

CESAR CRISPIM VILAR

**INTERAÇÃO ENTRE ATRIBUTOS FÍSICOS, QUÍMICOS E MINERALÓGICOS
COM A CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO E CHUMBO
DE AMOSTRAS DO HORIZONTE A E B DE LATOSSOLOS DO ESTADO DO
PARANÁ TRATADAS COM CALCÁRIO E FOSFATO**

**MARINGÁ
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2010**

CESAR CRISPIM VILAR

INTERAÇÃO ENTRE ATRIBUTOS FÍSICOS, QUÍMICOS E MINERALÓGICOS
E A CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO E CHUMBO DE
AMOSTRAS DO HORIZONTE A E B DE LATOSSOLOS DO ESTADO DO
PARANÁ TRATADAS COM CALCÁRIO E FOSFATO

Dissertação apresentada à
Universidade Estadual de Maringá,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agronomia, na área de concentração
em Solos e Nutrição de Plantas, para
obtenção do título de Mestre.

MARINGÁ
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2010

Dados Internacionais de Catalogação-na-
Publicação (CIP)

(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

Vilar, Cesar Crispim

V697i *Interação entre atributos físicos, químicos e mineralógicos e a capacidade máxima de adsorção de fósforo e chumbo de amostras do horizonte A e B de Latossolos do estado do Paraná tratadas com calcário e fosfato.* / Cesar Crispim Vilar. -- Maringá, 2010.

xiv, 144 f. : il. color., figs., quadros.

Orientador : Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2010.

1. Latossolos - Adsorção de fósforo. 2. Latossolos - Adsorção de chumbo. 3. Função de pedotransferência. 4. Calagem - Adsorção de fósforo. 5. Atributos físicos - Adsorção de fósforo. 6. Atributos físicos - Adsorção de chumbo. 7. Atributos químicos - Adsorção de fósforo. 8. Atributos químicos - Adsorção de chumbo. 9. Atributos mineralógicos - Adsorção de fósforo. 10. Atributos mineralógicos - Adsorção de chumbo. 11. Fosfatagem - Adsorção de chumbo. I. Costa, Antonio Carlos Saraiva da, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

CDD 21.ed. 631.41

Aos meus pais Celso e Fátima, ao meu irmão Gabriel, aos meus avós e a minha
companheira Flávia, pelo apoio, confiança e carinho de sempre

DEDICO.

AGRADECIMENTO

A Deus por sempre me indicar os caminhos a seguir e por possibilitar que eu enfrente os desafios com saúde e coragem.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram nos estudos e na vida.

À Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade de realizar um sonho.

Ao professor Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa pela motivação, companheirismo e conhecimento transmitidos.

Aos amigos de laboratório Allan, Ernani e Alini.

Aos funcionários do laboratório de solos do Departamento de Agronomia, Silvia, Roberto Carlos, Solange, Reinaldo, Anderson e especialmente ao amigo professor Dr. Ivan Granemann de Souza Junior pelos ensinamentos, paciência e companheirismo.

Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Agronomia pelos serviços prestados.

Aos professores do Departamento de Agronomia pela contribuição para a formação.

Ao CNPq e à CAPES pela bolsa de iniciação científica e mestrado, respectivamente.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP pelo fornecimento de equipamento para as análises de difração de raios-X e análise térmica.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTO	IV
SUMÁRIO	V
RESUMO GERAL	1
GENERAL ABSTRACT	2
1 INTRODUÇÃO GERAL	3
2.HIPÓTESE GERAL.....	6
3. OBJETIVOS GERAIS	7
4 CAPÍTULO 1. ATRIBUTOS FÍSICOS, QUÍMICOS E MINERALÓGICOS DE AMOSTRAS DO HORIZONTE A E B DE LATOSSOLOS DO ESTADO DO PARANÁ	8
RESUMO	8
4 CHAPTER 1. PHYSICAL, CHEMICAL AND MINERALOGICAL ATTRIBUTES OF A AND B HORIZONS FROM LATOSOLS SAMPLES OF PARANÁ STATE	9
ABSTRACT	9
4.1. INTRODUÇÃO	10
4.1.1 Estado do Paraná	10
4.1.2 Relevo	10
4.1.3 Geologia.....	11
4.1.4 Clima.....	12
4.1.5 Latossolos	13
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
4.3 MATERIAL E MÉTODOS.....	17
4.3.1 Amostras de solo	17
4.3.2 Calagem dos solos.....	19
4.3.3 Caracterização física e química dos solos	19
4.3.3.1 Análise granulométrica	19
4.3.3.2 Análise química de rotina.....	20

4.3.3.3	Área superficial específica	21
4.3.4	Quantificação das formas de ferro e alumínio.....	21
4.3.4.1	Teores de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico (Fe_t e Al_t)	21
4.3.4.2	Teores de ferro e alumínio livres (Fe_d e Al_d)	22
4.3.4.3	Teores de ferro e alumínio pobremente cristalinos (Fe_o e Al_o).....	22
4.3.5	Análise da fração argila.....	23
4.3.5.1	Obtenção da fração argila.....	23
4.3.5.2	Concentração dos óxidos de ferro	23
4.3.5.3	Obtenção da fração argila desferrificada	24
4.3.5.4	Análise termogravimétrica	24
4.3.5.5	Difratometria de raios - X (DRX)	24
4.3.5.6	Quantificação dos óxidos de ferro presentes na fração argila	25
4.3.5.7	Determinação do grau de substituição isomórfica (SI) de Fe por Al nos óxidos de ferro	25
4.3.5.8	Determinação da dimensão média dos cristais (DMC) para hematita e goethita.....	26
4.3.5.9	Área superficial específica da hematita e da goethita estimada a partir dos dados de difração de raios-X (ASE_d)	27
4.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.4.1	Caracterização física, química e mineralógica dos solos.....	28
4.4.1.1	Análise física do solo	28
4.4.1.2	Análise química dos solos	29
4.4.1.3	Análises mineralógicas	33
4.4.1.3.1	Quantificação dos óxidos de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico, ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) e oxalato ácido de amônio (OAA).....	33
4.4.1.3.2	Mineralogia da fração argila.....	41
4.4.1.3.3	Mineralogia da fração argila desferrificada	43
4.4.1.3.4	Mineralogia da fração argila concentrada em óxidos de ferro	47

4.5. CONCLUSÕES	53
5. CAPÍTULO 2. CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO E CHUMBO EM AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM CALCÁRIO E DE CHUMBO TRATADAS COM FOSFATO APÓS A CALAGEM E SUAS INTERAÇÕES COM ATRIBUTOS FÍSICOS, QUÍMICOS E MINERALÓGICOS DE LATOSSOLOS DO ESTADO DO PARANÁ	54
RESUMO	54
5. CHAPTER 2. PHOSPHORUS AND LEAD MAXIMUM ADSORPTION CAPACITY IN NATURAL AND LIMED TREATED SOILS, AND OF LEAD IN SOIL SAMPLES TREATED WITH PHOSPHATE AFTER LIMING AND THEIR INTERACTION WITH PHYSICAL, CHEMICAL AND MINERALOGICAL ATTRIBUTES OF LATOSOLS FROM PARANÁ STATE	55
ABSTRACT	55
5.1 INTRODUÇÃO	56
5.1.1 Adsorção de fósforo (P)	56
5.1.2 Adsorção de chumbo	60
5.1.3 Adsorção de chumbo após tratamento com fósforo	62
5.1.4 Isotermas de adsorção de fósforo e chumbo	63
5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	66
5.3. MATERIAL E MÉTODOS	67
5.3.1 Amostras de solo (item 4.3.1)	67
5.3.2 Calagem dos solos (item 4.3.2)	67
5.3.3 Caracterização física e química dos solos (item 4.3.3)	67
5.3.4 Quantificação das formas de ferro e alumínio (item 4.3.4)	67
5.3.5 Análise da fração argila (item 4.3.5)	67
5.3.6 Capacidade máxima de adsorção de P	67
5.3.7 Fosfatagem dos solos	68
5.3.8 Capacidade máxima de adsorção de Pb	69
5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.4.1 Correlação entre os atributos físicos, químicos e mineralógicos e a capacidade máxima de adsorção de p de amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c)	71

5.4.1.1 Atributos físicos.....	77
5.4.1.2 Atributos químicos	81
5.4.1.3 Atributos mineralógicos.....	83
5.4.2 Relação entre os atributos físicos, químicos e mineralógicos e a capacidade máxima de adsorção de Pb de amostras naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb _c) e tratadas com calcário e fosfato (CMAPb _{cp})	89
5.4.2.1 Atributos físicos.....	95
5.4.2.2 Atributos químicos	98
5.4.2.3 Atributos mineralógicos.....	100
5.5. CONCLUSÕES.....	104
6. CAPÍTULO 3. FUNÇÕES DE PEDOTRANSFERÊNCIA PARA A ADSORÇÃO DE FÓSFORO E CHUMBO APÓS TRATAMENTO COM CALCÁRIO E CHUMBO TRATADAS COM FOSFATO APÓS CALAGEM DE AMOSTRAS DO HORIZONTE A E B DE LATOSSOLOS DO ESTADO DO PARANÁ	106
RESUMO	106
6. CHAPTER 3. PEDOTRANSFER FUNCTIONS FOR THE PHOSPHORUS AND LEAD ADSORPTION BEFORE AND AFTER SOIL TREATMENT WITH LIMESTONE AND FOR LEAD AFTER SOIL TREATMENT WITH PHOSPHATE AND LIMING FOR THE A AND B HORIZONS OF LATOSOLS.....	107
ABSTRACT	107
6.1 INTRODUÇÃO	108
6.1.1 Funções de pedotransferência (FPT) para a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP).....	108
6.1.2 Funções de pedotransferência (FPT) para a capacidade máxima de adsorção de chumbo (CMAPb).....	112
6.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	113
6.3. MATERIAL E MÉTODOS.....	114
6.3.1 Amostras de solo (ITEM 4.3.1).....	114
6.3.2 Calagem dos solos (ITEM 4.3.2).....	114
6.3.3 Caracterização física e química dos solos (Item 4.3.3).....	114
6.3.4 Quantificação das formas de ferro e alumínio (Item 4.3.4)	114

6.3.5	Análise da fração argila (página item 4.3.5)	114
6.3.6	Capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) (item 5.3.6).....	114
6.3.7	Fosfatagem dos solos (item 5.3.7)	114
6.3.8	Capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb) (item 5.3.8).....	114
6.3.9	Obtenção das funções de pedotransferência (FPTs).....	114
6.3.10	Escolha das funções de pedotransferência (FPTs).....	115
6.3.11	Comparações entre os valores de capacidade máxima de adsorção de fósforo estimada por modelos propostos por outros autores (CMAP _e) e as determinadas neste trabalho (CMAP e CMAP _c).....	115
6.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	117
6.4.1	Funções de pedotransferência.....	117
6.4.1.1	Adsorção de fósforo.....	117
6.4.1.1.1	Atributos físicos.....	117
6.4.1.1.2	Atributos químicos	118
6.4.1.1.3	Atributos mineralógicos.....	119
6.4.1.1.4	Atributos físicos, químicos e mineralógicos	121
6.4.1.2	Adsorção de chumbo	122
6.4.1.2.1	Atributos físicos.....	122
6.4.1.2.2	Atributos químicos	124
6.4.1.2.3	Atributos mineralógicos.....	125
6.4.1.2.4	Atributos físicos, químicos e mineralógicos	127
6.4.2	Comparação entre os valores de capacidade máxima de adsorção de fósforo obtidos neste trabalho (CMAP e CMAP _c) e os estimados pelas funções de pedotransferência de outros autores (CMAP _e).....	128
6.5.	CONCLUSÕES	131
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	133
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Identificação, altitude, geologia, clima e classificação dos Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná	18
Quadro 2. Teores de areia, silte e argila, área superficial específica externa, relação silte/argila e relação textural dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná	29
Quadro 3. Valores de pH em água e em cloreto de potássio, acidez potencial, teores de alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio trocáveis, soma de bases, capacidade de troca de cátions, teor de fósforo disponível, teor de carbono, saturação por bases e saturação por alumínio das amostras dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná 30	
Quadro 4. Valores de pH em cloreto de potássio, acidez potencial, teores de alumínio, cálcio e magnésio trocáveis, capacidade de troca de cátions e saturação por bases das amostras dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná	33
Quadro 5. Teores de ferro e alumínio extraídos por ataque sulfúrico (Fe_t e Al_t), por ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_d e Al_d), por oxalato ácido de amônio (Fe_o e Al_o), índices pedogênicos (Fe_o/Fe_d e Al_o/Al_d) e teor de sílica (SiO_2) por gravimetria para a terra fina seca ao ar (TFSA) dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná	34
Quadro 6. Concentração de maghemita, hematita, goethita, gibbsita, caulinita e argilominerais do tipo 2:1 na fração argila das amostras dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná	42
Quadro 7. Concentrações de gibbsita, caulinita e argilominerais do tipo 2:1 na fração argila desferrificada das amostras dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná	44
Quadro 8. Concentrações de hematita, goethita e maghemita e relação $Hm/(Hm+Gt)$ na fração argila concentrada em óxidos de ferro das amostras dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná 49	
Quadro 9. Diâmetro médio do cristalito (DMC), substituição isomórfica (SI) e área superficial específica (ASE_d) da hematita (Hm) e da goethita (Gt), calculadas com base nos difratogramas de raios-X obtidos dos óxidos de ferro concentrados das amostras dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.....	51
Quadro 10. Volume de solução de P na concentração de $2000\text{ mg de P L}^{-1}$ de solução aplicada em 100 g de tfsa tratada com calcário com base na capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras tratadas com calcário.....	69

Quadro 11. Capacidade máxima de adsorção de fósforo dos horizontes A e B para todas as amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c) ...	73
Quadro 12. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os atributos químicos e a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A e B sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c) ..	83
Quadro 13. Coeficiente linear de correlação de Pearson entre os teores de ferro e alumínio e a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A e B sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c) ..	85
Quadro 14. Coeficiente linear de correlação de Pearson entre os teores de minerais na fração argila total e a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A e B sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c).....	86
Quadro 15. Coeficiente linear de correlação de Pearson entre parâmetros mineralógicos (diâmetro médio do cristalito (DMC), a substituição isomórfica de Fe por Al (SI) e a área superficial específica estimada por DRX (ASE _d), da hematita e da goethita) e a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A e B sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c)	88
Quadro 16. Capacidade máxima de adsorção de chumbo dos horizontes A e B para todas as amostras naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb _c) e tratadas com fósforo após a calagem (CMAPb _{cp})	91
Quadro 17. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os atributos químicos e a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb _c) e tratadas com fósforo após a calagem (CMAPb _{cp})	100
Quadro 18. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os teores de ferro e alumínio e a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras dos horizontes a e b sem tratamento (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb _c) e tratadas com fosfato após a calagem (CMAPb _{cp})	101
Quadro 19. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os teores dos minerais na fração argila total e a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras dos horizontes A e B sem tratamento (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb _c) e tratadas com fosfato após a calagem (CMAPb _{cp})	102
Quadro 20. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre parâmetros mineralógicos (diâmetro médio do cristalito (DMC), a substituição isomórfica de Fe por Al (SI) e a área superficial específica estimada por DRX (ASE _d), da hematita e da goethita) e a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras dos horizontes A e B sem tratamento (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb _c) e tratadas com fosfato após a calagem (CMAPb _{cp})	103
Quadro 21. Metodologia de obtenção e denominação da capacidade máxima de adsorção de fósforo utilizada por diversos autores para a estimativa de funções de pedotransferência.....	116

Quadro 22. Funções de pedotransferência (FPT) para a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c), utilizando atributos físicos dos solos.....	118
Quadro 23. Funções de pedotransferência (FPT) para a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c), utilizando atributos químicos dos solos.....	119
Quadro 24. Funções de pedotransferência para a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c), utilizando atributos mineralógicos dos solos.....	120
Quadro 25. Funções de pedotransferência para a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c), utilizando atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos	122
Quadro 26. Funções de pedotransferência para a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb _c) e tratadas com fosfato após calagem (CMAPb _{cp}), utilizando atributos físicos dos solos.....	123
Quadro 27. Funções de pedotransferência para a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb _c) e tratadas com fósforo após calagem (CMAPb _{cp}), utilizando atributos químicos dos solos	125
Quadro 28. Funções de pedotransferência para a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb _c) e tratadas com fósforo após calagem (CMAPb _{cp}), utilizando atributos mineralógicos dos solos.....	126
Quadro 29. Funções de pedotransferência para a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb _c) e tratadas com fósforo após calagem (CMAPb _{cp}), utilizando atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos.....	128
Quadro 30. Correlação entre os valores de capacidade máxima de adsorção de fósforo estimados (CMAP _e) e os valores determinados nos horizontes A, B e (A e B) para as amostras sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c)	130

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Carta hipsométrica para o Estado do Paraná (IAPAR, 2000).	11
Figura 2. Representação esquemática da geologia e geocronologia para o Estado do Paraná (Fonte: MINEROPAR, 2001).	12
Figura 3. Carta climática do Estado do Paraná (IAPAR, 2000).....	13
Figura 4. Localização esquemática da amostragem dos solos com base no mapa de solos do Estado do Paraná (EMBRAPA, 1981).	17
Figura 5. Relação entre os teores de ferro e alumínio extraídos por oxalato ácido de amônio (Fe_o e Al_o) e teor de carbono orgânico (C) para os horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.....	37
Figura 6. Correlação entre os teores de ferro e alumínio extraídos pelo ataque sulfúrico (a) (Fe_t e Al_t), ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (b) (Fe_d e Al_d), oxalato ácido de amônio (c) (Fe_o e Al_o) e o teor de argila (Arg) dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.	40
Figura 7. Correlação entre o teor de argilominerais do tipo 2:1 (Min. 2:1) e capacidade de troca catiônica (T) de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.	42
Figura 8. Curvas diferenciais da análise termogravimétrica das amostras com elevado teor de caulinita (Ct) e reduzido de gibbsita (Gb) (Palotina Hor. B), com reduzido teor de caulinita e elevado de gibbsita (Arapoti Hor. B) e com elevado (Campo Largo Hor. A) e reduzido (Cianorte Hor.B) teores de argilominerais do tipo 2:1 (Min. 2:1).	45
Figura 9. Difratogramas de raios-X da fração argila desferrificada e tratada com potássio, submetidas a 25°C (K25), a 350°C (K350) e a 550°C (K550), e com magnésio a 25°C (Mg25) e saturadas com etileno-glicol (MgGli). Amostras com elevado teor de caulinita e reduzido de gibbsita (Palotina Hor. B), com reduzido teor de caulinita e elevado teor de gibbsita (Arapoti Hor. B) e com elevado (Campo Largo Hor. A) e reduzido (Cianorte Hor.B) teores de argilominerais do tipo 2:1. (Min. 2:1, Minerais com hidróxi-alumínio entre camadas; Ct: caulinita; Gb: Gibbsita; Ili: Ilita).....	47
Figura 10. Difratogramas obtidos pela análise de raios-X para os horizontes A e B dos solos mais hematíticos (Santa Mariana e Ribeirão do Pinhal) e mais goetíticos (Campo Largo e Palmas) entre todas as localidades.	50
Figura 11. Isotermas de adsorção de fósforo das amostras com menor e maior valor de capacidade máxima de adsorção de fósforo, para as amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c) de Latossolos do Estado do Paraná.	72

Figura 12. Capacidade máxima de adsorção de fósforo para as amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c) dos horizontes A e B de Latossolos do Estado do Paraná.	74
Figura 13. Relação entre a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c) para os horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.....	76
Figura 14. Correlação entre o teor de argila e a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c) para os horizontes A e B de latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.	78
Figura 15. Correlação entre a área superficial específica externa (ASE) e a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP _c) para os horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.	80
Figura 16. Isotermas de adsorção de chumbo das amostras com menor e maior valor de capacidade máxima de adsorção de chumbo, para as amostras naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb _c) e tratadas com fósforo após a calagem (CMAPb _{cp}).....	91
Figura 17. Capacidade máxima de adsorção de chumbo para as amostras naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb _c) e tratadas com fósforo após a calagem (CMAPb _{cp}), dos horizontes A e B de todas as localidades.	92
Figura 18. Relação entre a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb _c) e tratadas com fósforo após calagem (CMAPb _{cp}) para os horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.	94
Figura 19. correlação entre o teor de argila e a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras naturais (cmapb), tratadas com calcário (cmapb _c) e tratadas com fósforo após a calagem (cmapb _{cp}) para os horizontes a e b de latossolos de diversas localidades do estado do paraná.	96
Figura 20. correlação entre a área superficial específica externa (ase) e a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras naturais (cmapb), tratadas com calcário (cmapb _c) e tratadas com fósforo após a calagem (cmapb _{cp}), para os horizontes a e b de de latossolos de diversas localidades do estado do paraná.	97

RESUMO GERAL

VILAR, Cesar Crispim, M.S., Universidade Estadual de Maringá, fevereiro de 2010. **Interação entre atributos físicos, químicos e mineralógicos com a capacidade máxima de adsorção de fósforo e chumbo de amostras do horizonte A e B de Latossolos do Estado do Paraná tratadas com calcário e fosfato.** Professor Orientador: Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa. Professor Co-orientador: Ivan Granemann de Souza Junior.

Em regiões com clima tropical e subtropical são mais comuns os solos mais intemperizados, como os Latossolos. Nesses solos são utilizados adubos fosfatados em grande quantidade, já que, o fósforo apresenta grande interação com esses solos. Com intensas aplicações desses adubos, os solos podem atingir sua capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) e com isso alterar significativamente suas características principalmente quanto a capacidade de reter outros íons como o chumbo (CMAPb) afetando diretamente o equilíbrio ambiental desse sistema. Foram coletadas 14 amostras de horizontes A e B de Latossolos do estado do Paraná, com os objetivos de: a) Encontrar atributos de Latossolos paranaenses que se correlacionam com a CMAP e com a CMAPb; b) Definir se existe diferença, quanto a adsorção de fósforo (P) e de chumbo (Pb), em amostras desses solos naturais e tratadas com calcário e de Pb tratadas com fosfato após a calagem; e c) Encontrar modelos de regressão linear para estimar a CMAP e a CMAPb. Nestas amostras foram determinados alguns atributos físicos, químicos e mineralógicos. As análises foram realizadas no Laboratório de Química e Mineralogia do Solo da Universidade Estadual de Maringá. A CMAP correlacionou-se melhor com os atributos mineralógicos tais como teores de alumínio no extrato sulfúrico, no de ditionito-citrato-bicarbonato eno de oxalato ácido de amônio e teores de gibbsita e goethita. A CMAPb apresentou maior correlação com os atributos químicos como o teor de cátions básicos e a saturação por bases. O tratamento com calcário reduziu a adsorção de P e aumentou a adsorção de Pb e o tratamento com fosfato aumentou a adsorção de Pb. Os modelos que melhor se ajustaram tanto para a CMAP quanto para a CMAPb foram os estimados utilizando todos os atributos analisados. Os resultados possibilitaram concluir que a prática da calagem pode ser fundamental para a redução da adsorção de fósforo pelos solos e que a formação de complexos de superfície de esfera interna parece predominar na adsorção de fósforo e de esfera externa na adsorção de chumbo.

