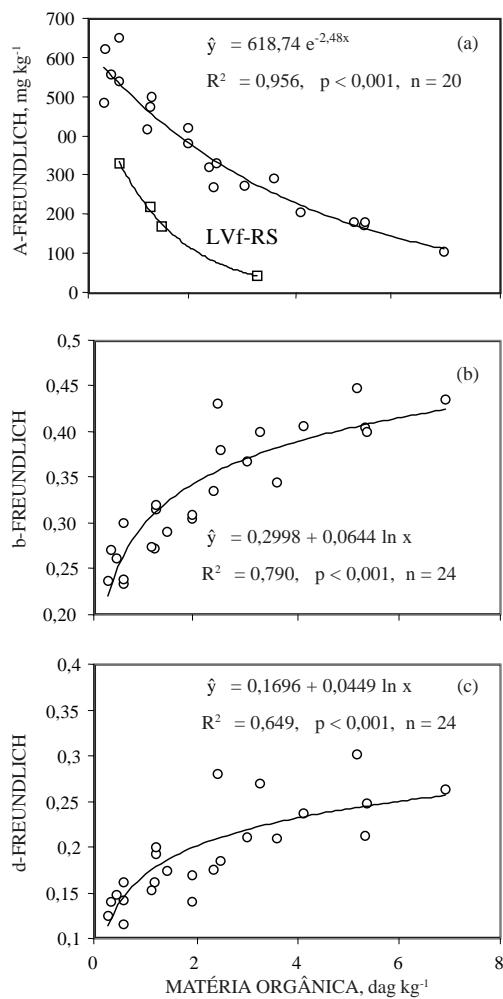
**Quadro 6. Constantes A, b e d, obtidas por equação de regressão não-linear a partir do uso da equação de Freundlich modificada ( $P_{ads} = A P_{eq}^b t^d$ )<sup>(1)</sup>**

Perfil	Horizonte	A	b	d	R <sup>2</sup>	n
mg kg <sup>-1</sup>						
LVf-SC	A1	104	0,43	0,26	0,922	24
	AB	289	0,35	0,21	0,900	24
	Bw1	420	0,31	0,14	0,872	23
	Bw3	486	0,24	0,13	0,870	23
LVf-RS	A1	42	0,40	0,27	0,983	23
	BA	170	0,29	0,17	0,959	23
	Bw1	220	0,27	0,16	0,952	22
	Bw3	329	0,23	0,14	0,933	23
LB/Vf-SC	A1	180	0,45	0,30	0,884	25
	AB	269	0,43	0,28	0,871	25
	Bw1	474	0,31	0,19	0,821	24
	Bw3	620	0,27	0,14	0,835	23
LB/Vf-RS	A1	173	0,40	0,21	0,915	24
	AB	272	0,37	0,21	0,887	24
	BA	382	0,31	0,16	0,871	24
	Bw2	555	0,26	0,15	0,850	24
LB-SC	A1	178	0,40	0,25	0,874	24
	AB	318	0,34	0,17	0,876	24
	Bw1	416	0,27	0,15	0,850	24
	Bw3	538	0,24	0,12	0,837	24
LB-RS	A1	204	0,41	0,24	0,889	24
	BA	329	0,38	0,19	0,882	24
	Bw2	500	0,32	0,20	0,838	25
	Bw4	651	0,30	0,16	0,815	24

<sup>(1)</sup>  $P_{ads}$  = quantidade de P adsorvida;  $P_{eq}$  = concentração de P na solução de equilíbrio; t = tempo; A, b e d = constantes da equação.

o efeito da matéria orgânica na redução da sorção do P possa ser temporário (Mesquita Filho & Torrent, 1993; Afif et al., 1995), fica claramente demonstrada sua importância na redução da capacidade adsorptiva de P desses solos, evidenciando que todas as práticas de manejo que visem manter ou incrementar os níveis de matéria orgânica nesses solos poderão resultar em benefícios no aproveitamento do fósforo pelas plantas.