GENERAL ABSTRACT

VILAR, Cesar Crispim, M.S., Universidade Estadual de Maringá, february, 2010. **Interaction between physical, chemical and mineralogical attributes with phosphorus maximum capacity of adsorption and lead of horizon A and B samples from latosols from Paraná State treated with limestone and phosphate.** Adviser: Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa. Co-adviser: Ivan Granemann de Souza Junior.

In regions with tropical and subtropical climates. Latosols are more common and are the most weathered soils. In these soils are used phosphate fertilizers in large quantities, since the phosphate has great interaction with these soils. With intense applications of such fertilizers, the soils can achieve their phosphorus maximum adsorption capacity (PMAC) and significantly alter its characteristics mainly the ability to retain other ions such as lead (PbMAC), affecting directly the environmental balance of the system. Soil samples were collected at 14 A and B horizons of Latosols on Paraná state, with the objectives of: (a) Find which attributes will correlate with the PMAC and PbMAC; b) Define if there is no difference, as the adsorption of phosphorus (P) and lead (Pb) in natural soil samples and treated with limestone and Pb treated with phosphate after liming the soils; and c) Find linear regression models to estimate PMAC and PbMAC. These samples were characterized in their physical, chemical and mineralogical attributes. The analyses were performed in the Laboratory of Chemical and Mineralogical Soil Analysis of the State University of Maringá. The PMAC correlated better with the mineralogical attributes such as aluminum concentration in the sulfuric, the dithionite-citrate-bicarbonate and the ammonium acid oxalate extractions and levels of gibbsite and goethite. The PbMAC presented greater correlation with the chemical attributes such as the c basic cations content and bases saturation. Treatment with limestone reduced the adsorption of P and increased the adsorption of Pb and treatment with phosphate increased the adsorption of Pb. The regression models that better adjusted both PMAC and PbMAC were estimated with all attributes. The results allowed to conclude that the practice of liming may be fundamental for the reduction the P adsorption and the formation of inner sphere surface complex seems to predominate on P adsorption and outer sphere surface complex on Pb adsorption.

1 INTRODUÇÃO GERAL

O Estado do Paraná é um dos maiores produtores agrícolas do Brasil, essa posição é proporcionada basicamente pelo clima, relevo, extensão geográfica e, conseqüentemente, pelos solos do estado. O clima predominante é subtropical quente, entretanto, parte do estado apresenta clima subtropical mais ameno. Essas condições associadas ao relevo do estado resultam na formação de solos com diversos graus de intemperização como: Latossolos, Nitossolos, Argissolos, Cambissolos e Neossolos.

Os Latossolos representam a principal classe de solo nas regiões mais produtivas do estado. Eles são conhecidos como a classe que agrupa os solos mais intemperizados, pois apresenta profundidade, homogeneidade e reduzida diversidade de minerais no perfil. Os solos dessa classe geralmente apresentam elevada concentração de minerais mais resistentes ao intemperismo. Os óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro (óxidos de ferro) e de alumínio (óxidos de alumínio) e a caulinita são os principais minerais encontrados nesses solos. Hematita, goethita e maghemita são os mais representativos óxidos de ferro da fração argila desses solos e a gibbsita o óxido de alumínio.

A quase totalidade das cargas dos óxidos de Fe e Al é dependente de pH. Com isso, nas condições de meio ácido a moderadamente ácido, comumente encontrada nesses solos, os minerais apresentam carga líquida positiva. Cargas positivas em solos agrícolas trazem dois problemas principais. O primeiro é proveniente baixa adsorção de cátions macronutrientes primários essenciais, principalmente Ca^+ , Mg^{2+} e K^+ . Segundo, que as cargas positivas podem causar a adsorção de ânions essenciais às plantas, diminuindo sua disponibilidade, como evidenciado para o fósforo (P). Nesses solos, a principal preocupação dos agricultores e pesquisadores da área é a formação de complexos de superfície de esfera interna entre o P e os óxidos de Fe e Al.

O fosfato pode ser adsorvido nesses solos por duas vias. Uma delas é a formação de complexos de superfície de esfera externa, possivelmente devido às cargas positivas relacionadas aos minerais supracitados. Nesse tipo de interação o íon fosfato fica prontamente disponível para as plantas,

necessitando apenas da troca por outro ânion para passar para a solução do solo. Este tipo de adsorção seria preferível, em detrimento da adsorção por formação de complexos de superfície de esfera interna que ocorre com maior frequência. Na formação de complexos de superfície de esfera interna, a adsorção do fosfato ocorre principalmente pela troca de ligantes em superfícies hidroxiladas, podendo acontecer com maior ou menor intensidade e energia de ligação. O que ocorre é que o fosfato fica adsorvido no sítio da hidroxila e ligado ao mineral por ligação covalente. Com isso, a disponibilidade do P às plantas fica restrito. Portanto, esse P representa grande parte do não-lábil.

A adsorção de fosfato pela formação de complexos de superfície de esfera interna pode ser avaliada pela capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), estimada por isotermas de adsorção. A mais conhecida e difundida isoterma é a de Langmuir. Para sua obtenção, as amostras são submetidas às variadas concentrações do elemento, após a determinação da quantidade adsorvida na fase sólida da amostra, obtém-se a CMAP por meio de ajuste matemático.

A CMAP se correlaciona basicamente com atributos físicos (textura e área superficial específica), atributos químicos (teores totais, livres e pobremente cristalinos de Fe e Al, e fósforo remanescente) e mineralógicos (composição mineralógica cristalinidade e área superficial específica dos minerais).

Na textura do solo, a fração mais fina é a fração argila, que corresponde às partículas menores que 2 μ m. Por apresentarem maior área superficial específica, elas também apresentam maior superfície de reação. Nessa fração, ocorre a maior parte das reações e, com isso, a maior adsorção de P. A influência da área superficial específica na CMAP ocorre no mesmo sentido.

Os teores de Fe e Al total (extraído por ataque sulfúrico), livre (extraído por ditionito-citrato-bicarbonato) e pobremente cristalino (extraído por oxalato ácido de amônio) são correlacionados com a CMAP com muito êxito por vários autores. Em alguns casos, existe correlação positiva ou não existe significância na correlação entre esses atributos e a CMAP. Este fato depende da variação na composição mineralógica do conjunto de amostras utilizadas nos trabalhos.

Hematita, goethita, maghemita e caulinita são os minerais mais estudados quanto à adsorção de P. Em geral, esses minerais de Fe e Al apresentam correlação positiva com a CMAP.

Em decorrência da formação de complexos de superfície de esfera interna com o fosfato, quase sempre se aplica mais P do que o necessário para as plantas. Com isso, alguns solos podem ter atingido ou em algum momento podem atingir sua CMAP. Ocorrido isso, o equilíbrio de cargas se altera e a adsorção de alguns íons muda significativamente. Um deles é o chumbo (Pb^{2+}), que sabidamente pode causar danos ao meio ambiente e à saúde dos seres vivos, principalmente aos mamíferos, devido seu efeito cumulativo. O Pb^{2+} pode chegar ao solo pela aplicação de fertilizantes, corretivos, agrotóxicos e resíduos que o contenham. Sua retenção no solo pode evitar que ele tenha rumos indesejáveis como nos depósitos de águas superficiais ou subterrâneas.

O Pb^{2+} pode ser adsorvido no solo pela formação de complexos de superfície de esfera interna ou externa. Alguns estudos mostram que a adsorção de Pb^{2+} pode ser estudada pela capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb), estimada pela isoterma de Langmuir.

Trabalhos realizados com a adsorção de Pb, utilizando amostras naturais e pré-tratadas com P, indicam que sua adsorção não difere entre os horizontes superficiais e difere significativamente em horizontes sub-superficiais. O menor efeito no horizonte A se deve ao fato da carga líquida negativa ser maior nessa camada, diminuindo, assim, a influência da fosfatagem. A CMAPb é influenciada pelos mesmos atributos que se correlacionam com a CMAP. Em Latossolos de regiões de clima tropical e subtropical, a matéria orgânica, os óxidos de Fe e Al e a caulinita são os que mais influenciam na adsorção desse elemento.

A determinação da CMAP e da CMAPb é dispendiosa em tempo e dinheiro, alguns atributos que influenciam diretamente nelas podem ser determinados com maior facilidade. Assim sendo, existe a preocupação em se elaborar Funções de Pedotransferência (FPT). Essas FPTs são modelos matemáticos, criados com atributos dos solos, utilizados como parâmetros para a determinação indireta da CMAP e da CMAPb. Os principais atributos utilizados para esse fim são aqueles com maior correlação positiva ou negativa com a CMAP e a CMAPb, como os citados acima.

2.HIPÓTESE GERAL

A CMAP e a CMAPb se correlacionam com os atributos físicos, químicos e mineralógicos de Latossolos. É possível identificar esses atributos e elaborar modelos para se estimar com precisão conhecida a CMAP e a CMAPb. A saturação dos solos com P, até a CMAP, pode alterar significativamente a CMAPb.

3. OBJETIVOS GERAIS

Encontrar atributos de Latossolos paranaenses que se correlacionam com a CMAP e com a CMAPb. Definir se existe diferença quanto a adsorção de P e de Pb em amostras desses solos naturais e tratadas com calcário e de Pb tratadas com fosfato após a calagem. Encontrar modelos de regressão linear, que possam estimar, com precisão, a CMAP e a CMAPb.

4 CAPÍTULO 1. ATRIBUTOS FÍSICOS, QUÍMICOS E MINERALÓGICOS DE AMOSTRAS DO HORIZONTE A E B DE LATOSSOLOS DO ESTADO DO PARANÁ

Resumo. O Estado do Paraná apresenta grande variação nas condições pedoambientais, que resulta na formação de diversas classes de solos. Os Latossolos constituem uma das principais classes de solos utilizadas para agricultura. Foram coletadas amostras dos horizontes A e B de Latossolos, onde foram determinados seus atributos físicos, químicos e mineralógicos para o solo sem tratamento e após a aplicação de calcário. Para os solos analisados, a classe textural variou de muito argilosa a média. Os limites da relação silte/argila e da relação textural (B/A) para a classe dos Latossolos foram observados. O pH em KCl variou de 3,8 a 5,8 para as amostras não tratadas com calcário. Após o tratamento, estes valores passaram a variar entre 5,8 e 6,8. Os teores de ferro e alumínio extraídos pelos métodos ataque sulfúrico (Fe_t e Al_t), ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_d e Al_d) e oxalato ácido de amônio (Fe_o e Al_o) também tiveram ampla variação. Os teores de Fe_o e Al_o apresentaram correlação positiva e significativa com o teor de carbono orgânico, respectivamente ($r = 0,49$ e $0,57$, $p < 0,05$). Além disso, os teores de Fe e Al também apresentaram correlação com o teor de argila na seguinte ordem de coeficiente de correlação: Fe_t e Al_t ($r = 0,85$ e $0,93$; $p < 0,01$, respectivamente), Fe_d e Al_d ($r = 0,82$ e $0,46$; $p < 0,01$, respectivamente) e Fe_o Al_o ($r = 0,77$ e $0,44$; $p < 0,01$, respectivamente). A mineralogia da fração argila dos solos é dominada por caulinita e apresenta, em média, a seguinte ordem crescente de teores: caulinita > hematita > argilominerais do tipo 2:1 > gibbsita > goethita > maghemita.

4 CHAPTER 1. PHYSICAL, CHEMICAL AND MINERALOGICAL ATTRIBUTES OF A AND B HORIZONS FROM LATOSOLS SAMPLES OF PARANÁ STATE

Abstract. The Paraná State presents large pedoambiental variations which results in the formation of various classes of soils. The Latosols are one of the major classes of land used for agriculture purposes. Soil samples of the A and B horizons where colleted from Latosols, with very different physical, chemical and mineralogical attributes. The soils samples were used without treatment and after application of limestone. For the analyzed soils, the limits of silt/clay and textural ratios (B/A) for the Latosol class have been observed. The pH on KCl varied from 3.8 to 5.8 for natural samples. After liming, these values varied from 5.8 to 6.8. The levels of iron and aluminum extracted with sulphuric acid (Fet and Alt), sodium dithionite-citrate-bicarbonate (Fed and Ald) and acid ammonium oxalate (Feo and Alo) methods also had wide variation. The Feo and Alo concentration values had significant positive correlation with organic carbon content ($r=0.49$ and 0.57 , $p < 0.05$; respectively). Furthermore, Fe and Al content values also presented a high correlation with the clay content in the following order: Fet and Alt ($r = 0.85$ and 0.93 ; $p < 0.01$, respectively), Fe_d and Al_d ($r=0.82$ and 0.46 ; $p<0.01$, respectively) Fe_o and Al_o ($r= ,0.77$ and 0.44 ; $p < 0.01$, respectively). The soil mineralogy of the clay size fraction is dominated by kaolinite and presents, on average, the following descending levels: kaolinite > hematite > clay minerals 2: 1 > gibbsite > goethite > maghemite.

4.1. INTRODUÇÃO

4.1.1 Estado do Paraná

O Estado do Paraná localiza-se no norte da Região Sul do Brasil. O estado é de grande representação no cenário agrícola nacional e internacional, sendo que sua produção agrícola representa cerca de 25 % da produção nacional. No entanto, o estado apresenta algumas particularidades. Uma delas é o grande número de classes de solo, devido às variações pedoambientais que ocorrem em sua área de abrangência. O Estado do Paraná está em uma região basicamente intertropical, que permite a ocorrência de solos mais intemperizados, onde o relevo permite. Contudo, os atributos desses solos variam de acordo com as mudanças nos fatores externos e processos internos de formação dos mesmos, que são influenciados basicamente pelo relevo, pela geologia, pelo clima e pelos organismos.

4.1.2 Relevo

O Estado do Paraná pode ser dividido em cinco regiões geomorfológicas, graças aos grandes rios delimitadores de paisagem presentes no estado. As regiões são, da região Leste para Oeste: Litoral, Serra do Mar, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Terceiro Planalto (MAACK, 1981; EMBRAPA, 1984).

O Litoral corresponde à Região Costeira, compreende a planície que se inicia na fronteira com o mar e se encerra na Serra do Mar, sua altitude varia de 0 a 10 m (CAMARGO, 1998). A Serra do Mar compreende a região com maiores altitudes no estado, como o Pico Paraná com 1.922 m (IAPAR, 2000), é uma cadeia marítima que faz divisa com o Primeiro Planalto. Este, por sua vez, apresenta duas zonas, a zona norte com relevo mais montanhoso apresenta altitude de até 1.300 m e a zona sul onde o relevo é mais suave, variando entre 850 e 900 m de altitude (IAPAR, 2000), que é denominada também de Planalto de Curitiba. O Segundo Planalto inicia-se no fim do Primeiro e têm as maiores altitudes no centro e ao sul, entre 1.100 e 1.200 m,

ao norte a altitude é menor variando entre 350 e 550 m. O Terceiro Planalto inicia-se ao término do Segundo Planalto e tem seu término no extremo oeste do estado, sua altitude varia de 157 m no Rio Paraná a 1.200 m na escarpa Mesozóica (Figura 1).

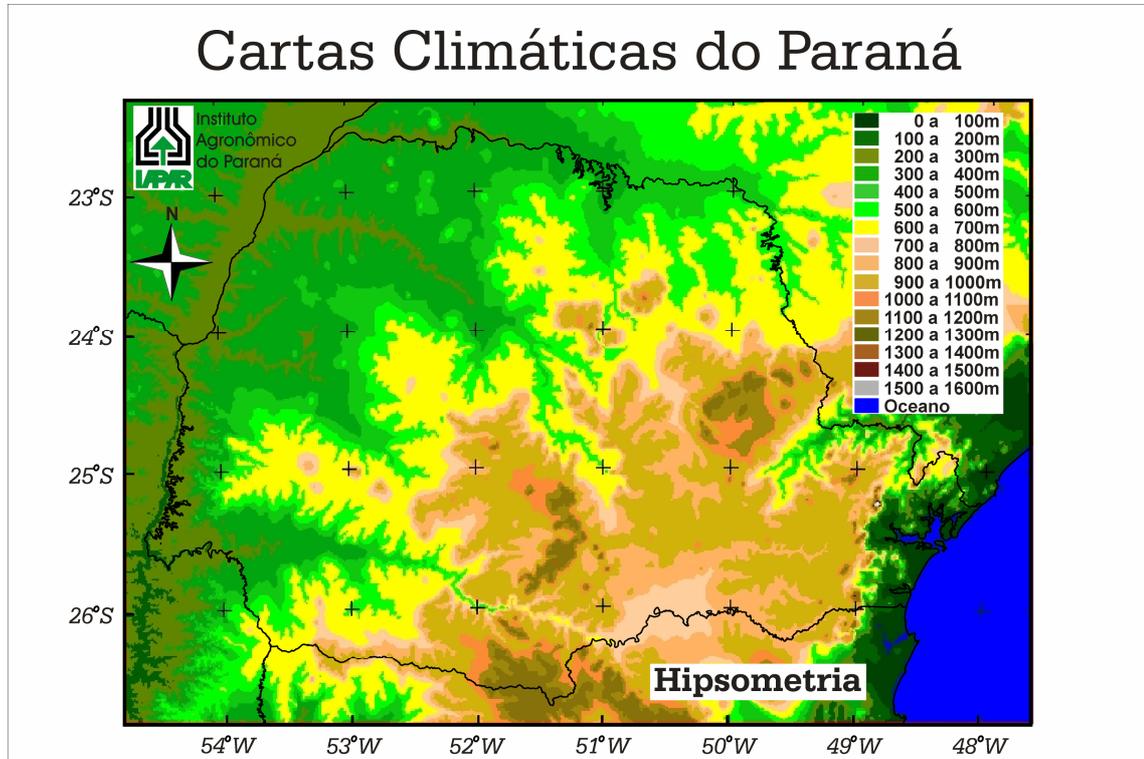


Figura 1. Carta hipsométrica para o Estado do Paraná (IAPAR, 2000).

4.1.3 Geologia

O Estado do Paraná é constituído por grande número de formações geológicas. Registros mostram que a evolução da geologia do estado iniciou a mais de 2,8 bilhões de anos (Mineropar, 2001). Por volta de 570 milhões de anos atrás, as rochas eram basicamente magmáticas e metamórficas, constituindo-se o que é denominado de Escudo (Mineropar, 2001, 2006). Após este período, a oeste, houve o recobrimento vulcânico e sedimentar desse Escudo, que ocorreu no período Mesozóico.

Generalizando, o Estado do Paraná é constituído basicamente por quatro “grupos” de rocha (Figura 2). O primeiro e mais antigo é o do Primeiro Planalto e Litoral, constituído pelo Escudo do Paraná, que contém basicamente

rochas magmáticas de alto e baixo grau metamórfico e magmáticas ácidas, formadas no período Protozóico Inferior, Protozóico Superior e Paleozóico Inferior, respectivamente. O segundo grupo, Segundo Planalto, foi criado no Paleozóico, após a deposição de sedimentos e magma, sendo então constituído basicamente pela cobertura sedimentar e pela Bacia vulcano-sedimentar. O terceiro e mais recente grupo é o do Terceiro Planalto, o qual surgiu após a deposição de sedimentos e magma sobre o Escudo no período Mesozóico. O terceiro e mais representativo grupo contém, a noroeste, a cobertura sedimentar e alguns sedimentos inconsolidados, a oeste e sudoeste, a maior ocorrência é a de rochas magmáticas básicas ou alcalinas. A ocorrência de variadas condições de material de origem permite que os solos do estado tenham grande variação em seus atributos físicos, químicos e mineralógicos.

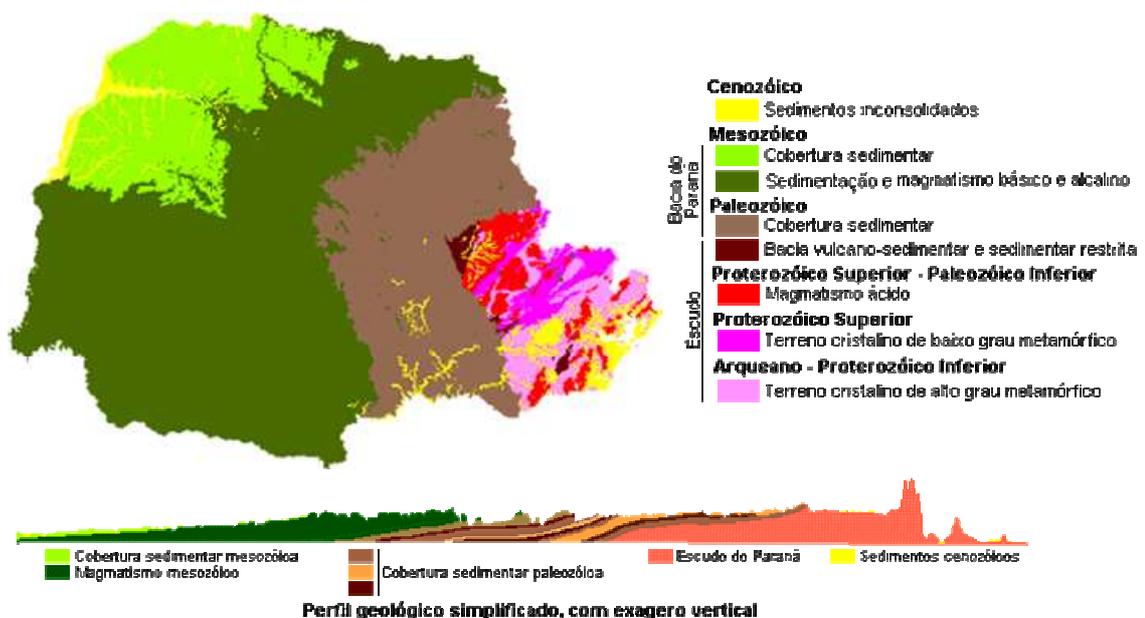


Figura 2. Representação esquemática da geologia e geocronologia para o Estado do Paraná (Fonte: Mineropar, 2001).

4.1.4 Clima

De acordo com as Cartas Climáticas do Paraná (IAPAR, 2000), usando a classificação de clima de Köppen, o estado é representado pelo clima

mesotérmico (C). Entretanto, é ainda dividido em dois tipos, Cfa e Cfb (Figura 3).

A maior ocorrência é a do tipo Cfa, que apresenta verões mais quentes (temperatura média do mês mais quente acima de 22°C) com maiores quantidades de chuva, no entanto, sem estação seca definida e risco baixo de geadas. Este tipo ocorre em toda a Região Oeste e Norte do estado em altitudes inferiores a 850 – 900 m.

Na Região Sul, predomina o tipo Cfb, caracterizado por temperaturas mais amenas (temperatura média do mês mais quente inferior a 22°C), sem estações secas definidas e com maior risco de geadas severas, comparado ao Cfb.

A interação das diferenças no clima e na geologia promove alterações dos atributos dos solos formados nessas diferentes condições pedoambientais.

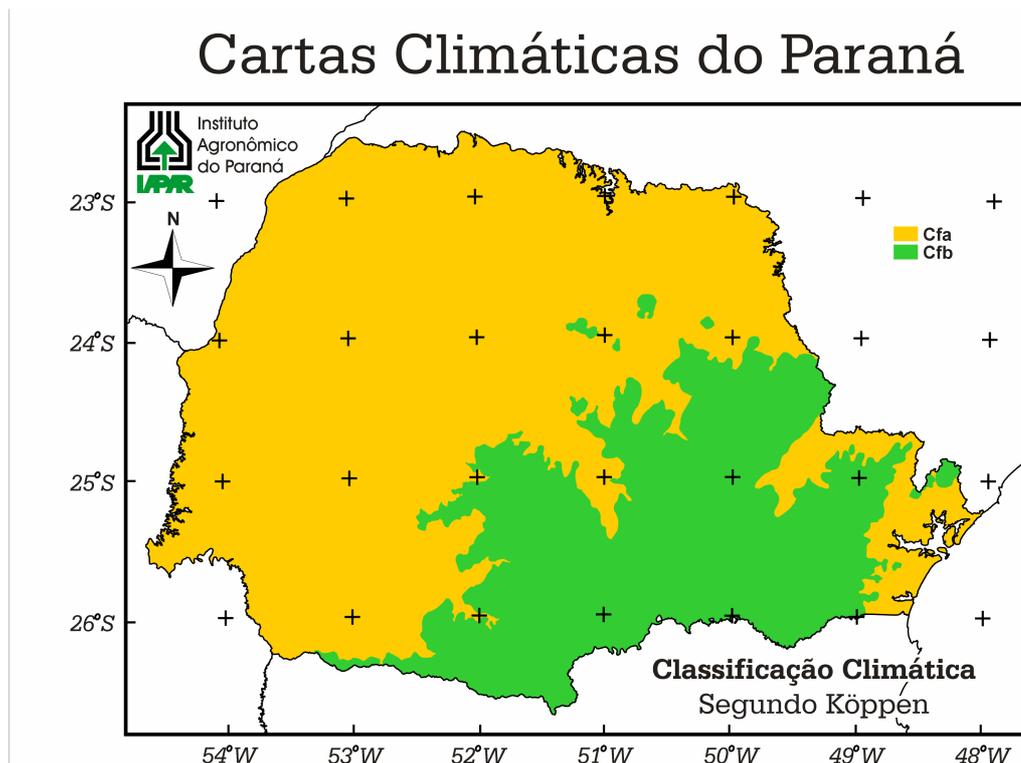


Figura 3. Carta climática do Estado do Paraná (IAPAR, 2000).

4.1.5 Latossolos

Os fatores externos e processos internos agindo diferentemente em diversas localidades do estado produzem solos com características

contrastantes. O Estado do Paraná é muito rico em amplitude de condições para a formação dos solos, com isso é comum ampla variabilidade pedológica (SOUZA JUNIOR, 2009). A classe de solo mais representativa da ampla diversidade de solos, em âmbito nacional, é a dos Latossolos (KER, 1997). O termo Latossolo foi proposto a princípio pelo pedólogo americano Charles E. Kellog, em 1949, e deriva das palavras em latim “laterite” e “solum”, tijolo e solo, respectivamente, conotando material altamente intemperizado. Os Latossolos são vistos como solos altamente intemperizados e com mineralogia relativamente simples, composta por pequena gama de minerais (KER, 1997).

Os Latossolos são associados com relevo mais aplainado, onde as condições são mais apropriadas para o envelhecimento do solo e formação do horizonte B-latossólico, embora, sua ocorrência não seja restrita a este tipo de relevo (CORRÊA, 1984).

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação do Solo - SiBCS (EMBRAPA, 2006), para se incluir nessa classe, os solos têm que apresentar horizonte sub-superficial B-latossólico (Bw). Este horizonte deve ser mineral, com constituintes em estágio avançado de intemperização, baixa relação silte/argila, espessura mínima de 50 cm e homogeneidade no perfil.

O Estado do Paraná apresenta o maior número de classes distintas de Latossolos (EMBRAPA, 1984), variando em sua cor (vermelhos, amarelos e brunos), na saturação por bases (distróficos, saturação por bases < 50 % e eutróficos, saturação por bases ≥ 50 %), na mineralogia (cauliníticos e oxidicos) e na textura (argilosos e de textura média) (SOUZA JUNIOR, 2009).

A textura dos Latossolos, no Estado do Paraná, varia de arenosa a muito argilosa, pois apresenta materiais de origem que vão de rochas magmáticas à sedimentares (MINEROPAR, 2001). Souza Junior (2009), estudando 307 amostras do horizonte B do estado, concluiu que os solos são muito variáveis quanto à textura e que existe a predominância de solos argilosos, exceto para solos formados a partir do arenito no Terceiro Planalto.

Assim como para a textura, os atributos químicos dos Latossolos são muito variáveis, sendo encontrados desde Latossolos com caráter distrófico a eutrófico (EMBRAPA, 1984). Souza Junior (2009) encontrou valores de saturação por alumínio de até 98%, evidenciando o processo de intenso intemperismo e lixiviação de bases. Os valores de capacidade de troca

catiônica, encontrados pelo autor, também tem ampla variação, sendo em alguns casos correlacionados ou não com o teor de argila, de carbono e espécies minerais presentes.

A mineralogia dos Latossolos é composta basicamente por caulinita, gibbsita, óxidos de ferro e alumínio, podendo coexistir em pequenas quantidades minerais como ilita, quartzo e argilominerais do tipo 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas (SOUZA JUNIOR, 2009). Nesses solos, as condições de pluviosidade, drenagem, pH e potencial de sílica, alumínio e ferro são determinantes na predominância de um mineral sobre outro (KER, 1997).

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar os atributos físicos, químicos e mineralógicos dos horizontes A e B de Latossolos sob diferentes condições pedoambientais do Estado do Paraná. Estudar a correlação existente entre esses atributos.

4.3 MATERIAL E MÉTODOS

4.3.1 Amostras de solo

Amostras de solos foram escolhidas com base no mapa de solos do Estado do Paraná (EMBRAPA, 1981). Amostras de diferentes classes de Latossolos do estado foram escolhidas de forma que melhor representassem as diversas condições pedoambientais com base no mapa de solos do levantamento feito pela EMBRAPA (1981) (Figura 4 e Quadro 1). A coleta das amostras foi realizada em floresta natural ou plantada e em relevo suave. Na coleta, foi feita a identificação morfológica do perfil. Depois foram coletados aproximadamente 15 kg de amostra do horizonte A e 10 kg do horizonte B de Latossolos de 12 municípios paranaenses (Quadro 1).

Para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA), as amostras foram secas ao ar e peneiradas em peneiras com abertura de 2 mm. Depois, 1 kg de cada amostra foi acondicionado em frascos de polietileno, à sombra e em local fresco.

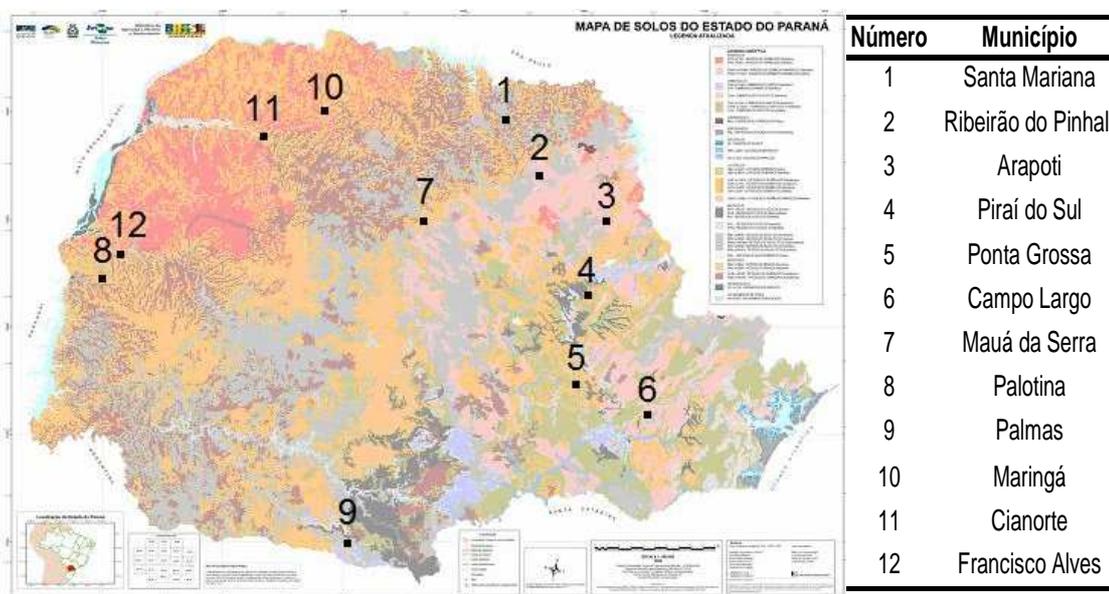


Figura 4. Localização esquemática da amostragem dos solos com base no mapa de solos do Estado do Paraná (EMBRAPA, 1981).

Quadro 1. Identificação, altitude, geologia, clima e classificação dos Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná

Amostra	Município	Localidade, altitude ⁽¹⁾	Geologia ⁽²⁾	Clima ⁽³⁾	Classe ⁽⁴⁾
1	Santa Mariana	Segundo Planalto, entre 600 - 700 m	Sedimentação de magma básico ou alcalino	Cfa	Latossolo Vermelho distroférico
2	Ribeirão do Pinhal	Segundo Planalto, entre 600 - 700 m	Cobertura sedimentar paleozóico	Cfa	Latossolo Vermelho distrófico
3	Arapoti	Segundo Planalto, entre 600 - 700 m	Cobertura sedimentar paleozóico	Cfa	Latossolo Bruno distrófico
4	Piraí do Sul	Segundo Planalto, entre 1.200 - 1.300 m	Magmático ácido	Cfb	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico
5	Ponta Grossa	Primeiro Planalto, entre 1.000 - 1.100 m	Cobertura sedimentar paleozóico	Cfb	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico
6	Campo Largo	Primeiro Planalto, entre 1.100 - 1.200 m	Sedimentos inconsolidados	Cfb	Latossolo Amarelo distrófico
7	Mauá da Serra	Segundo Planalto, entre 500 - 600 m	Sedimentação de magma básico ou alcalino	Cfa	Latossolo Vermelho distrófico
8	Palotina	Terceiro Planalto, entre 100 - 200 m	Sedimentação de magma básico ou alcalino	Cfa	Latossolo Vermelho eutroférico
9	Palmas	Terceiro Planalto, entre 1.000 - 1.100 m	Sedimentação de magma básico ou alcalino	Cfb	Latossolo Bruno distroférico
10	Maringá	Terceiro Planalto, entre 100 - 200 m	Sedimentação de magma básico ou alcalino	Cfa	Latossolo Vermelho distroférico
11	Cianorte	Terceiro Planalto, entre 100 - 200 m	Cobertura sedimentar mesozóico	Cfa	Latossolo Vermelho distrófico
12	Francisco Alves	Terceiro Planalto, entre 100 - 200 m	Cobertura sedimentar mesozóico	Cfa	Latossolo Vermelho distrófico

⁽¹⁾ altitude de acordo com a carta hipsométrica do IAPAR (2000); ⁽²⁾ geologia de acordo com Mineropar (2001); ⁽³⁾ classificação climática de Köppen, de acordo com as cartas climáticas do IAPAR (2000); ⁽⁴⁾ classificação dos solos até o terceiro nível categórico de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (EMBRAPA, 2006).

4.3.2 Calagem dos solos

Foram separados 200 g de cada amostra da TFSA dos solos e colocados em frascos plásticos de 500 mL. Essa alíquota foi tratada com carbonato de cálcio (CaCO_3) e carbonato de magnésio (MgCO_3) na proporção 2:1, em pó, em quantidade suficiente para atingir saturação por bases de 70 %. O cálculo da massa necessária foi realizado conforme a necessidade de calagem (NC) pela fórmula: $\text{NC} = [(V2 - V1) \times T]/100$, em que $V2=70\%$, $V1$ =saturação por bases atual, T = capacidade de troca de cátions e NC = necessidade de calcário em t ha^{-1} . Após o tratamento, as amostras foram homogeneizadas, umedecidas e levadas à estufa a $50\text{ }^\circ\text{C}$. Foram feitos vários ciclos de umedecimento e secagem até 45 dias de incubação. Antes de cada umedecimento, foi realizada a mistura e homogeneização das amostras.

4.3.3 Caracterização física e química dos solos

4.3.3.1 Análise granulométrica

A TFSA foi submetida à análise granulométrica pelo método da pipeta, conforme metodologia descrita em EMBRAPA (1997). Cinquenta gramas de cada amostra foi agitada na presença de dispersante $\text{NaOH } 0,02 \text{ mol L}^{-1}$, por 8 horas. A fração areia ($>0,05 \text{ mm}$) foi separada por peneiramento. O restante do material disperso (argila + silte) foi acondicionado em provetas volumétricas de vidro de 1 L de capacidade, onde permaneceram até o tempo necessário para sedimentar o silte e a argila, de acordo com a temperatura. A fração argila foi determinada após secagem de uma alíquota de 25 mL, retirada da proveta após o tempo de sedimentação do silte, conforme a Lei de Stockes. O teor de silte foi calculado por diferença entre a massa de TFSA dispersa e os teores de areia e argila.

4.3.3.2 Análise química de rotina

As análises químicas de rotina da TFSA foram feitas no Laboratório de Química e Mineralogia dos solos – LQMS da Universidade Estadual de Maringá – UEM. As metodologias de análise foram baseadas nos protocolos descritos em EMBRAPA (1997).

O pH dos solos foi determinado em água e em KCl 0,01 mol L⁻¹. Cerca de 10 cm³ de cada amostra foi agitada (160 rpm) por 10 minutos, com as respectivas soluções. Após repouso de 30 minutos, o sobrenadante foi utilizado para se determinar o pH, com o auxílio de eletrodo e termômetro.

A acidez potencial (Al³⁺ + H⁺) foi determinada por titulação em acetato de cálcio 1 mol L⁻¹. Dez cm³ de cada amostra e 75 mL de acetato de cálcio foram agitados a 160 rpm, por 10 minutos. Após 12 horas de repouso, 25 mL do extrato foi titulado com solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹, na presença de fenolftaleína como indicador ácido.

Os cátions Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ foram extraídos com solução de KCl 1 mol L⁻¹. Utilizou-se relação solo:solução da ordem de 1:10. Os elementos Ca²⁺ e Mg²⁺ foram determinados no sobrenadante por espectrofotometria de absorção atômica. O Al³⁺ foi determinado por titulação. Uma alíquota de 25 mL foi retirada do sobrenadante para titulação com uma solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹, na presença de fenolftaleína como indicador.

Os teores de P e K⁺ disponíveis foram extraídos com solução Mehlich-1 com relação solo solução de 1:10. Os elementos foram determinados no sobrenadante após 10 minutos de agitação (160 rpm) e 30 minutos de repouso. O P foi determinado pelo método colorimétrico e o potássio por fotometria de emissão de chama.

O teor de carbono orgânico foi determinado conforme metodologia descrita em Raji (2001), pela decomposição do material orgânico através da oxidação (Walkley – Black). Utilizou-se dicromato de potássio como agente oxidante e ácido sulfúrico como fornecedor de energia para a reação. O dicromato de potássio excedente, no sobrenadante, foi titulado com solução padronizada de sulfato ferroso. O indicador utilizado foi a difenilalanina.

Nas amostras tratadas com calcário, foram feitas, através das mesmas metodologias, as análises de pH em KCl, teores de Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ e H⁺+Al³⁺.

4.3.3.3 Área superficial específica

A área superficial específica externa (ASE) foi determinada pelo método BET (BRUNAUER et al., 1938) em um equipamento *Quantachrome Quantasorb Surface Area Analyser* através de isoterma de adsorção do N₂. Cerca de 2 g de TFSA foi colocada em estufa a 105 °C durante 24 h. Após esse período, as amostras foram acondicionadas em dessecador de sílica e retiradas uma a uma para análise. Aproximadamente 0,5 g de amostra foi colocado em porta amostra de quartzo para determinação da ASE.

4.3.4 Quantificação das formas de ferro e alumínio

4.3.4.1 Teores de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico (Fe_t e Al_t)

Cerca de 1 g da TFSA de cada amostra foi adicionada, em duplicata, em tubos de ensaio de vidro com capacidade de 75 mL. Nesses tubos, foram adicionados 5 mL de água destilada e 5 de ácido sulfúrico concentrado (98 %). Em seguida, os tubos foram colocados em bloco aquecedor e aquecidos lentamente até 250 °C. Após esse período, os tubos foram retirados do bloco para resfriarem até temperatura ambiente, quando receberam 3 mL de ácido nítrico, para a digestão da matéria orgânica. Os tubos foram novamente aquecidos até 350 °C e deixados a essa temperatura por 1 hora. A solução foi filtrada, em papel filtro quantitativo, e o transferida para um balão de 250 mL. Nesse extrato, foram determinados os teores de ferro e alumínio por espectrofotometria de absorção atômica.

O papel filtro e o material residual retido após a filtragem foram transferidos para cadinhos de porcelana e incinerados a 550 °C durante 4 h para determinação gravimétrica do teor de sílica (SiO₂) da TFSA (SOUZA JUNIOR, 2009).

4.3.4.2 Teores de ferro e alumínio livres (Fe_d e Al_d)

Os teores de ferro e alumínio livres (Fe_d e Al_d) foram determinados na TFSA pelo método do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), descrito em Mehra e Jackson (1960). Aproximadamente 1 g, de cada amostra, foi colocada em tubos de ensaio de 75 mL, em duplicata. Nos tubos, foram adicionados 50 mL de solução de citrato e bicarbonato de sódio e levados ao banho maria. A temperatura foi mantida entre 70 e 75 °C. Depois de atingido esse equilíbrio, foi adicionado cerca de 1 g de ditionito de sódio. Os tubos foram agitados periodicamente em um agitador do tipo Vortex. Quando as amostras estavam reduzidas completamente, cor acinzentada, o sobrenadante foi colocado em frascos de polietileno e o resíduo DCB foi transferido para tubos de centrífuga, onde passaram por sucessivas lavagens para retirar todo o Fe e Al da solução. No extrato, foram determinados os teores de Fe e Al por espectroscopia de absorção atômica num equipamento GBC 932 – AA.

4.3.4.3 Teores de ferro e alumínio pobremente cristalinos (Fe_o e Al_o)

Os teores de Fe_o e Al_o da TFSA, associados aos materiais com baixo grau de cristalinidade, foram determinados após a extração com oxalato ácido de amônio (OAA) (CAMARGO et al., 1986). Aproximadamente 0,25 g de cada amostra da TFSA, em duplicata, foi adicionada em tubos de centrífuga de 50 mL, os quais foram recobertos com papel alumínio para evitar a penetração de luz durante a extração. Em cada amostra, foram adicionados 25 mL de solução de oxalato ácido de amônio, com pH 3. Os tubos foram agitados por 4 horas e, após esse período, foram centrifugados e o sobrenadante acondicionado em frascos de polietileno.

As determinações dos teores de Fe_o e Al_o foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando-se um espectrofotômetro modelo GBC 932 AA, com chama de ar-acetileno para o ferro e de acetileno-óxido nitroso para o Al.

4.3.5 Análise da fração argila

4.3.5.1 Obtenção da fração argila

Para a obtenção da fração argila, 100 g da TFSA foram colocadas em frascos de polietileno e agitadas por 8 horas com agente dispersante NaOH $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Depois de dispersas, as amostras foram peneiradas, para separação da areia ($> 0,05 \text{ mm}$), e colocadas em garrafas PET de 2 L. A fração argila foi retirada por sucessivos sifonamentos respeitando-se o tempo de sedimentação da fração silte, conforme a Lei de Stockes. Depois, a suspensão de argila foi transferida para outra garrafa PET de 2 L e floculada com MgCl_2 . A fração silte foi considerada o resíduo após a retirada de toda a fração argila. As frações areia e silte foram secas em estufa a $65 \text{ }^\circ\text{C}$. A fração argila foi lavada com água bi-destillada, até a retirada de todo o sal, congelada e liofilizada para análises posteriores.

4.3.5.2 Concentração dos óxidos de ferro

A concentração dos óxidos de ferro foi baseada na dissolução seletiva da caulinita, da gibbsita e dos minerais aluminossilicatados de baixo grau de cristalinidade (NORRISH; TAYLOR, 1961). Em duplicata, 2 g de cada amostra foram colocadas em recipientes de teflon de 150 mL, onde foram adicionados cerca de 100 mL de solução de NaOH 5 mol L^{-1} . Os recipientes foram colocados em banho de areia e aquecidos até a fervura, mantida por 1 hora. Após o resfriamento, o sobrenadante foi descartado e o resíduo lavado por 2 vezes com NaOH 1 mol L^{-1} e por várias vezes com HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (SINGH; GILKES, 1991). Esse procedimento foi repetido até que a solução sobrenadante atingisse pH 1, para a total remoção da sodalita (NETTO, 1996). Depois, o resíduo foi lavado uma vez com carbonato de amônio para tamponamento e 3 vezes com água deionizada. Os resíduos sólidos dos tratamentos foram congelados com N_2 - líquido e liofilizados.

4.3.5.3 Obtenção da fração argila desferrificada

O procedimento utilizado para a extração do ferro e alumínio DCB foi também feito na fração argila. Contudo, para essa fração, a matéria orgânica foi removida usando-se cloro ativo, com solução de NaOCl 6 % e pH ajustado a 9,5 (SOUZA JUNIOR, 2009). Depois, o resíduo DCB foi congelado, liofilizado e armazenado para posteriores análises.

4.3.5.4 Análise termogravimétrica

Os resíduos DCB (fração argila desferrificada) foram encaminhados para análise termogravimétrica com intuito de quantificar a caulinita e a gibbsita presente nas amostras. As análises foram feitas no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá – COMCAP-UEM, em equipamento Netzsch modelo STA 409 PG/4/G Luxx. O fluxo utilizado foi 30 mL min⁻¹, com um aumento na temperatura de 20°C min⁻¹, e amplitude de 22 a 1000°C. Os dados de perda de massa foram analisados no programa Origin 8.0, onde foram calculadas as porcentagens de caulinita, gibbsita e residual pela perda de massa característica para cada mineral.

4.3.5.5 Difratomia de raios - X (DRX)

Os óxidos de ferro concentrados foram submetidos à análise de raios - X (DRX) num equipamento Shimadzu XRD 6000, equipado com cátodo de Cu, filtro de Ni e radiação K α , operando a 30 mA e 40 kV. A velocidade de varredura foi 0,02 °2 θ /0,6 s numa amplitude de 5 a 70 °2 θ em lâminas não orientadas na forma de pó (WHITTING; ALLARDICE, 1986).

A fração argila desferrificada, após extração com DCB, foi dividida em duas partes, sendo a primeira saturada com MgCl₂ e a segunda com KCl. Ambos os tratamentos foram utilizados para se obter a lâminas de vidro com as amostras orientadas. Depois, as lâminas saturadas com Mg foram glicoladas. As lâminas saturadas com K foram aquecidas a 350 e 550 °C e analisadas. Todos os tratamentos foram submetidos à análise de difração de raios X, no mesmo

equipamento dos óxidos de ferro concentrados. Entretanto, operando com velocidade de varredura de $0,02 \text{ } ^\circ 2\theta/0,6\text{s}$ numa amplitude de 2 a $30 \text{ } ^\circ 2\theta$.