O efeito da matéria orgânica na redução da sorção de P pelos solos parece estar relacionado com sua ação bloqueadora dos sítios de adsorção (Afif et al., 1995), dificultando o acesso do P, uma vez que o aumento da matéria orgânica provocou redução expressiva na superfície específica (ASE) dos Latossolos estudados ( $ASE_{BET}$  (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) = 78,44 – 4,63 MO;  $R^2$  = -0,652,  $p < 0,001$ , MO, dag kg, n = 20). Em outras palavras, a redução nos teores de matéria orgânica em profundidade, ao proporcionar maior



**Figura 4. Relação entre os valores das constantes A (4a), b (4b) e d (4c) da equação de Freundlich modificada e o teor de matéria orgânica para quatro horizontes selecionados de cada um dos 6 perfis estudados.**

ASE, incrementa a adsorção. O mecanismo de bloqueio parece ocorrer pelo recobrimento da superfície dos óxidos de ferro por moléculas de ácidos húmicos, tal como evidenciado por Fontes et al. (1992) em goethitas de alguns oxisolos brasileiros. Por outro lado, tal mecanismo não se contrapõe ao sugerido por Schwertmann et al. (1986) e Iyamuremye & Dick (1996) de que a menor adsorção de P nos horizontes superficiais de solos tropicais em relação aos do subsolo seja devida à adsorção competitiva de ânions orgânicos, tornando a superfície adsorvente mais negativa e, portanto, reduzindo a adsorção de fosfatos.

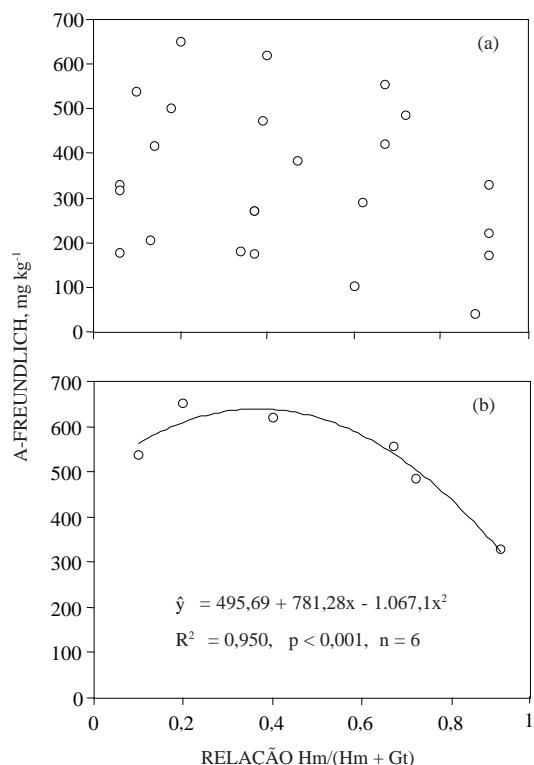
Analizando a presença de óxidos de ferro com características não muito disparem quanto ao

tamanho dos cristais, grau de ordenamento estrutural e substituição isomórfica, verifica-se, freqüentemente, que, em solos com conteúdos similares de óxidos de ferro, os goethíticos tendem a apresentar maior capacidade de sorção de fosfatos do que os hematíticos (Jones, 1981; Curi & Franzmeier, 1984). De acordo com Borggaard (1983) e Torrent et al. (1994), isto ocorreria muito mais por um efeito da maior área superficial específica da goethita do que propriamente por diferenças na capacidade adsorptiva dos dois óxidos em si, já que ambos apresentam valores médios de sorção muito similares (Torrent et al., 1992; 1994).

Nesse sentido, a capacidade de sorção de P, para solos similares quanto à textura, mineralogia e conteúdo de ferro como os estudados, deveria variar com a relação  $Hm/(Hm + Gt)$ . Entretanto, quando se considera o conjunto dos quatro horizontes dos seis perfis (Figura 5a), não há correlação significativa entre a constante A de Freundlich e a relação  $Hm/(Hm + Gt)$ . Por outro lado, quando se plotam apenas os dados do horizonte Bw mais profundo selecionado de cada perfil (Figura 5b), esta correlação mostra-se altamente significativa, demonstrando que, quando o teor de matéria orgânica é alto, sua ação na sorção de P parece manifestar-se de duas maneiras: em primeiro lugar, reduzindo a fixação de P, conforme antes demonstrado, e, em segundo, mascarando o efeito individual dos óxidos hematita e goethita nessa fixação. Quando o teor de matéria orgânica é muito baixo, seu efeito na sorção mostra-se insignificante ou desprezível, permitindo que se manifestem as diferenças na capacidade sorptiva de cada óxido. Isto ocorre principalmente quando a proporção relativa de hematita é superior a 40 %. Nos solos ou horizontes predominantemente goethíticos, entretanto, esse efeito é pouco aparente (Figura 5b).