O tratamento dos difratogramas foi feito com o auxílio do programa Grams Galactic 3.0[®], onde foram estimadas as características de cada reflexo (posição, área, altura e largura à meia altura) para todas as amostras.

4.3.5.6 Quantificação dos óxidos de ferro presentes na fração argila

A participação percentual dos óxidos de ferro presentes na fração argila concentrada em óxidos de ferro foi calculada conforme metodologia proposta por Costa et al. (1999). As porcentagens de hematita (Hm), goethita (Gt) e maghemita (Mgh) foram calculadas com base na área dos reflexos d_{012} , d_{110} e d_{220} , respectivamente. Considerando que o reflexo da Hm e da Mgh representam 30 % e o da Gt de 100 %, da intensidade relativa, os cálculos foram feitos da seguinte maneira:

$$\text{Hm (\%)} = 100 \times [(3,5 \times \text{Área Hm } d_{012}) / ((3,5 \times \text{Área Mh } d_{220}) + (3,5 \times \text{Área Hm } d_{012}) + (1 \times \text{Área Gt } d_{110}))];$$

$$\text{Gt (\%)} = 100 \times [(3,5 \times \text{Área Gt } d_{110}) / ((3,5 \times \text{Área Mh } d_{220}) + (3,5 \times \text{Área Hm } d_{012}) + (1 \times \text{Área Gt } d_{110}))];$$

$$\text{Mh (\%)} = 100 \times [(3,5 \times \text{Área Mgh } d_{220}) / ((3,5 \times \text{Área Mh } d_{220}) + (3,5 \times \text{Área Hm } d_{012}) + (1 \times \text{Área Gt } d_{110}))].$$

O teor de maghemita também foi estimado utilizando a susceptibilidade magnética assim como descrito em Souza Junior (2009).

4.3.5.7 Determinação do grau de substituição isomórfica (SI) de Fe por Al nos óxidos de ferro

A substituição isomórfica de Fe por Al foi estimada avaliando-se a contração da cela unitária, obtida via DRX, nos óxidos de ferro concentrados em função do grau de substituição de Fe por Al.

Para a goethita, foi utilizada a equação desenvolvida por Schulze (1984), que propõe a seguinte relação entre os eixos c e a:

$$\text{Al (\%)} = 1730 - 570,0 c; \text{ onde } c = ((1/d_{111})^2 - (1/d_{102})^{-1/2}).$$

Para a hematita, foi utilizada a equação desenvolvida por Schwertmann et al. (1979), através da correlação entre o eixo a da célula unitária obtido tanto pela posição do plano d_{110} , como pela posição do plano d_{300} :

$$AI (\%) = 3076,8 - 610,7 a; \text{ onde } a = d_{110} \times 2, \text{ ou } a = d_{300} \times 3,464.$$

4.3.5.8 Determinação da dimensão média dos cristais (DMC) para hematita e goethita

A DMC da goethita foi calculada a partir da largura a meia altura (LMA) das reflexões d_{110} e d_{111} . Para a hematita, a partir da LMA das reflexões d_{104} e d_{110} , utilizou-se a equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1954): $DMC_{hkl} = (K \times l \times 57,3) / \beta \times \cos\theta$

Em que:

DMC_{hkl} = DMC na direção perpendicular ao plano hkl (nm);

K = constante (0,9);

l = comprimento de onda da fonte de raios – X;

θ = ângulo de Bragg;

57,3 = fator de transformação de graus para radianos;

β = largura do pico a meia altura corrigida dada em $^{\circ}2\theta$

Para a obtenção da largura de pico a meia altura foi utilizada a equação:

$Y = 1,0005 - 4,3335 X^2 + 4,9618 X^{2,5} - 1,6277 X^3$, da mesma forma utilizada por Melo (1998), para baixos ou moderados ângulos de 2θ

Onde:

$Y = \beta / B$;

$X = b / B$;

B = Largura a meia altura da reflexão dado em $^{\circ}2\theta$

b = largura a meia altura instrumental dado em $^{\circ}2\theta$ obtido através do uso do silício como padrão interno em cada amostra.

4.3.5.9 Área superficial específica da hematita e da goethita estimada a partir dos dados de difração de raios-X (ASE_d)

A ASE_d da hematita e da goethita foi estimada a partir do DMC calculados. Foi considerado, para a goethita, cristalito com formato isodimensional (aproximadamente esférico) e, para hematita, o formato cilíndrico.

Para a goethita, utilizou-se como raio da esfera metade da DMC d_{110} e também metade da DMC d_{111} , na seguinte fórmula:

$$ASE_d = A / (V \times D)$$

Onde:

$$A \text{ (área da esfera)} = 4 \times \pi \times R^2$$

$$V \text{ (volume da esfera)} = (4/3) \times \pi \times R^3$$

$$R \text{ (raio da esfera)} = DMC \ d_{110} / 2 \text{ ou } DMC \ d_{111} / 2$$

D (densidade) = ponderada entre $4,37 \text{ g cm}^{-3}$ referente à goethita pura ($FeOOH$) e $3,40 \text{ g cm}^{-3}$ referente ao diásporo ($AlOOH$), de acordo com a média de SI de Fe por Al determinada para esta espécie dentro do presente conjunto de amostras.

Para a hematita, foi utilizado como raio do cilindro metade da DMC d_{110} e como altura do cilindro a DMC d_{001} , sendo que, segundo Netto e Fontes (1995), $DMC \ d_{001} = DMC \ d_{104} \times \cos 38,30$, na fórmula abaixo:

$$ASE_d = A / V \times D$$

Onde:

$$A \text{ (área do cilindro)} = (2 \times \pi \times R \times H) + (2 \times \pi \times R^2)$$

$$V \text{ (volume do cilindro)} = H \times \pi \times R^2$$

$$R \text{ (raio do cilindro)} = DMC \ d_{110} / 2$$

$$H \text{ (altura do cilindro)} = DMC \ d_{104} \times \cos 38,30$$

D (densidade) = ponderada entre $5,26 \text{ g cm}^{-3}$ referente à hematita pura (Fe_2O_3) e $4,02 \text{ g cm}^{-3}$ referente ao corundum (Al_2O_3), de acordo com a média de SI de Fe por Al determinada para esta espécie dentro do presente conjunto de amostras.

4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Caracterização física, química e mineralógica dos solos

4.4.1.1 Análise física do solo

A textura dos solos analisados é muito variável (Quadro 2). No conjunto de amostras, foram encontrados solos da classe textural desde muito argiloso (Santa Mariana) a franco-arenosa (Francisco Alves). O teor de argila variou entre 43 e 752, o de silte entre 33 e 367 e o de areia entre 40 e 806 g kg⁻¹. A grande diversidade de textura já era esperada para solos do Estado do Paraná (SOUZA JUNIOR, 2009). Além do mais, as amostras foram escolhidas com o intuito de mostrar a influência dos atributos físicos, químicos e mineralógicos na adsorção de P e Pb.

A relação silte/argila desses materiais foi sempre menor do que 0,7, valor limite para Latossolos de textura mais argilosa, e sempre menor que 0,5, para Latossolos de textura mais arenosa (EMBRAPA, 2006). A maior relação silte/argila foi encontrada no horizonte A do solo de Arapoti (0,68) e a menor para o horizonte B de Cianorte (0,10) (Quadro 2).

Assim como a relação silte/argila, a relação textural (B/A) desses solos não excedeu o limite para a classe (EMBRAPA, 2006). A menor relação textural ocorreu para o solo de Palmas (1,05) e a maior para o de Francisco Alves (1,56) (Quadro 2).

A área superficial específica externa determinada pelo método BET (ASE) variou de 4,17 para o horizonte A de Francisco Alves a 54,41 m² g⁻¹ para o horizonte B de Palmas (Quadro 2). O valor de área superficial específica apresentou elevada correlação com o teor de argila ($r = 0,93$, $p < 0,01$), por isso, foram determinados os menores valores de ASE em solos mais arenosos como o do município de Francisco Alves e Cianorte e os maiores em solos como os de Palmas e Mauá da Serra, como esperado.

Quadro 2. Teores de areia, silte e argila, área superficial específica externa, relação silte/argila e relação textural dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná

Município	Camada	g kg ⁻¹			ASE ⁽¹⁾	Silte/Argila ⁽²⁾	Relação textural ⁽³⁾
		Areia	Silte	Argila	m ² g ⁻¹		B/A
Santa Mariana	Hor. A	43	300	657	41,94	0,46	
	Hor. B	40	208	752	46,74	0,28	1,14
Ribeirão do Pinhal	Hor. A	616	65	318	14,19	0,20	
	Hor. B	566	52	382	21,27	0,14	1,20
Arapoti	Hor. A	310	279	411	25,79	0,68	
	Hor. B	274	256	470	32,49	0,54	1,14
Piraí do Sul	Hor. A	177	228	595	40,76	0,38	
	Hor. B	173	168	659	46,19	0,26	1,11
Ponta Grossa	Hor. A	614	108	278	16,28	0,39	
	Hor. B	596	92	312	24,12	0,29	1,13
Campo Largo	Hor. A	339	265	396	24,02	0,67	
	Hor. B	304	249	447	36,65	0,56	1,13
Mauá da Serra	Hor. A	39	299	662	48,19	0,45	
	Hor. B	27	239	730	46,07	0,33	1,10
Palotina	Hor. A	150	325	525	28,31	0,62	
	Hor. B	74	324	602	44,83	0,54	1,15
Palmas	Hor. A	69	367	564	51,18	0,65	
	Hor. B	52	356	592	54,41	0,60	1,05
Maringá	Hor. A	115	311	574	36,48	0,54	
	Hor. B	135	210	655	36,92	0,32	1,14
Cianorte	Hor. A	794	39	168	6,52	0,23	
	Hor. B	716	27	257	13,85	0,10	1,53
Francisco Alves	Hor. A	806	60	135	4,17	0,44	
	Hor. B	757	33	210	8,67	0,16	1,56

⁽¹⁾ área superficial específica externa determinada pelo método BET; ⁽²⁾ relação entre os teores de silte e argila; ⁽³⁾ relação entre os teores de argila do horizonte B e os do horizonte A para cada Latossolo.

4.4.1.2 Análise química dos solos

Os atributos químicos dos solos analisados também apresentaram-se bem diferentes (Quadro 3). A diversidade de solos sob diferentes condições de relevo (Figura 1 e Quadro 1), material de origem (Figura 2 e Quadro 1) e clima (Figura 3 e Quadro 1) favoreceu essa amplitude.

O pH das amostras revelou a predominância de solos ácidos (Quadro 3). O menor valor de pH em água foi determinado para o horizonte B de Piraí do Sul e o maior para os horizontes B de Francisco Alves e Palotina. O pH em KCl foi menor do que o pH em água na maioria dos solos, exceto para os horizontes B de Piraí do Sul, Palmas e Campo Largo, onde o delta pH (Δ pH) foi de 0,2; 0,1; e 0,0, respectivamente. A acidez potencial (H+Al) variou entre 2,39 e 19,88 cmol_c dm⁻³, com média de 9,80 cmol_c dm⁻³. Os baixos valores de pH e elevados

valores de acidez potencial observados, favorecem a formação de sítios ácidos de Lewis, que pode interferir na adsorção de íons (KAMPRATH, 1977; VOLKSWEISS; RAIJ, 1977; HEDLEY et al., 1990; NOVAIS; SMITH, 1999; VALLADARES et al., 2003).

Quadro 3. Valores de pH em água e em cloreto de potássio, acidez potencial, teores de alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio trocáveis, soma de bases, capacidade de troca de cátions, teor de fósforo disponível, teor de carbono, saturação por bases e saturação por alumínio das amostras dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná

Município	Camada	pH			Al ³⁺ +H ⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SB	T	P	C	V	m
		KCl	H ₂ O	Delta												
		cmol _c dm ⁻³														
Santa Mariana	Hor. A	4,5	5,6	-1,1	9,82	0,05	2,11	3,99	0,14	0,01	6,25	16,07	2,90	19,95	38,90	0,75
	Hor. B	4,1	4,6	-0,5	7,34	1,09	0,60	0,53	0,06	0,02	1,21	8,55	3,89	6,78	14,15	47,40
Ribeirão do Pinhal	Hor. A	3,9	4,7	-0,8	13,04	1,75	0,78	0,90	0,20	0,03	1,91	14,95	3,59	19,55	12,78	47,87
	Hor. B	3,8	4,5	-0,7	10,64	2,04	0,35	0,22	0,01	0,01	0,59	11,23	1,47	9,18	5,25	77,55
Arapoti	Hor. A	4,2	5,3	-1,1	12,95	0,66	1,48	1,73	0,12	0,03	3,36	16,31	0,63	31,32	20,60	16,49
	Hor. B	4,2	5,2	-1,0	9,41	0,81	0,48	0,22	0,03	0,02	0,75	10,16	0,01	16,36	7,39	51,79
Pirai do Sul	Hor. A	3,8	4,0	-0,2	19,80	3,89	0,34	0,25	0,04	0,01	0,64	20,44	1,07	22,14	3,13	85,86
	Hor. B	4,1	3,9	0,2	12,79	1,85	0,20	0,08	0,02	0,02	0,32	13,11	0,28	15,16	2,44	85,24
Ponta Grossa	Hor. A	3,9	4,4	-0,5	13,70	2,18	0,22	0,08	0,05	0,02	0,37	14,07	1,19	20,35	2,63	85,49
	Hor. B	4,2	4,8	-0,6	6,93	0,76	0,11	0,05	0,01	0,01	0,18	7,11	0,01	9,58	2,53	80,82
Campo Largo	Hor. A	3,9	4,6	-0,7	19,88	3,79	0,27	0,75	0,07	0,01	1,10	20,98	3,03	31,92	5,24	77,51
	Hor. B	4,1	4,1	0,0	8,91	2,18	0,15	0,22	0,02	0,01	0,40	9,31	0,18	8,78	4,30	84,50
Mauá da Serra	Hor. A	4,1	5,0	-0,9	18,32	1,47	1,04	0,83	0,09	0,03	1,99	20,31	1,36	29,73	9,80	42,48
	Hor. B	4,3	5,1	-0,8	12,38	0,90	0,32	0,05	0,01	0,01	0,39	12,77	0,20	16,16	3,06	69,78
Palotina	Hor. A	5,3	5,4	-0,1	4,21	0,00	1,89	11,16	0,36	0,01	13,42	17,63	8,99	14,76	76,13	0,00
	Hor. B	5,8	6,2	-0,4	2,56	0,00	1,77	3,81	0,44	0,03	6,05	8,61	3,35	4,99	70,29	0,00
Palmas	Hor. A	4,4	5,1	-0,7	17,24	0,71	0,77	1,11	0,16	0,06	2,10	19,34	3,49	29,13	10,86	25,29
	Hor. B	4,1	4,0	0,1	13,61	3,89	0,34	0,21	0,04	0,05	0,64	14,25	0,66	12,77	4,49	85,86
Maringá	Hor. A	4,3	4,6	-0,3	9,24	0,28	1,46	2,47	0,39	0,03	4,35	13,59	2,87	15,56	32,01	6,14
	Hor. B	4,1	4,7	-0,6	7,76	0,43	0,11	0,89	0,05	0,01	1,06	8,82	0,80	7,58	12,02	28,70
Cianorte	Hor. A	4,8	5,2	-0,4	5,69	0,00	0,48	3,62	0,10	0,03	4,23	9,92	1,93	13,57	42,63	0,00
	Hor. B	4,1	4,8	-0,7	4,46	0,62	0,23	0,76	0,02	0,01	1,02	5,48	0,63	3,19	18,63	37,66
Francisco Alves	Hor. A	5,7	5,9	-0,2	2,81	0,00	0,95	5,27	0,14	0,01	6,37	9,18	6,45	15,36	69,43	0,00
	Hor. B	5,2	6,2	-1,0	2,39	0,00	0,45	1,50	0,08	0,00	2,03	4,42	1,18	2,00	45,90	0,00

Al³⁺ + H⁺ - acidez potencial; Al³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺ - teores de alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio trocáveis; SB - Soma de bases; T - capacidade de troca de cátions; P - teor de fósforo extraível por Mehlich 1; C - teor de carbono orgânico; V - saturação por bases; m - saturação por alumínio.

Além do pH, outra característica de grande importância agrícola é a capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (T), por representar diretamente a adsorção não específica de íons. Nas amostras analisadas, a T variou entre 4,42 e 20,98 cmol_c dm⁻³ e apresentou diferentes composições de saturação por do complexo de troca (Quadro 3).

Os teores de bases trocáveis (Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺ e Na²⁺) dos solos em estudo foi, de modo geral, muito baixos em relação a T (Quadro 3). A soma de bases (SB) variou desde 0,18 até 13,42 cmol_c dm⁻³. Com isso, a saturação por bases (V %) também apresentou ampla variação de 2,44 % para o horizonte B

de Piraí do Sul a 76,13% para o horizonte A de Palotina. Os solos foram classificados em eutróficos ($V \geq 50\%$) ou distróficos ($V < 50\%$) de acordo com o proposto em EMBRAPA (2006).

O teor de Al^{3+} trocável variou de 0,00 para os solos de Palotina e Francisco Alves a $3,89 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ para o horizonte A do solo de Piraí do Sul. Nenhum dos solos apresentou teores elevado o suficiente ($> 4 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) para configurar caráter alumínico (EMBRAPA, 2006). Entretanto, a média foi de $1,18 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, valor considerado alto para solos agricultáveis. Com isso, a saturação por alumínio (m %) nesses solos foi elevada para a maioria dos horizontes, sendo os maiores valores de m % observados para os horizontes B de Palmas (85,86 %) e A de Piraí do Sul (85,86 %), evidenciando a intensa lixiviação de bases que é inerente à classe dos Latossolos (EMBRAPA, 2006). Valores de até 98 % de saturação por alumínio foram encontrados por Souza Junior (2009) para solos do estado.

A presença de matéria orgânica no horizonte A dos solos pode promover a mudança da carga elétrica líquida dessa camada, influenciando significativamente a adsorção de íons (PIERANGELI et al., 2004). Para os solos em estudo, o valor m % foi maior no horizonte B, quando comparado aos valores do horizonte A. Isso ocorre porque, principalmente, os valores de pH no horizonte A desses solos é maior, assim como os teores de carbono, que pode facilitar a complexação e complexar o Al^{3+} , respectivamente. Ainda por isso, a saturação por bases e o teor de P disponível no horizonte A foi maior. Este fato pode confirmar a hipótese de maior carga líquida negativa para essa camada promovida pela matéria orgânica. Embora isto tenha ocorrido, os valores de ΔpH não se correlacionaram significativamente com os de P disponível ($p > 0,05$).

Após a calagem, ocorreu maior homogeneização principalmente nos valores de pH em KCl (Quadro 4). Nas amostras tratadas, este atributo variou de 5,8 para o horizonte A de Piraí do Sul a 7,0 para o horizonte A de Ribeirão do Pinhal. Com a elevação do pH, a acidez potencial ($Al^{3+} + H^+$) reduziu seus teores de 10,24 para $7,49 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Os teores de Al^{3+} apresentaram valores igual a zero para a maioria dos solos, exceto para o horizonte A de Palmas, cujo valor residual foi de $0,19 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. O teor médio de Ca^{2+} passou de 1,70 nos solos naturais para $5,65 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ nos solos tratados com calcário. Os

teores médios de Mg^{2+} também sofreram elevação, passando de 0,70 a 2,23 $cmol_c dm^{-3}$. Com isso, houve um pequeno acréscimo no valor médio de T, passando de 12,77 para 15,50 $cmol_c dm^{-3}$. O aumento no valor de T ocorreu, possivelmente, devido a dois fatores, o primeiro é o aumento no valor de Ca^{2+} e Mg^{2+} adicionados pela calagem e o segundo pelo efeito do aumento do pH e a criação de mais cargas negativas nos minerais com carga dependente de pH (KAMPRATH, 1977). Embora os solos tenham sido tratados com a quantidade de calcário suficiente para elevar a saturação por bases a 70 %, o valor V % médio subiu de 21,44 para 49,76 %. É provável que esta diferença tenha ocorrido pelos diferentes potenciais de tamponamento dos solos em estudo causando diferentes aumentos no valor de V % (NOVAIS et al., 2007). Este resultado sugere estudos com o objetivo de avaliar a interação entre o método de calagem e os atributos do solo, pois a subestimativa que ocorreu é problemática no âmbito da correção da acidez em solos.

Quadro 4. Valores de pH em cloreto de potássio, acidez potencial, teores de alumínio, cálcio e magnésio trocáveis, capacidade de troca de cátions e saturação por bases das amostras dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná

Município	Camada	pH	Al ³⁺ +H ⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	T	V
		KCl	cmol _c dm ⁻³					%
Santa Mariana	Hor. A	6,6	7,26	0,00	4,84	2,99	15,24	52,36
	Hor. B	6,7	6,11	0,00	2,74	2,08	11,01	44,53
Ribeirão do Pinhal	Hor. A	7,0	6,11	0,00	4,67	3,47	14,48	57,82
	Hor. B	6,7	6,11	0,00	3,66	2,46	12,25	50,14
Arapoti	Hor. A	6,4	7,76	0,00	4,09	3,17	15,17	48,86
	Hor. B	6,5	6,44	0,00	2,74	2,08	11,31	43,08
Piraí do Sul	Hor. A	5,8	10,73	0,00	10,28	2,25	23,31	53,98
	Hor. B	6,1	7,43	0,00	3,95	2,89	14,31	48,10
Ponta Grossa	Hor. A	6,7	6,44	0,00	3,93	2,98	13,42	52,03
	Hor. B	6,8	6,11	0,00	2,53	1,61	10,27	40,53
Campo Largo	Hor. A	6,0	10,07	0,00	13,05	1,96	25,16	59,99
	Hor. B	6,6	8,75	0,00	3,24	1,75	13,77	36,47
Mauá da Serra	Hor. A	6,2	10,07	0,00	11,04	2,16	23,39	56,96
	Hor. B	6,4	7,43	0,00	4,14	2,88	14,47	48,67
Palotina	Hor. A	6,2	6,93	0,00	12,32	2,82	22,44	69,12
	Hor. B	6,2	5,78	0,00	3,26	1,83	11,34	49,05
Palmas	Hor. A	6,2	13,37	0,19	11,61	2,20	27,40	51,21
	Hor. B	6,4	9,08	0,00	11,97	1,72	22,86	60,29
Maringá	Hor. A	6,3	7,43	0,00	4,82	3,25	15,92	53,35
	Hor. B	6,4	7,59	0,00	3,83	2,07	13,55	43,99
Cianorte	Hor. A	6,4	5,94	0,00	3,85	1,66	11,58	48,70
	Hor. B	6,7	5,45	0,00	2,36	1,27	9,11	40,20
Francisco Alves	Hor. A	6,2	6,11	0,00	4,66	1,09	12,01	49,15
	Hor. B	6,7	5,28	0,00	1,97	0,88	8,21	35,69

Al³⁺ + H⁺ - acidez potencial; Al³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ - teores de alumínio, magnésio e cálcio trocáveis; T - capacidade de troca de cátions; V - saturação por bases.

4.4.1.3 Análises mineralógicas

4.4.1.3.1 Quantificação dos óxidos de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico, ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) e oxalato ácido de amônio (OAA)

Os óxidos de ferro e alumínio concentram-se nos solos onde o processo de intemperismo é mais intenso.

Assim como os atributos físicos e químicos, os teores de ferro e alumínio dos solos em estudo apresentaram ampla variação (Quadro 5). Os teores de ferro e alumínio extraídos pelo ataque sulfúrico, considerados no presente trabalho como teores totais de ferro e alumínio (Fe_t e Al_t), variaram de 12,78 a 197,95 e de 9,73 a 101,74 $g\ kg^{-1}$, respectivamente. Costa (1996) determinou, em solos do Estado do Paraná, derivados de rochas vulcânicas, teores de Fe_t muito semelhantes aos do presente trabalho, variando entre 60,00 e 246,00 $g\ kg^{-1}$.

Quadro 5. Teores de ferro e alumínio extraídos por ataque sulfúrico (Fe_t e Al_t), por ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_d e Al_d), por oxalato ácido de amônio (Fe_o e Al_o), índices pedogênicos (Fe_o/Fe_d e Al_o/Al_d) e teor de sílica (SiO_2) por gravimetria para a terra fina seca ao ar (TFSA) dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná

Município	Camada	Fe_t	Fe_d	Fe_o	Fe_o/Fe_t	Fe_o/Fe_d	Al_t	Al_d	Al_o	Al_o/Al_d	SiO_2	SI
		$g\ kg^{-1}$					$g\ kg^{-1}$			$g\ kg^{-1}$		$cmol\ mol^{-1}$
Santa Mariana	Hor. A	191,07	128,24	8,50	0,67	0,07	101,74	6,72	1,53	0,23	301,67	0,06
	Hor. B	197,95	124,92	10,30	0,63	0,08	92,04	10,63	2,26	0,21	310,10	0,10
Ribeirão do Pinhal	Hor. A	45,37	30,09	4,41	0,66	0,15	38,75	5,99	1,18	0,20	771,59	0,21
	Hor. B	61,79	44,69	4,99	0,72	0,11	51,08	6,95	1,54	0,22	725,12	0,17
Arapoti	Hor. A	52,35	35,92	7,59	0,69	0,21	84,79	27,99	5,48	0,20	499,81	0,51
	Hor. B	65,48	49,55	6,17	0,76	0,12	68,05	22,46	5,14	0,23	397,82	0,37
Piraí do Sul	Hor. A	64,55	36,17	7,43	0,56	0,21	95,58	23,19	6,67	0,29	414,96	0,46
	Hor. B	67,80	47,12	5,39	0,69	0,11	98,21	18,62	4,17	0,22	749,04	0,34
Ponta Grossa	Hor. A	24,78	20,16	3,19	0,81	0,16	48,00	16,82	2,72	0,16	745,76	0,52
	Hor. B	27,56	26,00	2,41	0,94	0,09	49,52	10,68	2,92	0,27	638,94	0,35
Campo Largo	Hor. A	28,03	16,08	4,92	0,57	0,31	63,86	13,20	4,84	0,37	564,75	0,52
	Hor. B	31,41	19,61	4,83	0,62	0,25	65,21	16,47	4,42	0,27	224,65	0,53
Mauá da Serra	Hor. A	195,73	104,25	13,47	0,53	0,13	90,67	21,32	4,67	0,22	234,75	0,21
	Hor. B	188,15	116,53	12,49	0,62	0,11	99,14	22,20	4,37	0,20	329,18	0,20
Palotina	Hor. A	193,77	85,33	3,81	0,44	0,04	75,56	9,18	1,01	0,11	399,93	0,12
	Hor. B	159,24	82,42	5,71	0,52	0,07	78,96	5,25	1,25	0,24	330,17	0,08
Palmas	Hor. A	165,55	51,54	14,63	0,31	0,28	67,52	22,97	3,65	0,16	342,93	0,37
	Hor. B	166,00	60,44	5,25	0,36	0,09	74,65	23,61	3,66	0,16	343,12	0,34
Maringá	Hor. A	179,21	110,63	6,18	0,62	0,06	66,32	8,54	2,06	0,24	750,37	0,09
	Hor. B	173,37	134,50	6,60	0,78	0,05	77,84	8,60	2,35	0,27	366,91	0,08
Cianorte	Hor. A	14,75	17,67	1,61	-	0,09	15,51	3,69	0,62	0,17	872,32	0,22
	Hor. B	23,95	27,05	2,11	-	0,08	25,57	2,50	1,23	0,49	837,58	0,11
Francisco Alves	Hor. A	12,78	12,58	0,84	0,98	0,07	9,73	2,84	0,34	0,12	889,41	0,23
	Hor. B	16,61	21,73	1,02	-	0,05	15,88	1,65	0,26	0,16	890,09	0,09

Fe_t e Al_t – teores de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico; Fe_d e Al_d – teores de ferro e alumínio extraíveis por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Fe_o e Al_o – teores de ferro e alumínio extraíveis por oxalato ácido de amônio; SiO_2 – teor de sílica não corrigida para o teor de argila; SI – substituição isomórfica de ferro por alumínio estimada pelo Fe_d e Al_d .

Souza Junior (2009) encontrou resultados mais amplos, pois trabalhou com 307 amostras dos horizontes B de diversas classes de solo do mesmo estado. O autor determinou valores entre 0,51 e 366,63 e de 1,9 a 251,23 $g\ kg^{-1}$ para Fe_t e Al_t , respectivamente. Entretanto, ao separar as amostras em

grupos, os solos com maiores teores de Fe_t e Al_t foram o Grupo São Bento, do terceiro planalto, com teores médios de 233,12 e 176,99 g kg^{-1} , respectivamente. Já com menores teores, foram o Grupo Bauru, do terceiro planalto, com teores médios de 37,22 e 68,19 g kg^{-1} , respectivamente. O Grupo São Bento é representado em maior parte por basalto e o Grupo Bauru por arenito da formação Caiuá.

No mesmo sentido, Fadigas et al. (2002), trabalhando com 162 solos formados, em grande parte, a partir de rochas sedimentares, encontraram teores médios de Fe inferiores a 40 g kg^{-1} . Ao passo que Marques et al. (2004), trabalhando com solos do cerrado brasileiro, encontraram valores de Fe_2O_3 sempre superiores a 250 g kg^{-1} , em solos derivados de basalto, e sempre inferiores a 150 g kg^{-1} , em solos derivados de rochas sedimentares e metamórficas.

De forma diferente aos teores “totais” de ferro e alumínio, os teores extraídos por DCB (MEHRA; JACKSON, 1960) podem representar o teor de “óxidos de ferro e alumínio livres” (Fe_d e Al_d), que englobam os teores de minerais com estrutura mais cristalina, além daqueles pobremente cristalinos. Os óxidos de ferro e alumínio livres são muito insolúveis e tendem a acumular com o tempo nos solos em ambientes drenados. Com isso, esse atributo vem despertando interesse como parâmetro distintivo de classes de solo (PEREIRA, 1996). Por isso, teores elevados de Fe_d e Al_d são geralmente encontrados em solos mais intemperizados e sem problemas de drenagem, como nos Latossolos. Nos solos do presente trabalho, os teores de Fe_d e Al_d , assim como os teores totais desses elementos, apresentaram ampla variação de 12,58 a 134,50 e de 1,65 a 27,99 g kg^{-1} , respectivamente (Quadro 5).

Peña & Torrent (1984), estudando Argissolos no sul da Espanha, encontraram valores menores para Fe_d e Al_d . Fe_d entre 4,5 e 40,4 g kg^{-1} e Al_d entre 0,1 e 5,0 g kg^{-1} , sendo os maiores valores para os solos mais argilosos.

Em solos com argila de baixa atividade, de diversas regiões do Brasil, foram determinados valores baixos de Fe_d para solos derivados de rochas sedimentares e altos valores para solos derivados de rochas básicas, de 3 a 60 e de 26 a 118 g kg^{-1} , respectivamente (Valladares et al., 2003). Maiores teores de Fe_d e Al_d também foram encontrados em solos argilosos por outros autores (GUALBERTO et al., 1987; SAMBATTI, 2004).

Além dos teores “totais e livres” de ferro e alumínio, existem os extraíveis por OAA (CAMARGO et al., 1986), que representam as formas de ferro e alumínio “pobremente cristalinas” (Fe_o e Al_o). Tal extração permite estimar o teor de compostos de baixo grau de cristalinidade e dos elementos complexados à matéria orgânica, principalmente para o Al_o . No caso de solos bem drenados, esta é a forma que apresenta os menores teores no solo, quando comparado às outras formas de extração. No presente trabalho, os teores de Fe_o e Al_o também apresentaram grande amplitude, variando de 0,84 a 14,63 e de 0,26 a 6,67 g kg^{-1} (Quadro 5), respectivamente.

Valores semelhantes foram observados por Gualberto et al. (1987), estudando solos do Brasil com o basalto como material de origem predominante. Os autores determinaram teores de Fe_o que variaram entre 0,50 e 15,2 g kg^{-1} e de Al_o entre 2,8 a 10,4 g kg^{-1} . Alguns autores têm encontrado maiores teores de Fe_o e Al_o em horizontes superficiais em comparação aos sub-superficiais (LOOKMAN et al., 1995; SAMBATTI, 2004). Estes autores têm atribuído este fato ao maior teor de material orgânico nos horizontes superficiais. Sambatti (2004) encontrou, em Latossolos paranaenses, valores de Fe_o em média 44% maiores no horizonte A dos solos estudados. No mesmo sentido, Souza Junior (2009) encontrou os maiores valores de Al_o para solos do segundo planalto paranaense (3,68 a 21,28 g kg^{-1}) e menores valores em solos do primeiro planalto - Grupo Bauru, que, além de menores teores de carbono orgânico, tem textura média mais grosseira e menor teor de Fe em sua constituição.

Nas amostras estudadas no presente trabalho, os teores de Fe_o e Al_o também apresentaram correlação positiva com o teor de carbono orgânico ($r = 0,48$ e $0,57$; $p < 0,05$, respectivamente) (Figura 5). Outros autores também encontraram valores mais elevados para solos mais orgânicos (HERNÁNDEZ; MEURER, 1998; LOOKMAN et al., 1995; SAMBATTI, 2004; SOUZA JUNIOR, 2009).

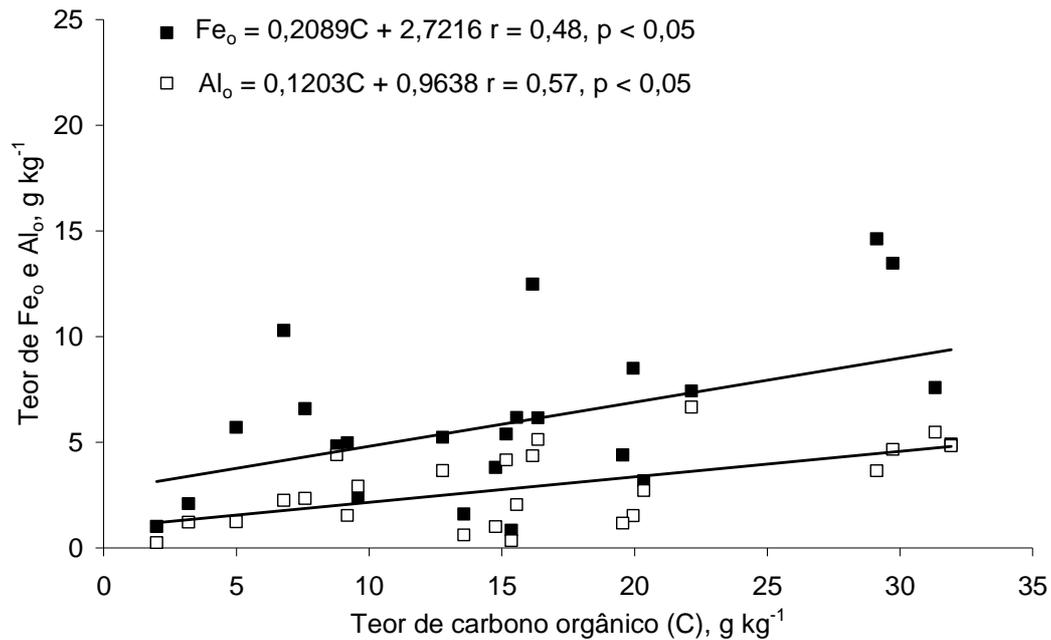


Figura 5. Relação entre os teores de ferro e alumínio extraídos por oxalato ácido de amônio (Fe_o e Al_o) e teor de carbono orgânico (C) para os horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.

As relações Fe_d/Fe_t e Fe_o/Fe_d têm sido utilizadas por alguns autores para avaliar o grau de intemperismo e a cristalinidade dos óxidos de ferro, respectivamente (KÄMPF, 1988, COSTA, 1996; PEREIRA, 1996; SAMBATTI, 2004). Valores maiores da razão Fe_d/Fe_t indicam solos mais intemperizados. No presente trabalho, essa razão variou entre 0,31 e 0,98 (Quadro 5). O menor valor foi para o horizonte A do solo de Palmas e o maior para o horizonte B do solo de Francisco Alves. O valor médio dessa relação foi 0,71, indicando solos intemperizados, característico da classe dos Latossolos. Valores semelhantes foram encontrados por Torrent et al. (1990) para Alfisols (cerca de 0,80). Costa (1996) determinou para a mesma razão valores de até 0,99 para Latossolos Vermelhos Férricos do Estado do Paraná.

A presença de óxidos de ferro mais cristalinos (hematita, goethita e maghemita) resulta em menores valores da relação Fe_o/Fe_d . Para os solos estudados, essa relação variou de 0,04 a 0,31 sendo o menor valor para o horizonte A do solo de Palotina e o maior para o horizonte A de Campo Largo. O valor médio foi de 0,18, indicando que, em média, predominam óxidos de ferro mais cristalinos. Para solos do terceiro planalto, Grupo Bauru, Souza Junior (2009) encontrou valores médios de 0,05 para a mesma relação. Já para

o segundo planalto, o mesmo autor determinou média de 0,16. Para solos de várzea de Minas Gerais, Guilherme et al. (2000) encontraram valores entre 0,06 e 0,73 e concluíram que maiores relações estavam relacionadas a maiores teores de matéria orgânica. Valores semelhantes também foram encontrados por outros autores (PEÑA; TORRENT, 1984, CORREA et al., 2008).

A relação Al_o/Al_d foi em média igual a 0,22, foi significativamente maior à média da relação Fe_o/Fe_d igual a 0,12 ($p < 0,01$). Isto corrobora a pressuposição de que, o método OAA extrai o Al que está complexado à matéria orgânica (CAMARGO et al., 1986). A relação Al_o/Al_d apresentou grande amplitude nos solos estudados, sendo o menor valor para o horizonte A do solo de Palotina (0,11) e o maior para o horizonte B de Cianorte (0,49) (Quadro 5). Souza Junior (2009) encontrou valores muito semelhantes para solos do Estado do Paraná. O autor determinou o menor valor médio para as amostras do terceiro planalto, Grupo Bauru (0,34), e maiores para os solos do segundo planalto (0,65).

Os teores de sílica (SiO_2) variaram de 224,65 para o horizonte B de Campo Largo a 890,09 $g\ kg^{-1}$ para o horizonte B de Francisco Alves. Este atributo mostrou estreita correlação com o teor de areia das amostras ($r = 0,84$, $p < 0,01$). Outros autores também encontraram correlação dos teores de SiO_2 e de areia, que pode ser explicada pela maior ocorrência de quartzo nesta fração (MARQUES et al., 2004 e SOUZA JUNIOR, 2009). Os valores encontrados são considerados altos para a classe dos Latossolos, porém, isso se explica pela determinação desses teores na TFSA sem correção para a fração argila.

A substituição isomórfica (SI) de Fe por Al calculada pelos valores de Fe_d e Al_d apresentou valores baixos, variando entre 0,09 para o horizonte B de Francisco Alves e 0,53 $cmol\ mol^{-1}$ para o horizonte B de Campo Largo, haja vista, que valores de até 33 $cmol\ mol^{-1}$ já foram determinados para a goethita (SCHWERTMANN; CARLSON, 1994) e que comumente em solos mais intemperizados a SI tende a ser maior do que 15 $cmol\ mol^{-1}$ (SCHWERTMANN, 1988). A reduzida SI determinada para estes solos pode ter ocorrido pela sua determinação na TFSA, já que maior parte dos trabalhos a determinam na fração argila.

Os maiores teores de Fe, de modo geral, foram encontrados em solos derivados de basalto (Quadro 5). Isto ocorre porque essa rocha tem em sua composição elevados teores de minerais ferromagnesianos. Por outro lado, os menores teores são encontrados em solos derivados de rochas sedimentares e metamórficas (MINEROPAR, 2006) que apresentam menores teores desses minerais. Além disso, o teor de argila está intimamente associado aos teores de Fe (GUALBERTO et al., 1987; SAMBATTI, 2004). No conjunto de amostras estudadas, a fração argila apresentou elevada correlação com os teores de Fe e Al extraídos pelos métodos em estudo (Figura 6). No entanto, as formas de Fe e Al apresentaram diferenças entre suas correlações com o teor de argila. As formas Fe e Al que apresentou maior coeficiente de correlação de Pearson foram o teor total ($r = 0,85$ e $0,93$), seguidas pelas do teor livre ($r = 0,82$ e $0,46$) e, por último, as do teor pobremente cristalino ($r = 0,78$ e $0,44$) (Figura 6). Todas as correlações foram significativas em nível de 5 % de probabilidade.

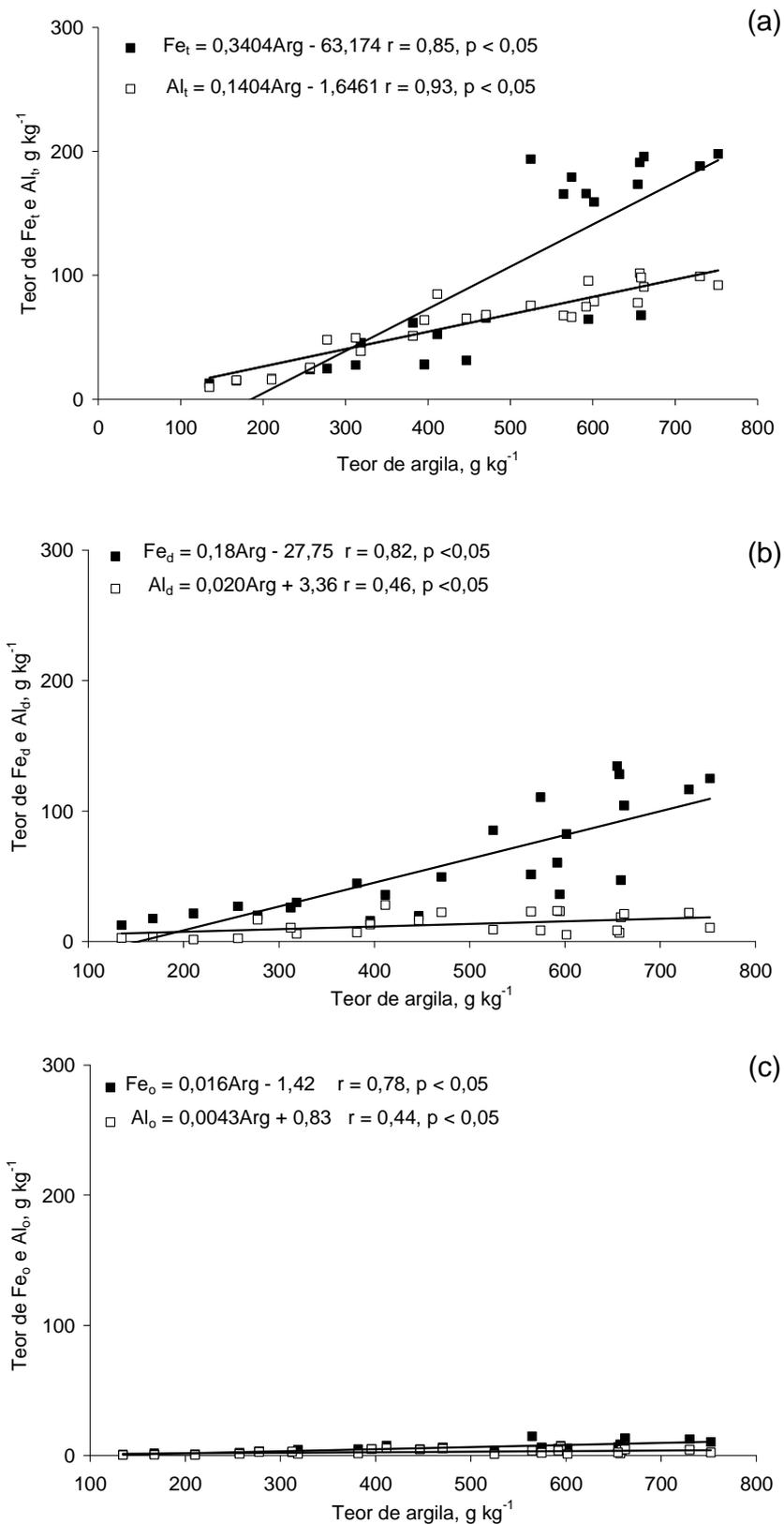


Figura 6. Correlação entre os teores de ferro e alumínio extraídos pelo ataque sulfúrico (a) (Fe_t e Al_t), ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (b) (Fe_d e Al_d), oxalato ácido de amônio (c) (Fe_o e Al_o) e o teor de argila (Arg) dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.

4.4.1.3.2 Mineralogia da fração argila

Na fração argila dos Latossolos, a caulinita é o mineral predominante, sendo que seus teores variaram entre 422,91 para o horizonte A de Palmas e 767,76 g kg⁻¹ para o horizonte B de Ribeirão do Pinhal (Quadro 6). O teor de gibbsita variou entre 0,00 e 285,19 g kg⁻¹ e o de argilominerais do tipo 2:1 entre 70,43 e 387,11 g kg⁻¹. Os teores de argilominerais do tipo 2:1 não apresentaram correlação significativa ($r = 0,31$, $p > 0,1$) com o valor de T (Figura 7), comprovando a elevada carga negativa desses minerais, resultado de sua maior superfície específica interna (SOUZA JUNIOR et al., 2007).

Entre os óxidos de ferro, a hematita foi o mineral presente em maiores teores, apresentando valores entre 0,00 e 243,24 g kg⁻¹. Já o teor de goethita variou de 0,00 a 132,37 g kg⁻¹ e o de maghemita entre 0,00 e 63,56 g kg⁻¹. Embora não tenha sido encontrada a maghemita em algumas amostras, sabe-se que ela está presente na grande maioria dos solos do estado. Tal fato pode ser explicado pelo nível de detecção da DRX, pouco sensível na sua identificação. De acordo com Resende et al. (1986), Costa et al. (1999) e Souza Junior (2009), a susceptibilidade por unidade de massa é o método mais apropriado para sua identificação e quantificação. Esse método possibilitou a detecção de maghemita em todas as amostras (Quadro 6), passando seus teores a variar entre 0,11 e 26,45 g kg⁻¹. Embora os teores de maghemita tenham apresentado uma redução quando estimados utilizando-se a SMM, os teores estimados por DRX correlacionaram-se positivamente e significativamente com os estimados por SMM ($r = 0,89$, $p < 0,01$).