O expoente d, que é uma medida da magnitude da sorção dependente do tempo, e o expoente b, que afeta a concentração de P na solução de equilíbrio, mostraram-se inversamente relacionados com a constante A (Quadro 6). Isto significa, no primeiro caso, que uma menor sorção inicial de P é compensada por uma maior sorção lenta de P num tempo maior, e, no segundo caso, que uma menor sorção de P numa baixa concentração de equilíbrio é compensada por um incremento maior na sorção na medida em que aumenta a concentração de equilíbrio.

Para todos os perfis estudados, houve redução expressiva nos valores dos coeficientes b e d em profundidade, sendo esses valores correlacionados com os teores de matéria orgânica (Figuras 4b e 4c). Os valores dessas constantes foram similares aos encontrados por Torrent et al. (1992, 1994) para materiais naturais ricos em goethita e hematita e por Afif et al. (1995) e Fernandes (2000), respectivamente, para solos do cerrado do Brasil



**Figura 5. Relacionamentos entre a constante A de Freundlich e a relação  $Hm/(Hm + Gt)$  considerando: (a) todos os horizontes dos perfis estudados (b) apenas o horizonte Bw mais profundo selecionado de cada perfil.**

**Quadro 7. Correlação de Pearson, considerando as variáveis que poderiam influir na adsorção de fosfatos e análise de regressão polinomial usando procedimento de “stepwise” para a variável dependente A de Freundlich ( $A_{Freund}$ ), fixando a matéria orgânica como a variável de maior influência no modelo**

	$A_{Freund}$	SB	CTCpH 7	ASE	Fe-total	$Fe_{dcb}$	Argila	MO	pH-H <sub>2</sub> O	P-total	$P_i + P_o$	$P_{dcb}$	P-NaOH	$P_{ca}$	P-org
$A_{Freund}$	1	<b>-0,681<sup>(1)</sup></b>	<b>-0,753</b>	<b>0,816</b>	0,234	<b>0,544</b>	<b>0,685</b>	<b>-0,754</b>	0,338	-0,210	<b>-0,425</b>	0,198	-0,034	<b>-0,436</b>	<b>-0,738</b>
SB		1	0,624	<b>-0,728</b>	-0,302	<b>-0,505</b>	<b>-0,795</b>	<b>0,634</b>	0,234	0,385	<b>0,629</b>	0,263	0,216	0,166	<b>0,477</b>
CTCpH 7			1	<b>-0,600</b>	-0,102	-0,221	<b>-0,700</b>	<b>0,957</b>	<b>-0,413</b>	<b>0,428</b>	<b>0,617</b>	-0,106	0,338	<b>0,587</b>	<b>0,718</b>
ASE				1	0,053	<b>0,502</b>	<b>0,827</b>	<b>-0,669</b>	0,199	-0,300	<b>-0,564</b>	-0,138	-0,066	-0,366	<b>-0,797</b>
Fe-total					1	0,213	0,295	-0,078	-0,016	0,368	0,171	0,259	-0,080	-0,029	0,115
$Fe_{dcb}$						1	0,383	-0,280	-0,140	-0,331	-0,383	-0,097	-0,032	0,029	<b>-0,462</b>
Argila							1	<b>-0,760</b>	0,140	-0,280	<b>-0,595</b>	-0,133	-0,308	-0,374	<b>-0,630</b>
MO								1	<b>-0,408</b>	0,492	<b>0,664</b>	-0,079	0,250	<b>0,588</b>	<b>0,773</b>
pH-H <sub>2</sub> O									1	0,043	-0,035	<b>0,407</b>	0,012	<b>-0,720</b>	<b>-0,482</b>
P-total										1	<b>0,891</b>	<b>0,588</b>	0,272	0,294	<b>0,640</b>
$P_i + P_o$											1	<b>0,626</b>	<b>0,421</b>	<b>0,468</b>	<b>0,734</b>
$P_{dcb}$												1	0,355	0,020	0,076
P-NaOH													1	0,203	0,207
$P_{ca}$														1	<b>0,559</b>
P-org															1

<sup>(1)</sup> Somente os valores em negrito foram significativos a 5 % de significância.