Quadro 6. Concentração de maghemita, hematita, goethita, gibbsita, caulinita e argilominerais do tipo 2:1 na fração argila das amostras dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná

Município	Camada	Maghemita (SMM)	Maghemita	Hematita	Goethita	Gibbsita	Caulinita	Argilominerais do tipo 2:1
		g kg ⁻¹						
Santa Mariana	Hor. A	17,55	34,27	243,24	0,00	14,24	670,50	76,62
	Hor. B	11,53	47,39	159,08	28,36	14,71	722,75	70,43
Ribeirão do Pinhal	Hor. A	6,22	12,00	109,46	13,39	0,00	737,52	141,85
	Hor. B	3,86	30,27	135,87	0,00	0,00	767,76	99,43
Arapoti	Hor. A	2,07	0,00	77,89	48,83	274,44	504,79	103,36
	Hor. B	2,12	0,00	99,51	51,80	285,19	497,74	112,40
Piraí do Sul	Hor. A	0,67	0,00	36,52	52,92	164,78	661,03	76,75
	Hor. B	0,84	0,00	50,86	53,22	170,42	667,66	99,30
Ponta Grossa	Hor. A	1,16	0,00	48,39	55,13	178,80	618,67	132,24
	Hor. B	2,01	0,00	67,40	51,51	180,02	606,78	142,51
Campo Largo	Hor. A	0,11	0,00	0,00	60,21	112,64	488,49	387,11
	Hor. B	0,11	0,00	0,00	65,32	150,64	529,67	238,80
Mauá da Serra	Hor. A	23,67	35,53	163,28	24,95	153,86	532,72	121,37
	Hor. B	24,49	63,56	161,31	0,00	155,19	495,43	134,71
Palotina	Hor. A	15,34	48,64	160,09	23,98	0,00	575,71	168,13
	Hor. B	16,75	12,73	160,23	23,82	0,00	733,31	82,39
Palmas	Hor. A	0,67	0,00	22,30	112,36	38,49	422,91	370,92
	Hor. B	0,32	0,00	18,60	132,37	32,97	650,01	172,94
Maringá	Hor. A	26,45	56,63	217,81	0,00	41,44	570,49	123,69
	Hor. B	19,45	60,55	212,82	19,28	46,10	655,89	68,33
Cianorte	Hor. A	1,55	0,00	127,13	23,03	30,40	734,93	119,07
	Hor. B	0,88	6,51	128,02	15,31	25,20	702,27	109,33
Francisco Alves	Hor. A	1,66	0,00	116,31	18,29	5,10	694,24	196,64
	Hor. B	1,91	5,47	128,99	13,97	5,00	625,36	191,72

SMM – susceptibilidade magnética.

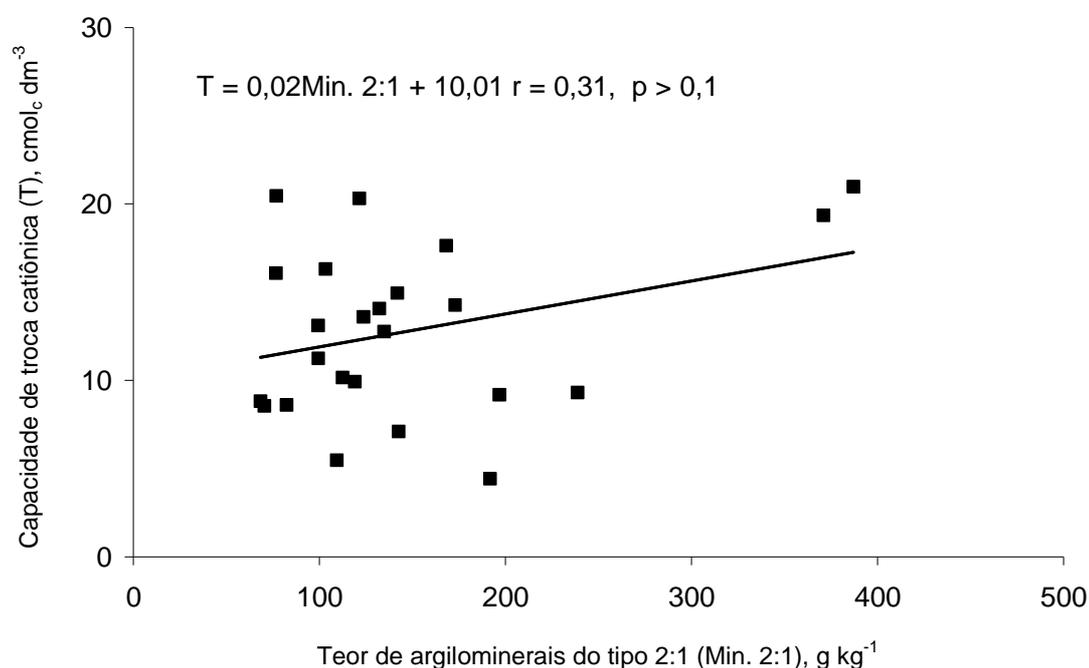


Figura 7. Correlação entre o teor de argilominerais do tipo 2:1 (Min. 2:1) e capacidade de troca catiônica (T) de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.

4.4.1.3.3 Mineralogia da fração argila desferrificada

No Quadro 7, são apresentados os teores de gibbsita, caulinita e argilominerais do tipo 2:1, presentes na fração argila após DCB. A caulinita foi o mineral predominante nessa fração, como esperado para solos de elevado grau de intemperismo do estado (SOUZA JUNIOR, 2009). O teor médio desse mineral, nessa fração, variou entre 488,72 g kg⁻¹ para o horizonte A de Palmas e 944,57 g kg⁻¹ para o horizonte B de Santa Mariana.

Os argilominerais do tipo 2:1 foram o segundo grupo de minerais em concentração na fração argila desferrificada desses solos. Nessa fração, esses teores variam de 84,29 g kg⁻¹ para o horizonte A de Piraí do Sul a 428,64 g kg⁻¹ para o horizonte A de Palmas.

O teor de gibbsita variou entre 0,00 g kg⁻¹ para os solos de Palotina e Ribeirão do Pinhal e 336,04 g kg⁻¹ para o horizonte B de Arapoti. A presença de gibbsita está associada a ambientes de baixo potencial de sílica ocasionado por um processo de intensa lixiviação, condição inversa propicia o aumento no teor de caulinita (Ker et al., 1997). O solos com teor nulo, ou próximo disso, de gibbsita tendem a apresentar característica eutrófica (SAMBATTI, 2004).

Quadro 7. Concentrações de gibbsita, caulinita e argilominerais do tipo 2:1 na fração argila desferrificada das amostras dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná

Município	Camada	Gibbsita	Caulinita	Argilominerais do tipo 2:1
		g kg ⁻¹		
Santa Mariana	Hor. A	19,72	928,03	106,06
	Hor. B	19,22	944,57	92,05
Ribeirão do Pinhal	Hor. A	0,00	852,48	163,96
	Hor. B	0,00	920,74	119,24
Arapoti	Hor. A	314,26	578,04	118,36
	Hor. B	336,04	586,48	132,44
Piraí do Sul	Hor. A	180,96	725,95	84,29
	Hor. B	190,22	745,22	110,84
Ponta Grossa	Hor. A	199,45	690,11	147,51
	Hor. B	204,31	688,68	161,74
Campo Largo	Hor. A	119,86	519,78	411,91
	Hor. B	161,16	566,68	255,49
Mauá da Serra	Hor. A	198,22	686,28	156,36
	Hor. B	200,21	639,15	173,80
Palotina	Hor. A	0,00	750,33	219,13
	Hor. B	0,00	912,96	102,57
Palmas	Hor. A	44,48	488,72	428,64
	Hor. B	38,83	765,58	203,69
Maringá	Hor. A	57,11	786,28	170,47
	Hor. B	65,17	927,24	96,60
Cianorte	Hor. A	35,77	864,79	140,10
	Hor. B	29,64	826,04	128,60
Francisco Alves	Hor. A	5,90	802,21	227,23
	Hor. B	5,90	734,36	225,13

Os maiores teores de caulinita ocorreram nas amostras com menor teor de gibbsita. Na Figura 8, estão demonstradas curvas diferenciais da análise termogravimétrica de amostras com elevado teor de caulinita (Ct) e reduzido teor de gibbsita (Gb) (Palotina Hor. B), reduzido teor de caulinita e elevado de gibbsita (Arapoti Hor. B) e com elevado (Campo Largo Hor. A) e reduzido (Cianorte Hor. B) teores de argilominerais do tipo 2:1 (Min. 2:1). Sambatti (2004) encontrou para Latossolos do Estado do Paraná, solos que apresentam saturação por bases superior a 50 %, associados com teor muito baixo ou nulo de Gb, como ocorreu neste trabalho para o horizonte B de Palotina (V % = 70,29). Por outro lado, para a amostra do horizonte B de Arapoti (V % = 7,39),

apresentou maior concentração de gibbsita ($336,04 \text{ g kg}^{-1}$) entre os solos estudados.

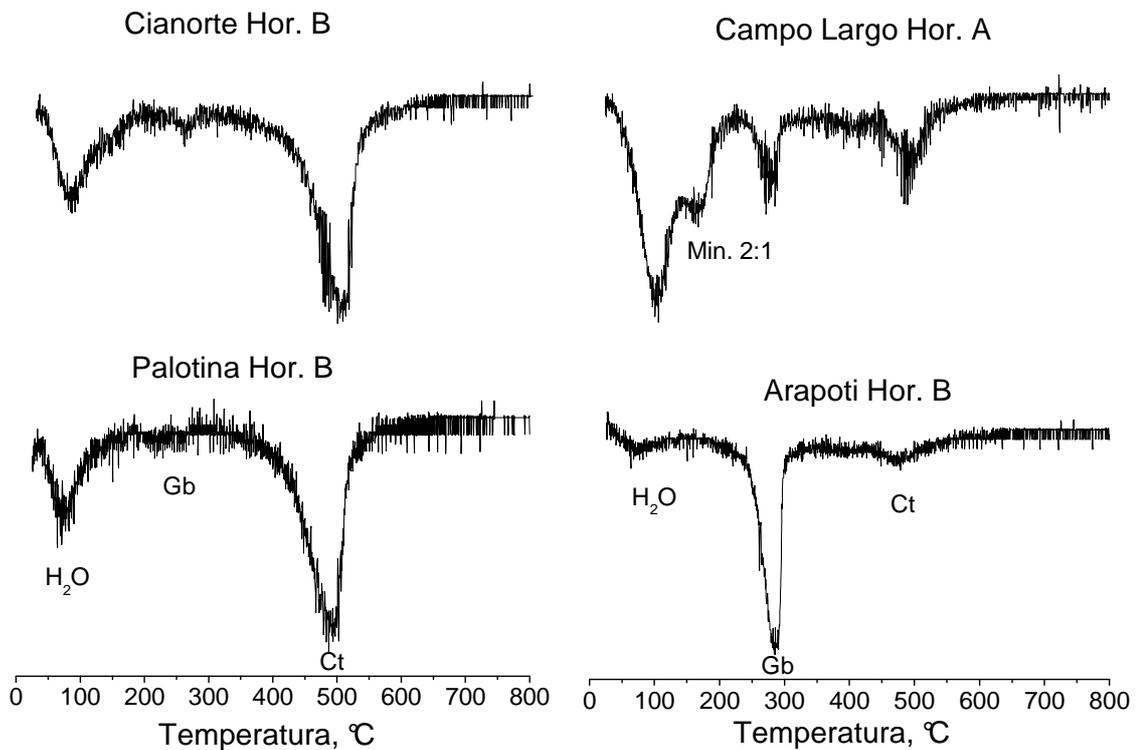


Figura 8. Curvas diferenciais da análise termogravimétrica das amostras com elevado teor de caulinita (Ct) e reduzido de gibbsita (Gb) (Palotina Hor. B), com reduzido teor de caulinita e elevado de gibbsita (Arapoti Hor. B) e com elevado (Campo Largo Hor. A) e reduzido (Cianorte Hor. B) teores de argilominerais do tipo 2:1 (Min. 2:1).

Assim como para as curvas diferenciais da análise térmica, a Figura 9, onde estão apresentados os difratogramas de raios-X das amostras de argila desferrificada e orientadas em lâmina de vidro, saturadas com Mg e glicoladas e saturadas com K a 25, 350 e 550°C, deixa claro as diferenças entre as amostras. Percebe-se a presença predominante dos reflexos característicos da caulinita que desaparecem a 550°C, mesmo nas amostras mais gibbsíticas. A amostra com maior predominância de caulinita é a do horizonte B de Palotina e menor a do horizonte B de Arapoti.

A gibbsita também está presente e pode ser vista pelo desaparecimento de seus reflexos a temperatura menor que 350°C. A amostra do horizonte B de Arapoti apresenta elevado teor de gibbsita e a do horizonte B de Palotina a com o menor. Como esperado para a classe dos Latossolos, os dois minerais acima são dominantes da mineralogia da fração argila desferrificada. Alguns autores encontraram resultados semelhantes para solos do estado (SAMBATTI, 2004; SOUZA JUNIOR, 2009).

Outro mineral presente em grande parte das amostras é, provavelmente, a vermiculita com hidróxi-alumínio entre camadas, representando grande parte do teor residual após a retirada da caulinita e gibbsita. Seus reflexos são mais pronunciados no horizonte A do município de Campo Largo e menos no horizonte B de Cianorte. O desaparecimento a 350°C deixa claro que não pode ser minerais do tipo interestratificado, pois, nesse caso, ocorreria o surgimento de uma banda ao invés dos reflexos e um leve deslocamento na sua posição (RESENDE et al., 2005). Outros autores encontraram resultados semelhantes para solos altamente intemperizados (TREMOCOLDI, 2003, SAMBATTI, 2004; SOUZA JUNIOR, 2009)

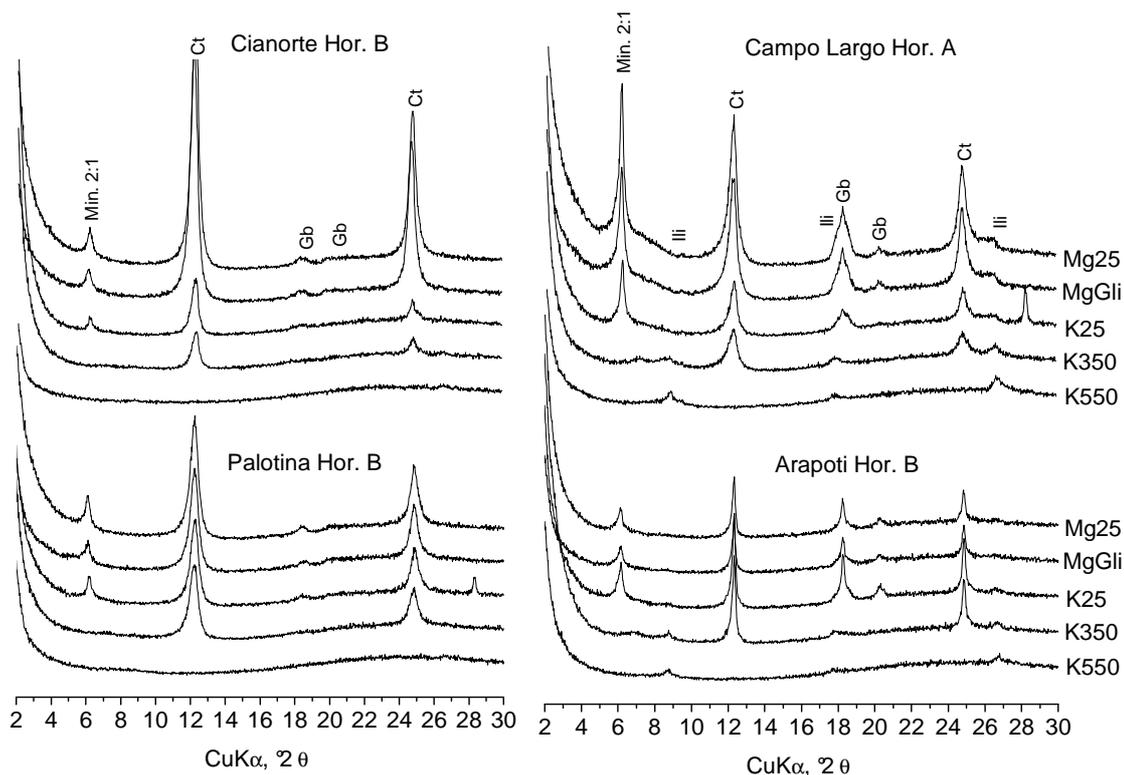


Figura 9. Difratogramas de raios-X da fração argila desferrificada e tratada com potássio, submetidas a 25°C (K25), a 350°C (K350) e a 550°C (K550), e com magnésio a 25°C (Mg25) e saturadas com etileno-glicol (MgGli). Amostras com elevado teor de caulinita e reduzido de gibbsita (Palotina Hor. B), com reduzido teor de caulinita e elevado teor de gibbsita (Arapoti Hor. B) e com elevado (Campo Largo Hor. A) e reduzido (Cianorte Hor. B) teores de argilominerais do tipo 2:1. (Min. 2:1, Minerais com hidróxi-alumínio entre camadas; Ct: caulinita; Gb: Gibbsita; Ili: Ilita).

4.4.1.3.4 Mineralogia da fração argila concentrada em óxidos de ferro

As principais espécies minerais identificadas na fração argila concentrada em óxidos de ferro foram hematita, goethita e maghemita (Quadro 8). Para os horizontes A e B de todos os solos, a hematita apresentou a maior concentração média ($607,50 \text{ g kg}^{-1}$), seguida pela goethita ($317,28 \text{ g kg}^{-1}$) e maghemita ($75,21 \text{ g kg}^{-1}$). Entretanto, a concentração relativa da hematita nas amostras apresentou menor amplitude variando entre 0,00 e $876,52 \text{ g kg}^{-1}$, já a de goethita entre 0,00 e $1000,00 \text{ g kg}^{-1}$. Sambatti (2004) encontrou resultados semelhantes para Latossolos paranaenses, sendo os menores valores de

hematita e os maiores de goethita determinados em solos Brunos e o oposto em solos Vermelhos. O autor determinou concentrações de hematita e goethita variando entre 40,1 e 959,0 g kg⁻¹ para um Latossolo Bruno de Palmas e 948,0 e 0,0 g kg⁻¹ para um Latossolo Vermelho de Cambará, respectivamente. Souza Junior (2009) encontrou menores concentrações de hematita e maiores de goethita para solos do Primeiro Planalto Paranaense e maiores concentrações de hematita e menores de goethita para o Terceiro Planalto, Grupo Bauru. O autor encontrou valores semelhantes aos do presente trabalho, com concentrações de hematita variando entre 0,00 e 1000,00 g kg⁻¹, de goethita entre 0,00 e 1000,00 g kg⁻¹ e de maghemita entre 0,00 e 296,70 g kg⁻¹. Sabe-se, no entanto, que a determinação dos teores de maghemita por difração de raios – X pode subestimar ou até não detectar a presença deste mineral quando está presente em pequenas concentrações (RESENDE et al., 1986; COSTA et al., 1999; SOUZA JUNIOR, 2009). Para uma melhor estimativa desses teores, alguns autores sugerem a estimativa por susceptibilidade magnética por unidade de massa, que permite estimativas quando o mineral está presente em concentrações reduzidas (COSTA et al., 1999; SOUZA JUNIOR, 2009).

As espécies minerais hematita e goethita são formadas no solo sob diferentes condições (SCHWERTMANN, 1985; CORNELL; SCHWERTMANN, 1996; KÄMPF; CURI, 2000), com isso, o aumento da concentração de uma ocorre com a redução da concentração de outra. Este fenômeno é bem representado pela relação Hm/(Hm+Gt). A relação Hm/(Hm+Gt) variou de 0,00 para o solo de Campo Largo a 1,00 para os solos de Santa Mariana e Ribeirão do Pinhal (Quadro 6). Esta relação é muito clara quando se observa os difratogramas das amostras mais hematíticas (Santa Mariana e Ribeirão do Pinhal) e mais goethíticas (Campo Largo e Palmas) (Figura 10). Este resultado já era esperado, devido às condições de clima mais quentes nas localidades de Santa Mariana e Ribeirão do Pinhal e mais ameno em Campo Largo e Palmas, que reflete na formação de maior quantidade de hematita nos primeiros e goethita nos últimos (KER, 1997). As diferentes proporções desses minerais no solo podem mudar significativamente a adsorção de íons significativamente (SCHULZE, 1982; AINSWORTH et al., 1985; TORRENT et al., 1990; STRAUSS et al., 1997).

Quadro 8. Concentrações de hematita, goethita e maghemita e relação Hm/(Hm+Gt) na fração argila concentrada em óxidos de ferro das amostras dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná

Município	Camada	Hematita	Goethita	Maghemita	Hm/(Hm+Gt) ⁽¹⁾
		g kg ⁻¹			
Santa Mariana	Hor. A	876,52	0,00	123,48	1,00
	Hor. B	677,42	120,78	201,79	0,85
Ribeirão do Pinhal	Hor. A	811,73	99,32	88,95	0,89
	Hor. B	817,80	0,00	182,20	1,00
Arapoti	Hor. A	614,65	385,35	0,00	0,61
	Hor. B	657,66	342,34	0,00	0,66
Piraí do Sul	Hor. A	408,30	591,70	0,00	0,41
	Hor. B	488,64	511,36	0,00	0,49
Ponta Grossa	Hor. A	467,46	532,54	0,00	0,47
	Hor. B	566,80	433,20	0,00	0,57
Campo Largo	Hor. A	0,00	1000,00	0,00	0,00
	Hor. B	0,00	1000,00	0,00	0,00
Mauá da Serra	Hor. A	729,73	111,49	158,78	0,87
	Hor. B	717,36	0,00	282,64	1,00
Palotina	Hor. A	687,93	103,05	209,02	0,87
	Hor. B	814,25	121,07	64,68	0,87
Palmas	Hor. A	165,62	834,38	0,00	0,17
	Hor. B	123,20	876,80	0,00	0,12
Maringá	Hor. A	793,64	0,00	206,36	1,00
	Hor. B	727,22	65,87	206,92	0,92
Cianorte	Hor. A	846,61	153,39	0,00	0,85
	Hor. B	854,39	102,18	43,43	0,89
Francisco Alves	Hor. A	864,14	135,86	0,00	0,86
	Hor. B	869,02	94,12	36,86	0,90

⁽¹⁾ Relação entre os teores de hematita (Hm) e goethita (Gt) estimados pela difração de raios - X.