Central e do Sudeste brasileiro. Quanto menor o valor de b (Quadro 6), maior é a curvatura da curva de Freundlich, indicando alta afinidade relativa a uma baixa superfície de cobertura (Torrent et al., 1992). Portanto, a redução dos valores de b em profundidade, para todos os perfis, é coerente com o aumento da capacidade adsorptiva dos horizontes subsuperficiais, com menor conteúdo de matéria orgânica e maior ASE.

Diversas variáveis mostraram-se correlacionadas com a constante A de Freundlich, destacando-se, dentre as que apresentaram maior grau de significância, por ordem de importância: a área superficial específica (ASE), o teor de matéria orgânica (MO), a CTC a pH 7, o teor de argila, a soma de bases (SB) e o teor de  $Fe_{dcb}$  (Quadro 7). Observa-se, entretanto, que a CTC a pH 7, a ASE e a soma de bases são variáveis dependentes e fortemente influenciadas pelo teor de matéria orgânica ( $r = -0,957, -0,669$  e  $0,634$ , respectivamente), assim como o próprio teor de argila ( $r = -0,760$ ), já que seu aumento em profundidade é acompanhado por uma redução natural nos teores de matéria orgânica para os solos estudados. Desse modo, não se pode atribuir uma relação causal direta das citadas variáveis com a adsorção, havendo, além de interações entre elas, efeitos conjugados de várias delas sobre os processos de adsorção.

Em relação às formas de fósforo, apenas a soma do fósforo orgânico mais inorgânico ( $P_i + P_o$ ), o fósforo extraído com solução de citrato-ascorbato ( $P_{ca}$ ) e o fósforo orgânico ( $P_o$ ) mostraram-se correlacionados com a constante A de Freundlich (Quadro 7), com

valor negativo e mais alto apenas para o último, o que se deve muito mais à interação positiva entre o  $P_o$  com a matéria orgânica do que a uma relação direta dessa variável com a adsorção.

A análise de regressão polinomial, usando o procedimento de "stepwise" pela inclusão de todas as variáveis no modelo, indicou que apenas a ASE, a CTC, o  $P_{dcb}$  e o  $Fe_{dcb}$ , nessa ordem de importância, foram as variáveis correlacionadas com a constante A de Freundlich, até 15 % de significância ( $A_{freund} = -575,14 + 7,19ASE - 11,05CTC + 0,76P_{dcb} + 2,41Fe_{dcb}$ ,  $R^2 = 0,871$ ). Entretanto, em decorrência da forte interação entre a ASE e a CTC com a matéria orgânica, procedeu-se a novo "stepwise", fixando-se como variável de maior influência no modelo a matéria orgânica, obtendo-se a equação indicada no quadro 7. Matéria orgânica e ASE, nesse caso, foram as variáveis de maior contribuição para o modelo, com coeficientes de determinação parciais respectivamente de 0,57 e 0,18, seguidos do  $P_{dcb}$ ,  $Fe_{dcb}$  e CTC. Com base nesses resultados, reforça-se, assim, a importância da matéria orgânica na redução da capacidade de adsorção de P dos solos, embora outras variáveis também possam ter influência nesse processo.

## CONCLUSÕES

1. A proporção de hematita e de goethita estimada por refletância difusa mostrou-se altamente correlacionada com a estimativa feita por difratometria de raios X, evidenciando seu potencial para a identificação e quantificação desses óxidos em solos, sendo um método preciso, prático e mais rápido do que os convencionais.

2. Para a seqüência de Latossolos Brunos a Vermelhos estudados, o matiz Munsell de 4,0 YR correspondeu a proporções aproximadamente iguais de hematita e goethita, sendo esse limite proposto para separar Latossolos predominantemente hematíticos (matizes mais vermelhos do que 4,0 YR) de goethíticos (matizes 4,0 YR ou mais amarelos).

3. Os Latossolos apresentaram altos teores de P total, com predomínio das formas associadas aos óxidos de ferro, e de P ligado a compostos orgânicos, P adsorvido a superfície de óxidos e de P associado a compostos de ferro de baixa cristalinidade.