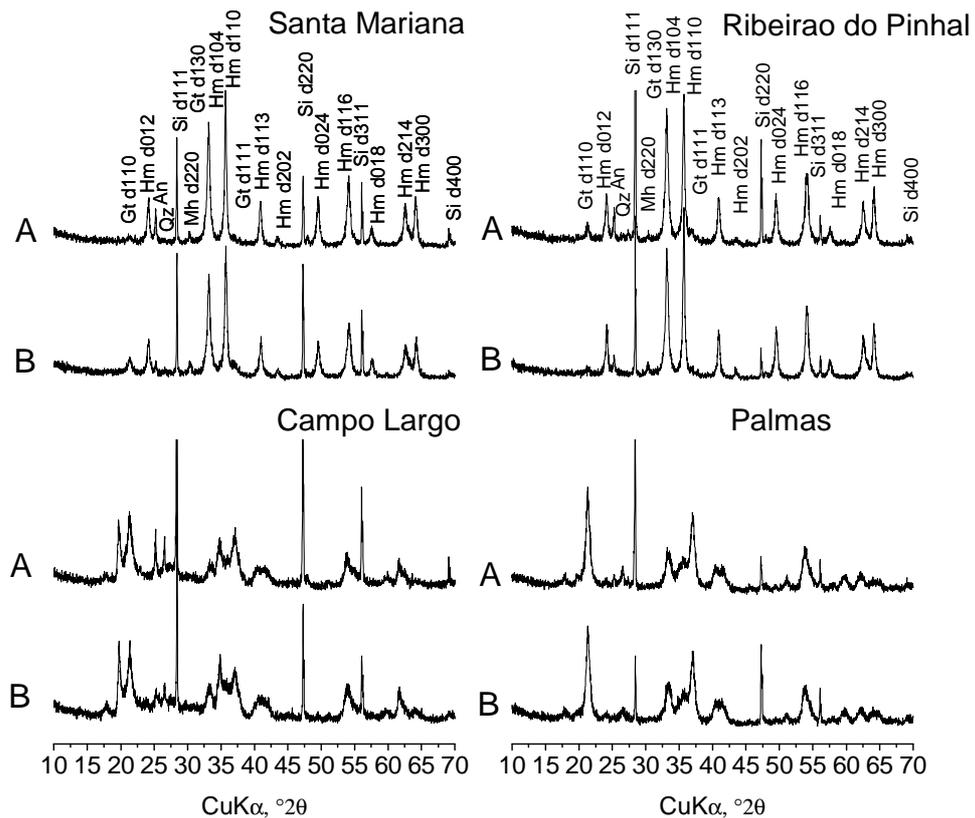


Figura 10. Difratogramas obtidos pela análise de raios-X para os horizontes A e B dos solos mais hematíticos (Santa Mariana e Ribeirão do Pinhal) e mais goetíticos (Campo Largo e Palmas) entre todas as localidades.

Além da presença desses minerais, alguns parâmetros mineralógicos característicos de cada ambiente de formação são fundamentais para se avaliar o potencial de reação desses minerais no solo. Alguns desses parâmetros são apresentados no Quadro 9. O diâmetro médio do cristalito (DMC), a substituição isomórfica de Fe por Al (SI) e a área superficial específica (ASE) dos minerais são os parâmetros mais discutidos na literatura.

O DMC da hematita variou entre 5,77 e 30,77 nm. O mesmo parâmetro para a goethita variou entre 5,59 e 14,69 nm, para o reflexo 110, e entre 6,45 e 20,73 nm, para o reflexo 111. O DMC foi em média menor para a goethita (9,85 nm, para o reflexo d110, e 12,18 nm, para o reflexo d₁₁₁) do que para a hematita (22,70 nm, para o reflexo d110). A amostra de Cianorte apresentou o maior valor de DMC para a hematita e o menor para a goethita. Os valores de DMC foram semelhantes aos encontrados por diversos autores para solos do estado (COSTA, 1996; SAMBATTI, 2004 e SOUZA JUNIOR, 2009). Quando o DMC da Gt na direção 111 é superior ao da direção 110, pode caracterizar

formato acircular do mineral. Por outro lado, se o DMC na direção 111 é menor ou semelhante ao na direção 110, pode caracterizar mineral com formato isodimensional. Nas 24 amostras (horizontes A e B), 8 amostras apresentam a primeira condição (acircular) e as outras 16, a segunda condição (isodimensional) (Quadro 9). Como a adsorção de fosfato acontece preferencialmente, na face 110 (TORRENT et al., 1990), espera-se que os solos com Gt de formato isodimensional adsorvam mais P.

Quadro 9. Diâmetro médio do cristalito (DMC), substituição isomórfica (SI) e área superficial específica (ASE_d) da hematita (Hm) e da goethita (Gt), calculadas com base nos difratogramas de raios-X obtidos dos óxidos de ferro concentrados das amostras dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná

Município	Camada	DMC (nm) ⁽¹⁾			SI (cmol mol ⁻¹) ⁽²⁾		ASEd (m ² g ⁻¹) ⁽³⁾		
		Hm (110) ⁽⁴⁾	Gt (110) ⁽⁵⁾	Gt (111) ⁽⁶⁾	Hm (110)	Gt (110 e 111)	Hm (110)	Gt (110)	Gt (111)
Santa Mariana	Hor. A	27,57	nd	nd	3,37	nd	21,79	nd	nd
	Hor. B	20,33	12,95	11,09	10,59	26,83	8,54	112,77	131,64
Ribeirão do Pinhal	Hor. A	25,22	14,69	15,57	4,57	17,37	17,03	97,22	91,70
	Hor. B	26,49	nd	nd	5,01	nd	14,85	nd	nd
Arapoti	Hor. A	19,41	10,41	9,62	0,35	20,18	271,97	138,11	149,35
	Hor. B	20,03	9,90	8,71	4,48	23,03	19,87	146,19	166,10
Piraí do Sul	Hor. A	19,94	10,44	9,10	nd	18,08	nd	136,95	157,25
	Hor. B	19,22	9,78	9,96	nd	21,69	nd	147,42	144,83
Ponta Grossa	Hor. A	20,80	9,89	8,97	nd	32,99	nd	149,84	165,23
	Hor. B	25,77	11,66	9,65	0,71	31,29	100,37	126,55	152,90
Campo Largo	Hor. A	nd	7,79	7,02	nd	21,25	nd	185,08	205,13
	Hor. B	7,46	8,39	6,59	4,77	20,09	38,09	171,34	217,97
Mauá da Serra	Hor. A	21,31	10,74	13,99	6,77	23,90	13,06	134,99	103,63
	Hor. B	28,03	nd	nd	11,39	nd	6,34	nd	nd
Palotina	Hor. A	27,93	6,12	17,78	2,78	19,15	25,28	234,19	80,65
	Hor. B	25,08	10,95	17,75	nd	20,44	nd	131,29	81,03
Palmas	Hor. A	5,95	12,36	12,33	nd	20,80	nd	116,44	116,76
	Hor. B	5,77	12,97	12,51	0,72	20,43	344,98	110,89	114,94
Maringá	Hor. A	27,54	nd	nd	2,30	nd	30,87	nd	nd
	Hor. B	29,17	6,81	17,67	4,90	18,97	13,55	210,56	81,14
Cianorte	Hor. A	30,76	5,59	10,92	5,17	23,40	12,18	258,96	132,64
	Hor. B	30,77	8,11	6,45	1,24	37,11	49,98	184,55	232,00
Francisco Alves	Hor. A	28,44	6,21	20,73	nd	13,94	nd	228,07	68,36
	Hor. B	29,07	11,20	17,18	nd	16,94	nd	127,34	83,05

⁽¹⁾ diâmetro médio do cristalito perpendicular ao plano de reflexão estimado através da análise de raios - X; ⁽²⁾ substituição isomórfica de ferro por alumínio estimada através da análise de raios - X; ⁽³⁾ área superficial específica estimada através da análise de raios - X; ⁽⁴⁾ relativo ao reflexo d_{110} da hematita; ⁽⁵⁾ relativo ao reflexo d_{110} da goethita; ⁽⁶⁾ relativo ao reflexo d_{111} da goethita; nd - não determinado.

A SI não apresentou estreita correlação com o DMC, embora a maior SI para a goethita tenha ocorrido para as amostras de Cianorte. A SI para a hematita variou entre 0,35 cmol mol⁻¹ para o horizonte A de Arapoti e 11,39 cmol mol⁻¹ para o horizonte B de Mauá da Serra. Para a goethita, a SI foi em média maior que a hematita e variou entre 13,94 cmol mol⁻¹ para o horizonte A

de Francisco Alves e $37,11 \text{ cmol mol}^{-1}$ para o horizonte B de Cianorte. Vários autores têm estimado por DRX valores de SI semelhantes para Latossolos do sul do Brasil. Para goethita têm sido estimados valores de SI variando entre 15,0 e $39,9 \text{ cmol mol}^{-1}$ e, para hematita, entre 4,0 e $17,0 \text{ cmol mol}^{-1}$ (CURI; FRANZMEIER, 1984; SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985; FONTES; WEED, 1991; REIS et al., 1995; ALMEIDA et al., 2003).

A área superficial específica da hematita estimada pelo DRX (ASE_d) variou entre $6,34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o horizonte B de Mauá da Serra e $344,98 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o horizonte B de Palmas. Para a goethita, os valores estiveram entre 97,22 e $248,96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o reflexo 110 e 68,36 e $232,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o reflexo 111. Uma superestimativa dos valores o horizonte A de Arapoti e B de Palmas pode ter ocorrido pela pequena concentração dos minerais nesses solos (Quadro 8). Uma ampla variação, mesmo dentro de uma mesma classe de solo, também foi encontrada por Sambatti (2004).

Para as amostras estudadas, não houve correlação entre a SI determinada por DCB e a estimada pelo DRX. Souza Junior (2009) encontrou o mesmo resultado e explicou pela possível dissolução de outras formas de Al, pelo método DCB.

4.5. CONCLUSÕES

1. Os solos apresentaram textura variável, desde média a muito argilosa entretanto, a relação silte/argila determinada é sempre menor do que 0,7, limite para a classe dos Latossolos.
2. A acidez potencial ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$) não apresenta valores suficientes para o caráter alumínico, entretanto, os valores encontrados são considerados altos para solos agricultáveis. Foi determinado pH em KCl muito baixo nos solos, variando entre 3,8 e 5,8. Com isso, a saturação por bases natural também foi reduzida, sendo o mínimo de 2,44%. Após a calagem, os valores de pH em KCl ficaram entre 5,84 e 6,97 e a saturação por bases mínima subiu para 35,69%.
3. Houve correlação positiva e significativa entre os teores de Fe_o e Al_o da TFSA e o teor de carbono orgânico ($r = 0,48$ e $0,57$; $p < 0,05$, respectivamente), que indicou a extração de formas complexadas ao material orgânico pelo método.
4. Os teores de Fe_t , Al_t , Fe_d , Al_d , Fe_o e Al_o da TFSA correlacionaram-se significativamente com o teor de argila ($r = 0,85$; $0,93$; $0,82$; $0,46$; $0,78$; $0,44$; $p < 0,05$, respectivamente), com destaque às formas de Fe e Al extraídas por ataque sulfúrico.
- 5 A composição mineralógica média da fração argila das amostras em estudo mostrou ser dominada por caulinita > argilominerais do tipo 2:1 > gibbsita > hematita > goethita > maghemita.
6. Os teores de gibbsita nos Latossolos eutróficos foram muito baixos ou nulos.

5. CAPÍTULO 2. CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO E CHUMBO EM AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM CALCÁRIO E DE CHUMBO TRATADAS COM FOSFATO APÓS A CALAGEM E SUAS INTERAÇÕES COM ATRIBUTOS FÍSICOS, QUÍMICOS E MINERALÓGICOS DE LATOSSOLOS DO ESTADO DO PARANÁ

Resumo. Muitos trabalhos têm sido realizados com o intuito de estudar a adsorção de elementos no solo. No caso de elementos nutrientes, como o fósforo (P), a adsorção é indesejável. Já para elementos tóxicos, como o chumbo (Pb), a adsorção é desejável, pois evita que ele chegue às águas superficiais e subterrâneas ou seja absorvido pelas plantas. No presente trabalho, foram estudadas a capacidade máxima de adsorção de P em amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c), e a capacidade máxima de adsorção de Pb em amostras de Latossolos naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com fosfato após a calagem (CMAPb_{cp}). Para isso, foram utilizadas amostras dos horizontes A e B de 12 Latossolos do Estado do Paraná. A capacidade máxima de adsorção de P e Pb foi estimada pelo modelo de Langmuir e correlacionadas com os atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos. A CMAP_c foi, em média, menor do que a CMAP, sendo esta diferença maior no horizonte B. A CMAP e a CMAP_c correlacionaram-se entre si ($r = 0,90$, $p < 0,01$) e com o teor de argila ($r = 0,64$ e $0,76$; $p < 0,01$, respectivamente), com a área superficial específica externa ($r = 0,62$ e $0,81$, $p < 0,01$, respectivamente), com a acidez potencial ($Al^{3+} + H^+$) ($r = 0,48$ e $0,56$; $p < 0,05$ e $p < 0,01$, respectivamente), com o teor de ferro extraído por oxalato ácido de amônio ($r = 0,47$ e $0,65$; $p < 0,05$ e $p < 0,01$, respectivamente) e com as formas de alumínio estudadas (Ataque sulfurico, ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e oxalato ácido de amônio). Da mesma maneira, a CMAPb correlacionou-se com a CMAPb_c e com a CMAPb_{cp} ($r = 0,47$ e $0,53$; $p < 0,05$ e $p < 0,01$, respectivamente). As melhores correlações para a CMAPb, CMAPb_c e CMAPb_{cp} foram com atributos químicos (teor de cálcio, magnésio e potássio trocáveis e capacidade de troca de cátions). O tratamento das amostras aumentou a adsorção de Pb na seguinte ordem: CMAPb < CMAPb_c < CMAPb_{cp}. Os resultados possibilitaram concluir que a adsorção de P ocorre, preferencialmente, por formação de complexos de superfície de esfera interna, já que as maiores correlações foram para atributos mineralógicos, como o teor de ferro e alumínio. Para a adsorção de Pb, concluiu-se que parece ocorrer, preferencialmente, a formação de complexos de superfície de esfera externa, pois as maiores correlações ocorreram com as bases trocáveis e a capacidade máxima de adsorção de Pb.

5. CHAPTER 2. PHOSPHORUS AND LEAD MAXIMUM ADSORPTION CAPACITY IN NATURAL AND LIMED TREATED SOILS, AND OF LEAD IN SOIL SAMPLES TREATED WITH PHOSPHATE AFTER LIMING AND THEIR INTERACTION WITH PHYSICAL, CHEMICAL AND MINERALOGICAL ATTRIBUTES OF LATOSOLS FROM PARANÁ STATE

Abstract. Several researches have been carried out with the aim of studying different elements adsorption in the soil. In the case of the nutrients such as phosphorus (P), adsorption is undesirable. But, for toxic elements such as lead (Pb), adsorption is desirable because it avoids the contamination of surface and groundwater or to be absorbed by plants. In this work it was evaluated the P maximum adsorption capacity in natural (PMAC) and limed soil samples (PcMAC), and the Pb maximum adsorption capacity in natural (PbMAC), limed (PbcMAC) and treated with phosphate after liming (PbcPbMAC) soil samples. Therefore, 12 soil samples from the A and B horizons of Latosols from Paraná State. The P and Pb maximum adsorption capacity were estimated by the Langmuir model and correlated with the physical, chemical and mineralogical soil attributes. The PcMAC was, on average, less than the PMAC, larger differences were observed in the B horizons. The PMAC and PcMAC were strongly correlated ($r = 0.90$, $p < 0.01$) and with the clay content ($r=0.64$ and 0.76 , $p < 0.01$; respectively), with the external specific surface area ($r=0.62$ and 0.81 , $p < 0.01$; respectively), with the potential acidity ($Al^{3+} + H^+$) ($r = 0.48$ and 0.56 , $p < 0.05$ and $p < 0.01$; respectively), with the iron extracted by the acid ammonium oxalate ($r = 0.47$ and 0.65 , $p < 0.05$ and $p < 0.01$; respectively) and with the different aluminum forms (Al_t , Al_d and Al_o). Similarly, the PbMAC correlated with the PbcMAC and PbcPbMAC ($r = 0.47$ and 0.53 ; $p < 0.05$ and $p < 0.01$, respectively). The best correlations for CMAPb, CMAPbc and CMAPbcPb were observed with the chemical attributes: exchangeable concentrations of calcium, magnesium and potassium. The chemical treatment of soil samples increased the Pb adsorption in the following order: CMAPb < CMAPbc < CMAPbcPb. The results allowed to conclude that the P adsorption occurs preferably by formation of inner sphere surface complexes, since the best correlations were obtained for mineralogical attributes. The Pb adsorption seems to form outer sphere surface complexes, because the best correlations were observed with the chemicals attributes.

5.1 INTRODUÇÃO

5.1.1 Adsorção de fósforo (P)

Os solos das regiões com climas tropical e subtropical apresentam elevado grau de desenvolvimento pedogenético, sendo a classe dos Latossolos a principal representante. Nesses solos, o intenso intemperismo leva à formação de um número reduzido de minerais (ALLEN et al., 1989), que se acumulam durante o tempo. Os principais minerais encontrados podem ser divididos em dois grupos, os filossilicatos e os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro e alumínio (óxidos de Fe e Al).

Filossilicatos são representados pelos minerais de argila 2:1 (vermiculitas, montmorilonitas, etc) encontrados em baixas concentrações nos solos altamente intemperizados e pela caulinita que é um filossilicato do tipo 1:1 encontrado em maior abundância nesses solos (SOUZA JUNIOR et al., 2007; SOUZA JUNIOR, 2009). Hematita, goethita e maghemita são os principais óxidos de Fe e a gibbsita é o principal óxido de Al encontrado na fração argila desses solos (KER, 1995; COSTA et al., 1999; SOUZA JUNIOR, 2009).

Embora um reduzido número de espécies minerais esteja presentes nesses solos, existe grande diversidade de fatores e processos de formação e variadas condições pedogenéticas. Sabe-se que sob diferentes condições os minerais apresentam características distintas e, com isso, diferentes efeitos sob os solos em que estão presentes. A principal característica, no que se refere ao fósforo (P), é atuar como drenos desse elemento (ROLIM NETO et al., 2004; NOVAIS et al., 2007), pois os principais constituintes dos solos apresentam alta afinidade pelo elemento, que leva à formação de complexos de superfície de esfera interna.

O fenômeno de retenção de P pelo solo é conhecido há mais de 150 anos. O primeiro trabalho é de Tomas Way em 1850 (NOVAIS; SMYTH, 1999). Novais e Smyth (1999) colocam que, embora a retenção de P seja algo interessante para a utilização pelas plantas, o “envelhecimento” desse

fenômeno pode se tornar problemático, pois, com isso, o P passaria de uma forma lábil para outra não-lábil.

A retenção de P é um termo genérico proposto por Barrow (1985) para a adsorção de P. Novais et al. (2007) definem adsorção como sendo uma indicação de “reações químicas e mesmo físicas que ocorrem em interfaces, definida como a superfície de separação de duas fases”. A retenção de P engloba fenômenos como a adsorção e a difusão de P, processo pelo qual o P é inserido lentamente no interior dos minerais ao quais está adsorvido.

Nos solos, a retenção do P pode ocorrer de diversas formas. Existem dois termos utilizados para se definir a disponibilidade do elemento às plantas, como já citado anteriormente, P-lábil e P-não-lábil. O primeiro é utilizado para definir as formas em equilíbrio rápido com a solução do solo e o último para representar compostos insolúveis e que só lentamente podem passar para a solução do solo (RAIJ, 1991).

O P-lábil é aquele que, geralmente, está adsorvido às cargas eletropositivas presentes nos solos, principalmente, pela ocorrência de cargas dependentes de pH, em minerais como os óxidos de Fe e Al. Este fenômeno é denominado de adsorção não específica ou por formação de complexos de superfície de esfera externa (SPOSITO, 1989; MEURER et al., 2006).

Já a fração não-lábil de P é retida, principalmente, pela adsorção específica ou por formação de complexo de esfera interna. Esta reação ocorre com troca de ligantes do fosfato por hidroxila, causando a formação de uma, duas ou três ligações covalentes entre o ânion fosfato e os minerais predominantes nestes solos (KAFKAFI et al., 1967; PARFITT, 1978).

Esses minerais apresentam grupamentos aluminol (Al-OH), ferrol (Fe-OH) ou outra superfície hidroxilada que, em condições de meio ácido a moderadamente ácido, desenvolvem sítios ácido de Lewis (KAMPRATH, 1977; VOLKSWEISS; RAIJ, 1977; HEDLEY et al., 1990; NOVAIS; SMYTH, 1999; VALLADARES et al., 2003).

Outra forma de retenção de P é a precipitação. Fenômeno comum com as formas iônicas de ferro e alumínio (Al^{3+} e Fe^{3+}), em solos ácidos, ou de cálcio (Ca^{2+}), em solos neutros ou calcários (HSU, 1965). Conforme Novais e Smyth (1999), isotermas de solubilidade de compostos fosfatados em função

do pH mostram que os fosfatos de Al (variscita) e de Fe (estrengita) são mais estáveis em meio ácido e os fosfatos de Ca (apatita) são menos estáveis.

Como relatado, existem vários mecanismos de retenção de P no solo e cada um com denominação característica. Entretanto, esses processos são de difícil distinção prática. Por isso, Novais et al. (2007) propõem o termo “adsorção de P” como sendo de significado amplo, embora, como observado pelos autores, não seja plenamente adequado.

Durante anos, muitos trabalhos têm correlacionado com êxito a adsorção de P com atributos físicos, químicos e mineralógicos do solo. A textura e a área superficial específica são os principais atributos físicos estudados. Em geral, quanto maior o teor de argila maior a área superficial específica e maior a adsorção de P (NOVAIS; SMITH, 1999).

Lopes & Cox (1979) encontraram correlação da textura com três parâmetros de adsorção de P e citaram a concordância com resultados obtidos por Leal & Velloso (1973) e Weaver (1974). Nos anos subseqüentes, muitos autores concluíram o mesmo (GUALBERTO et al., 1987; AGBENIN; TIESSEN, 1994; SCHEINOST; SCHWERTMANN, 1995; KER et al., 1996; GUILHERME et al., 2000; VALLADARES et al., 2003; FALCÃO; SILVA, 2004; RANNO et al., 2007; EBERHARDT et al., 2008). Entretanto, alguns trabalhos têm encontrado correlação não significativa da adsorção de P na terra fina seca ao ar (TFSA) com o teor de argila (ROLIM NETO et al., 2004; MOREIRA et al., 2006). Tal resultado vem corroborando a afirmativa feita em trabalhos de Bahia Filho (1982), Ker (1995) e Novais (1999), os quais concluíram: muito mais do que o teor de argila presente nos solos o que mais influencia na adsorção de P é sua composição mineralógica, ou seja, a qualidade da fração argila.