4. As isotermas de adsorção de fósforo, segundo o modelo de Freundlich, evidenciaram maior capacidade adsorptiva de P nos Latossolos Brunos do que nos Vermelhos.

5. A redução dos teores de matéria orgânica em profundidade incrementou a adsorção de fósforo, estimada pela constante A da equação de Freundlich modificada, evidenciando a importância da matéria orgânica na redução da capacidade adsorptiva de fósforo dos Latossolos estudados.

## LITERATURA CITADA

- ALMEIDA, J.A.; MAÇANEIRO, K.C. & KLAMT, E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do Planalto de Lages. *R. Bras. Ci. Solo*, 24:815-828, 2000.
- AFIF, E.; BARRÓN, V. & TORRENT, J. Organic matter delays but does not prevent phosphate sorption by cerrado soils from Brazil. *Soil Sci.*, 159:207-211, 1995.
- BARBOSA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; RESENDE, M.; COEY, J.M.D.; GOULART, A.T.; CADOGAN, J. & SILVA, E.G. Mineralogia e química de um Latossolo Câmbico desenvolvido de rocha pelítica do grupo Bambuí, MG. *R. Bras. Ci. Solo*, 15:259-266, 1991.
- BARRÓN, V.; MELLO, J.W.V. & TORRENT, J. Caracterização de óxidos de ferro em solos por espectroscopia de refletância difusa. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E.G.R., eds. *Tópicos em Ciência do Solo*. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v.1. p.139-162.
- BARRÓN, V. & TORRENT, J. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxide on soil color. *J. Soil Sci.*, 37:499-510, 1986.
- BARROW, N.J. & SHAW, T.C. The slow reactions between soil and anions: 2. Effect of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution. *Soil Sci.*, 119:167-177, 1975.
- BIGHAM, J.M.; GOLDEN, D.C.; BUOL, S.W.; WEED, S.B. & BOWEN, L.H. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: II. Influence on color, surface area, and phosphate retention. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:825-830, 1978.
- BOGNOLA, I.A. Caracterização química, física e mineralógica de solos intermediários entre Latossolos Brunos e Latossolos Roxos. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 205p. (Tese de Mestrado)
- BORGGAARD, O. Effect of surface area and mineralogy of iron on their surface charge and anion-adsorption properties. *Clays Clay Miner.*, 31:230-232, 1983.
- BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento de Recursos Naturais. Folha SH 22, Porto Alegre e parte das folhas SH 21 e SI 22 Lagoa Mirim. Rio de Janeiro, 1986, 796p.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária. Divisão de Pesquisa Pedológica. Levantamento de Reconhecimento dos Solos do estado do Rio Grande do Sul. Recife, 1973. 431p. (Boletim Técnico, 30)
- BROWN, G. & BRINDLEY, G.W. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: BRINDLEY, G.W. & BROWN, G., eds. *Cristal structures of clay minerals and their X ray identification*. London, Mineralogical Society, 1980. p.305-360.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO - CFS RS/SC. Recomendação de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 3.ed. Passo Fundo, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1995. 224p.
- COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE - CIE. Recommendations on uniform color spaces, color difference equations and psychometric color terms. Paris, 1978. (Supplement, 2)

- CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Toposequence of Oxisols from the central plateau of Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:341-346, 1984.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise do solo. Rio de Janeiro, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília, Serviço de Produção de Informação, 1999. 412p.
- ERNANI, P.R.; FIGUEIREDO, O.R.A.; BECEGATO, V. & ALMEIDA, J.A. Decréscimo da retenção de fósforo no solo pelo aumento do pH. *R. Bras. Ci. Solo*, 20:159-162, 1996.
- FASOLO, P.J. Mineralogical identification of four igneous extrusive rocks derived Oxisols from state of Paraná, Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1978. 108 p. (Tese de Mestrado)
- FERNANDES, R.B.A. Atributos mineralógicos, cor, adsorção e dessorção de fosfatos em Latossolos do sudeste brasileiro. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2000. 265p. (Tese de Doutorado)
- FONTES, M.R.; WEED, S.B. & BOWEN, L.H. Association of microcrystalline goethite and humic acid in some Oxisols from Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:982-990, 1992.
- GÁLVEZ, N.; BARRÓN, V. & TORRENT, J. Preparation and properties of hematite with structural phosphorus. *Clays Clay Miner.*, 47:375-385, 1999.
- IYAMUREMYE, F. & DICK, R.P. Organic amendments and phosphorus sorption by soils. *Adv. Agron.*, 56:139-185, 1996.
- JONES, R.C. X-ray diffraction line profile analysis vs. phosphorus sorption by 11 Puerto Rican soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45:818-825, 1981.
- KAMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5M - NaOH concentration treatment for iron oxids in soils. *Clays Clay Miner.*, 30:401-408, 1982.
- KAMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. *Geoderma*, 29:27-39, 1983.
- KUBELKA, P. & MUNK, F. Ein Beitrag zur Optik der farbanstriche. *Z. Tech. Physik*, 12:593, 1931.
- MACHADO, M.I.C.S.; BRAUNER, J.L. & VIANA, A.C.T. Formas de fósforo na camada arável de solos do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 17:331-336, 1993.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, K.L. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAY AND CLAY MINERALS, 7., Washington, 1958. Proceedings. Washington, 1960. p.317-327.
- MESQUITA FILHO, M.V. & TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence in soils from Cerrado region (Brazil). *Geoderma*, 58:107-123, 1993.
- MURPHY, J. & RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chem. Acta*, 27:31-36, 1962.
- OLSEN, S.R. & SOMMERS, L.E. Phosphorus. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H. & KEENEY, D.R., eds. *Methods of soil analysis. Part 2. 2.ed.* Madison, American Society of Agronomy, 1982. p.403-430 (Agronomy Monograph, 9)
- OLSON, R.V. & ELLIS, R. Iron. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H. & KEENEY, D.R., eds. *Methods of soil analysis. Part 2. 2.ed.* Madison, American Society of Agronomy, 1982. p.301-312 (Agronomy Monograph, 9)
- POTTER, R.O. & KAMPF, N. Argilominerais e óxidos de ferro em Cambissolos e Latossolos sob regime climático térmico-úmido no Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 5:153-159, 1981.
- RHEINHEIMER, D. Dinâmica do fósforo em sistemas de manejo de solos. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000. 210p. (Tese de Doutorado)
- RHEINHEIMER, D.; CASSOL, P.C.; KAMINSKI, J. & ANGHINONI, I. Fósforo orgânico do solo. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O., eds. *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto Alegre, Gênesis, 1999. p.139-157.
- REYES, I. & TORRENT, J. Citrate-ascorbate as a highly selective extractant for poorly crystalline iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61:1647-1654, 1997.
- RUIZ, J.M.; DELGADO, A. & TORRENT, J. Iron-related phosphorus in overfertilized European soils. *J. Environ. Qual.*, 26:1548-1554, 1997.
- SANTA CATARINA. Gabinete de Planejamento e Coordenação Geral. *Atlas de Santa Catarina*. Florianópolis, 1986. 176p.
- SAS INSTITUTE. Procedures guide for personal computers. Version 6. Cary, 1990. 705p.
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminum on iron oxide. VIII. Unit cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of all of them. *Clays Clay Miner.*, 32:36-44, 1984.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Z. Pflanzenernähr. Dueng Bodenkd.*, 105:194-202, 1964.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.379-438 (SSSA Book Series, 1)
- SCHWERTMANN, U.; KODAMA, H. & FISCHER, W.R. Mutual interactions between organic and iron oxides. In: HUANG, P.M. & SCHNITZER, M., eds. *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.223-250. (SSSA Special Publication. 17)
- 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.*, 32:649-654, 1997.
- TORRENT, J. Interactions between phosphate and iron oxide. *Adv. Geocol.*, 30:321-344, 1997.

- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. & BARRÓN, V. Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials. *Clays Clay Miner.*, 40:14-21, 1992.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. & BARRÓN, V. Phosphate sorption by natural hematites. *Europ. J. Soil Sci.*, 45:45-51, 1994.
- WHITTIG, L.D. & ALLARDICE, W.R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A., ed. *Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods. 2.ed.* Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.331-362.
- WYSZECKI, G. & STILES, W.S. *Color science. Concepts and methods, quantitative data and formulae. 2.ed.* New York, John Wiley & Sons, 1982. 950p.