Os teores de Fe e Al extraídos por ataque sulfúrico (Fe_t e Al_t , teor total), ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_d e Al_d , teor livre) e oxalato ácido de amônio a pH 3 no escuro (Fe_o e Al_o , teor pobremente cristalino) são os atributos mineralógicos do solo que mais influem na adsorção de P (UDO & UZU, 1972; JUO & FOX, 1977; HERNÁNDEZ & MEURER, 1998). Fox & Searle (1978) propuseram que a adsorção de P segundo a mineralogia segue a ordem: quartzo, alumínio na matéria orgânica < argilas 2:1 < argilas 1:1 < óxidos cristalinos de ferro e alumínio < óxidos de baixa cristalinidade de ferro e alumínio. Sambatti (2000), Sambatti et al. (2002) e Souza Junior (2002),

encontraram valores elevados para a área superficial específica de óxidos de ferro de baixo grau de cristalinidade, indicando grande potencial na adsorção de P. Contudo, em solos bem drenados, os teores desses minerais são muito reduzidos, sendo assim, os óxidos cristalinos de Fe e Al tornam-se, nesses solos, os principais adsorventes (PEÑA; TORRENT, 1984; TORRENT, 1987). Portanto, assim como para a fração argila, além dos teores de Fe e Al, o que influi nesta correlação é seu grau de cristalinidade e sua área superficial específica (ou tamanho do mineral) (LEAL; VELLOSO, 1973; JUO; FOX, 1977; FONTES; WEED, 1996).

Os óxidos de Fe mais estudados quanto à adsorção de P são a goethita (Gt) e a hematita (Hm), pois são os mais abundantes em solos oxidícos (WHITE; DIXON, 2002).

A adsorção de P pela Gt foi estudada por diversos autores, que de forma geral, têm encontrado o aumento da adsorção com o teor desta e com o aumento da substituição isomórfica (SI) de Fe por Al em sua estrutura (AINSWORTH et al., 1985; TORRENT et al.; 1990; STRAUSS et al., 1997). As principais conclusões desses trabalhos são de que quando ocorre SI de Fe por Al a área superficial do mineral tende a aumentar significativamente, pois o raio do Al é menor e, com isso, ocorre a redução do tamanho da cela unitária, contribuindo, assim, para o incremento da superfície disponível à adsorção, fato muito observado em Latossolos (KER, 1995).

A SI de Fe por Al é, de modo geral, na Gt o dobro da que ocorre na hematita (SCHULZE, 1982). Torrent et al. (1990) ainda sugerem que a adsorção de P pela Gt é simples e ocorre principalmente na face d_{110} .

Alguns autores atribuem a adsorção de P por Hm às faces não basais do mineral (BARRÓN et al., 1988; TORRENT et al., 1994; COLOMBO et al., 1994). Trabalhos feitos com Hm sintéticas demonstram que existe relação entre a SI de Fe por Al e a relação diâmetro/espessura dos cristais e, portanto, com a adsorção de P (BARRÓN et al., 1988).

Outros autores trabalhando com Hm naturais não observaram essa relação, no entanto, evidenciaram que a adsorção de P ocorre realmente nas faces não basais em detrimento das basais (TORRENT et al., 1994).

De forma geral, a presença de Gt eleva mais a adsorção de P quando comparada a presença de Hm (BIGHAM et al., 1978; KARIM; ADAMS, 1984;

PALMIERI, 1986; FONTES; WEED, 1996). Contudo, Gualberto et al. (1987) recomendam cautela nas generalizações, pois estudando solos hematíticos e goethíticos, os primeiros adsorveram mais P. Os autores explicaram que pela suficiente diferenciação da Gt os solos hematíticos sobressaíram aos goethíticos.

Na literatura, existem muitos trabalhos onde os óxidos de Al apresentam correlação mais elevada com a adsorção de P do que os óxidos de Fe (LEAL; VELLOSO, 1973 e LOPES; COX, 1979). Eberhardt et al. (2008), estudando solos de cerrado, encontraram correlações positivas entre a adsorção de P e a gibbsita (Gb), a Gt e a Hm e não significativa para a Ct. Os autores concluíram que a Gb foi tão efetiva na adsorção de P quanto a Gt, diferentemente do comportamento encontrado por outros autores que determinaram maior adsorção pela Gt (FROSSARD et al., 1995; FONTES; WEED, 1996).

A baixa participação da Ct na adsorção de P também foi observada em solos de diversas regiões do Brasil e com variados conteúdos de Ct (KER, 1995; ROLIM NETO et al., 2004; MOREIRA et al., 2006). Entretanto, de acordo com Ker et al. (1996), diversos estudos encontraram elevada capacidade de adsorção específica de fosfato em superfícies hidroxiladas, como a da Ct (GOLDBERG; SPOSITO, 1985).

Percebe-se a particularidade de cada grupo de amostras, naturais ou sintéticas, quanto a adsorção de P. Por isso, torna-se de fundamental importância a continuidade dos estudos de forma a se conhecer interações entre os diversos solos e a adsorção de P, principalmente nos de maior representatividade econômica, como o caso dos Latossolos para o Estado do Paraná.

5.1.2 Adsorção de chumbo

O crescimento da população mundial trouxe a preocupação de se produzir cada vez mais unidade de produto por unidade de área. Isso foi possível com a revolução verde, que, por outro lado, trouxe consigo consequências ambientais danosas. As principais preocupações são a grande utilização de fertilizantes, agrotóxicos e a produção de resíduos. Este, por sua

vez, podem apresentar grandes quantidades de metais pesados e outros contaminantes (AZEVEDO et al., 2004). Quando em altas concentrações são tóxicos às plantas e aos seres humanos.

Um dos metais pesados mais estudados é o chumbo (Pb), pois, assim como os outros elementos, é altamente reativo e apresenta efeito cumulativo no ambiente e nos organismos. O maior risco na contaminação ambiental por Pb consiste em não apresentar função metabólica nos seres vivos e poder causar doenças, principalmente em mamíferos (IPCS, 2003).

A concentração de Pb nos solos é relativamente baixa (10 mg kg^{-1} , em média) e depende principalmente do material de origem (MALAVOLTA, 1994). A forma iônica mais comum no ambiente é Pb^{2+} (ATSDR, 2005). Nos minerais, não ocorre substituição isomórfica (SI) de silício (Si^{4+}) ou Al^{3+} por Pb^{2+} , pois seu raio iônico e seu número de coordenação estão entre as principais causas (ALLEONI et al., 2005). Portanto, é difícil encontrar o Pb^{2+} na estrutura dos minerais. Por outro lado, é muito comum encontrá-lo no material humificado ou adsorvido à superfície de troca do solo (ALLEONI et al., 2005).

Com isso, no solo, o Pb pode estar relativamente insolúvel ou solúvel, adsorvido à sesquióxidos e à matéria orgânica coloidal, ou ainda, complexado (MAVROPOULOS, 1999). Fernandes (2006), estudando a adsorção de Pb em várias classes de solo, concluiu que a maior adsorção ocorreu em um Latossolo (5.060 mg kg^{-1}), justificando o resultado pelo maior teor de argila e capacidade de troca catiônica (T) desse solo. Outros autores também encontraram elevada capacidade de adsorção de Pb em Latossolos (entre 2.115 e $19.465 \text{ mg kg}^{-1}$) e correlação com a T (PIERANGELI et al., 2001b).

A adsorção de Pb^{2+} sofre grande influência do pH do solo, pois, em solos altamente intemperizados, os minerais predominantes apresentam cargas dependentes de pH (AMARAL SOBRINHO et al., 1999). Pierangeli et al. (2001a), estudando a influência do pH na adsorção de Pb, em 17 amostras de Latossolos brasileiros, encontram um aumento significativo de até 16,7 vezes na adsorção do elemento quando alteravam o pH de 4,5 para 6,5. Neste trabalho, os autores ainda correlacionaram atributos do solo com a adsorção de Pb e concluíram que o efeito dos atributos do solo decresceu com o aumento do pH. Encontraram correlação positiva e significativa entre a adsorção de Pb, a pH 4,5, e a área superficial específica (ASE), o teor de argila, a caulinita (Ct),

a hematita (Hm), a maghemita (Mgh), os teores de Fe extraídos por ataque sulfúrico (Fe_t), por ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_d) e por oxalato ácido de amônio (Fe_o). Todavia, em pH 5,5, a Mgh deixou de apresentar correlação significativa e, em pH 6,5, a Mgh e a Ct.

Wu et al. (2003) propuseram que em pH 6 os minerais constituintes do solo que mais adsorvem Pb são: ácido húmico > goethita > montmorilonita > caulinita > feldspato > quartzo.

Por outro lado, Araújo e Amaral Sobrinho (2000), estudando a correlação simples direta e indireta entre a adsorção de Pb e os atributos dos solos das regiões Sul, Sudeste e Norte do Brasil, concluíram que a adsorção de Pb ocorre principalmente por óxidos de Fe e Al, não havendo correlação direta com o teor de carbono orgânico e com a capacidade de troca catiônica efetiva (T), evidenciando, assim, que nesses solos a adsorção específica de Pb predomina sobre a não específica existindo preferência pelos grupos funcionais OH presentes na superfície da caulinita e óxidos de Fe e Al. Os autores ainda colocam que outros trabalhos vêm documentando a elevada adsorção de Pb por óxidos de Fe e Al (XIAN, 1989; CANĂDAS et al., 1986; SHEPPARD; SHEPPARD, 1981; MAZUR, 1997; AMARAL SOBRINHO et al., 1997; AMARAL SOBRINHO et al., 1998).

Borges (2007), trabalhando com a disponibilidade de Pb e a remediação de solos contaminados com esse elemento, encontrou que menores concentrações de Pb são associadas às frações pobremente cristalinas de óxidos de Fe. No entanto, maiores concentrações foram determinadas para as frações mais cristalinas, concluindo que isso ocorreu pela maior capacidade de adsorção de Pb por essa fração.

5.1.3 Adsorção de chumbo após tratamento com fósforo

Além dos atributos já discutidos, outro fator que pode afetar significativamente a adsorção de metais é a presença de ânions adsorvidos na superfície do solo. É sabido que, em condições onde a carga líquida da superfície do solo é positiva, a adsorção de ânions como o fosfato, pode alterar significativamente esse balanço (CRANNEL et al., 2000). Desse modo,

aumenta o número de cargas negativas, alterando significativamente a adsorção de metais como o Pb (PIERANGELI et al., 2004).

Crannell et al. (2000), trabalhando com fosfatagem para a redução de lixiviação de metais, encontraram uma redução de até 99% do Pb disponível à lixiviação. O efeito da fosfatagem é maior quando a carga líquida é positiva e menor quando é mais negativa (LIMA et al., 2000). Com isso, em Latossolos, o horizonte A tende a ser menos alterado que o B, já que a presença de material orgânico torna o primeiro mais eletronegativo.

Pierangeli et al. (2004), estudando a influência da fosfatagem na adsorção e dessorção de metais pelos horizontes A e B, de dois Latossolos com teores de argila e óxidos de Fe semelhantes, verificaram que maiores adsorções de Pb ocorreram no horizonte A. Os autores atribuíram esse fato à maior carga líquida negativa presente nesse horizonte, proporcionada principalmente pela matéria orgânica. Ainda verificaram que a fosfatagem aumentou a adsorção de Pb, principalmente no horizonte B (até 1,9 vezes) em comparação com o A (até 1,2 vezes) e reduziu a fração dessorvida do elemento, como esperado. Conforme observações feitas pelos autores, os prováveis mecanismos para se explicar esse incremento na adsorção de Pb, após a fosfatagem, são: a formação de fosfatos dos metais (NIAGRU, 1984; CRANNELL et al., 2000); o aumento da carga líquida negativa (McBRIDE, 1994); e a formação de complexos ternários do metal com fosfatos de superfície (KUO, 1986; McBRIDE, 1994; GUILHERME; ANDERSON, 1998).

Pierangeli et al. (2009), estudando a adsorção de Pb em um Latossolo Vermelho distrófico sob efeito da calagem e fosfatagem, concluíram que a calagem e a fosfatagem, isoladamente ou em conjunto, aumentam a adsorção de Pb. Definiram, nesse trabalho, que a sequência de sorção dos tratamentos estudados foi: controle < fosfato < calcário < calcário + fosfato.

5.1.4 Isotermas de adsorção de fósforo e chumbo

A avaliação da adsorção máxima de um elemento cuja adsorção predominante é a não específica, como a de Ca^{2+} , por exemplo, é muito simples. Para isso, basta trocar este cátion por outro trocável, como o Ba^{2+} ,

saturando totalmente sua T e, em seguida, lavando e determinando sua concentração (NOVAIS et al., 2007). Entretanto, para se avaliar a capacidade máxima de adsorção de elementos que se adsorvem com alta energia de ligação aos minerais do solo, o processo não é tão simples (NOVAIS et al., 2007), exemplo disso ocorre com o P e o Pb.

O processo de adsorção de P nos solos é rápido e mais de 90% dele ocorre em menos de 24 horas de contato entre a solução e o solo (NOVAIS; SMYTH, 1999); no entanto, a completa adsorção pode durar semanas e até mesmo meses (SINGH et al., 1983).

Para se avaliar a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) e a capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb) do solo, vários trabalhos utilizam procedimentos semelhantes (LOPES; COX, 1979; GUALBERTO et al., 1987; ROLIM NETO et al., 2004; MOREIRA et al., 2006; PIERANGELI et al., 2007; PIERANGELI et al., 2009). Utiliza-se de uma série de recipientes com a mesma amostra, adicionando soluções com concentrações de P ou Pb conhecidas e crescentes na série (soluções iniciais). Após agitação e centrifugação, a concentração de equilíbrio (sobrenadante) é determinada. A diferença entre a concentração do elemento na solução sobrenadante e na inicial é o P ou Pb adsorvidos. O ajuste de isotermas de adsorção é feito utilizando-se os valores de P ou Pb do sobrenadante e as respectivos concentrações adsorvidas. Existem diversas isotermas: Langmuir, Freundlich, Temkin e Gunary. A isoterma de Langmuir é a mais utilizada, conforme descrito por Novais e Smyth (1999).

A isoterma de Langmuir foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases em superfícies sólidas. O uso para o cálculo da CMAP dos solos foi realizado pela primeira vez por Olsen e Watanabe (1957). A isoterma exige duas pressuposições básicas: (a) a adsorção ocorre em uma monocamada e (b) a energia de ligação não varia com a quantidade de elemento adsorvido. Estes autores concluíram que, esta isoterma, além de se ajustar melhor do que a de Freundlich no estudo de adsorção de P, ainda permite estimar a CMAP (declividade da reta, a) e a energia de ligação (interseção da reta, b), utilizando sua forma linearizada (NOVAIS et al., 2007).

A forma hiperbólica da isoterma de Langmuir é: $X/M = (abC)/(1+aC)$, onde X/M é a quantidade do elemento adsorvido pelo solo; b é a capacidade

máxima de adsorção do elemento (CMAP ou CMAPb); C é a concentração do elemento na solução de equilíbrio (sobrenadante); e a é a constante relacionada com a energia de ligação do elemento ao solo.

Para a estimativa das constantes a e b, a equação hiperbólica é linearizada, desse modo, têm-se:

$$1/(X/M) = 1/((abC)/(1+aC))$$

Do lado direito do sinal de igualdade multiplicando-se a primeira fração pelo inverso da segunda, têm-se:

$$1/(X/M) = (1+aC)/(abC)$$

Multiplicando-se os dois lados da equação por C:

$$C/(X/M) = (C+aC^2)/(abC)$$

Simplificando:

$$C/(X/M) = 1/(ab) + (1/b)C$$

Finalmente:

$$a = \text{tag}\alpha = 1/b \therefore b = 1/\text{tag}\alpha$$

$$b = \text{interseção} = 1/(ab)$$

Portanto, conforme Novais et al. (2007) a capacidade máxima de adsorção pode ser estimada a partir da declividade da reta ajustada (a) e a energia de ligação a partir do valor da interseção (b).

Assim como para o P, o uso da isoterma de Langmuir para o cálculo da adsorção de Pb é também comum na literatura e tem se ajustado muito bem aos dados, tanto em sua forma logarítmica quanto linearizada (ARAÚJO; AMARAL SOBRINHO, 2000; BORGES, 2007; LINHARES et al., 2009; PIERANGELI et al., 2009).

5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar quais atributos físicos, químicos ou mineralógicos dos Latossolos se correlacionam com a CMAP e com a CMAPb. Avaliar a adsorção de Pb em amostras desses solos naturais, tratadas com calcário e tratadas com fosfato após a calagem. Caso exista diferenças entre os tratamentos, encontrar quais atributos químicos, físicos e mineralógicos melhor se correlacionam com a adsorção desses elementos.

5.3. MATERIAL E MÉTODOS

A amostragem dos solos, bem como a caracterização química, física e mineralógica, são descritas no Capítulo 1.

5.3.1 Amostras de solo (item 4.3.1)

5.3.2 Calagem dos solos (item 4.3.2)

5.3.3 Caracterização física e química dos solos (item 4.3.3)

5.3.4 Quantificação das formas de ferro e alumínio (item 4.3.4)

5.3.5 Análise da fração argila (item 4.3.5)

5.3.6 Capacidade máxima de adsorção de P

A capacidade máxima de adsorção de P foi obtida nas amostras de TFSA naturais (CMAP) e nas amostras tratadas com calcário (CMAP_c). A determinação da CMAP e CMAP_c foi realizada a partir de uma série de tubos, nos quais se utilizou para cada amostra duas séries de tubos onde foram adicionados cerca de 0,5 g de amostra de solo. Em cada série de tubos, adicionou-se soluções de KCl 0,01 mol L⁻¹, pH 6, contendo 0; 2,5; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 60; 80 e 120 mg L⁻¹ de P, na forma de KH₂PO₄. As concentrações iniciais escolhidas para constituição das isotermas variaram entre as amostras. Foi usada uma relação solo:solução da ordem de 1:10. Posteriormente, o conjunto foi colocado em mesa agitadora a 160 oscilações/minuto, durante 4h. Após 24h de contato, material-solução, os tubos foram centrifugados por 10 minutos a 3000 rpm. A concentração de P na solução sobrenadante foi determinada através do método colorimétrico (EMBRAPA, 1997).

As quantidades de P adsorvidas foram determinadas pela diferença entre as concentrações iniciais e as concentrações da solução de equilíbrio. As concentrações de equilíbrio (C_{eq}) e os respectivos valores de P adsorvidos,

então, foram submetidos ao ajuste da isoterma de Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957). Após a linearização da isoterma, a equação obtida foi utilizada para estimar o valor da CMAP e da CMAP_c, a partir da declividade da reta, conforme descrito por Novais e Smyth (1999).

5.3.7 Fosfatagem dos solos

De cada amostra tratada com calcário, foram separados cerca de 100 g de solo, que recebeu uma solução na concentração de 2000 mg de P L⁻¹ forma de KH₂PO₄, suficiente para atingirem a CMAP_c (Quadro 10). As amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos e mantidas em estufa de circulação forçada de ar a 50°C. Assim como para a calagem, foram realizados vários ciclos de umedecimentos e secagem durante 45 dias de incubação. Antes de cada umedecimento, as amostras eram homogeneizadas.

Quadro 10. Volume de solução de P na concentração de 2000 mg de P L⁻¹ de solução aplicada em 100 g de TFSA tratada com calcário com base na capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras tratadas com calcário

Município	Camada	Volume de solução 2000 mg L ⁻¹ de P em mL aplicados ⁽¹⁾
Santa Mariana	Hor. A	26
	Hor. B	39
Ribeirão do Pinhal	Hor. A	11
	Hor. B	20
Arapoti	Hor. A	35
	Hor. B	38
Piraí do Sul	Hor. A	41
	Hor. B	52
Ponta Grossa	Hor. A	13
	Hor. B	10
Campo Largo	Hor. A	20
	Hor. B	32
Mauá da Serra	Hor. A	38
	Hor. B	36
Palotina	Hor. A	8
	Hor. B	24
Palmas	Hor. A	34
	Hor. B	44
Maringá	Hor. A	16
	Hor. B	31
Cianorte	Hor. A	4
	Hor. B	9
Francisco Alves	Hor. A	3
	Hor. B	5

⁽¹⁾ volume aplicado em 100 g de terra fina seca ao ar suficiente para saturar a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras tratadas com calcário.

5.3.8 Capacidade máxima de adsorção de Pb

A capacidade máxima de adsorção de Pb foi feita nas amostras de TFSA naturais (CMA_{Pb}), nas tratadas com calcário (CMA_{Pb_c}) e nas tratadas com fosfato após a calagem (CMA_{Pb_{cp}}). As isotermas foram obtidas da mesma forma para os três tratamentos. Em cada série de tubos foram adicionados 0,5 g de amostra, em duplicata, e solução de KNO₃ 0,01 mol L⁻¹, contendo 0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 80; 160; 320; e 500 mg L⁻¹ de Pb, na forma Pb(NO₃)₂. As concentrações iniciais utilizadas na construção das isotermas variaram entre as

amostras de acordo com sua CMAPb. Utilizou-se a relação solo:solução da ordem de 1:10. O conjunto de tubos foi colocado em mesa agitadora a 160 oscilações/minuto, durante 4h. Após 24h de contato material-solução, centrifugou-se os tubos por 10 minutos a 3000 rpm. A concentração de Pb na solução sobrenadante foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica num equipamento GBC 932 AA.

As quantidades de Pb adsorvidas foram determinadas por diferença entre as concentrações iniciais e as concentrações da solução de equilíbrio. As concentrações de equilíbrio (C_{eq}) e os respectivos valores de Pb adsorvidos, então, foram submetidos ao ajuste da isoterma de Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957). Depois de linearizada, foi utilizada para estimar o valor da CMAPb, CMAPb_c e CMAPb_{cp}.

5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1 Correlação entre os atributos físicos, químicos e mineralógicos e a capacidade máxima de adsorção de P de amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c)

As isotermas de adsorção das amostras que apresentaram os maiores e menores valores de CMAP e CMAP_c são apresentadas na Figura 11. Como é possível observar nesta figura, as isotermas apresentam um platô (isotermas do tipo L) na adsorção máxima de P, como é típico para o elemento (NOVAIS; SMYTH, 1999).

A CMAP variou entre 20,56 mg kg⁻¹ para o horizonte A do solo de Cianorte e 1.332,44 mg kg⁻¹ para o horizonte B do solo de Piraí do Sul (Quadro 11). Os valores são semelhantes aos encontrados por outros autores para a TFSA (LOPES; COX, 1979; GUALBERTO et al., 1987; KER et al., 1996; GUILHERME et al., 2000; VALLADARES et al., 2003; RANNO et al., 2007).

A CMAP_c teve amplitude semelhante a CMAP, variando entre 21,99 mg kg⁻¹ para o horizonte A do solo de Francisco Alves e 1.034,93 mg kg⁻¹ para o horizonte B do solo de Piraí do Sul. Embora as amplitudes tenham sido próximas, em média, a adsorção de P foi menor para os solos tratados (515,99 mg kg⁻¹) do que para os naturais (606,18 mg kg⁻¹). Este resultado era esperado devido a ação da calagem principalmente como prática corretiva de pH, trazendo consigo vários efeitos benéficos como o aumento da disponibilidade de P quando o meio é ácido. Souza et al. (2006) também encontraram redução da CMAP após a aplicação de calcário.

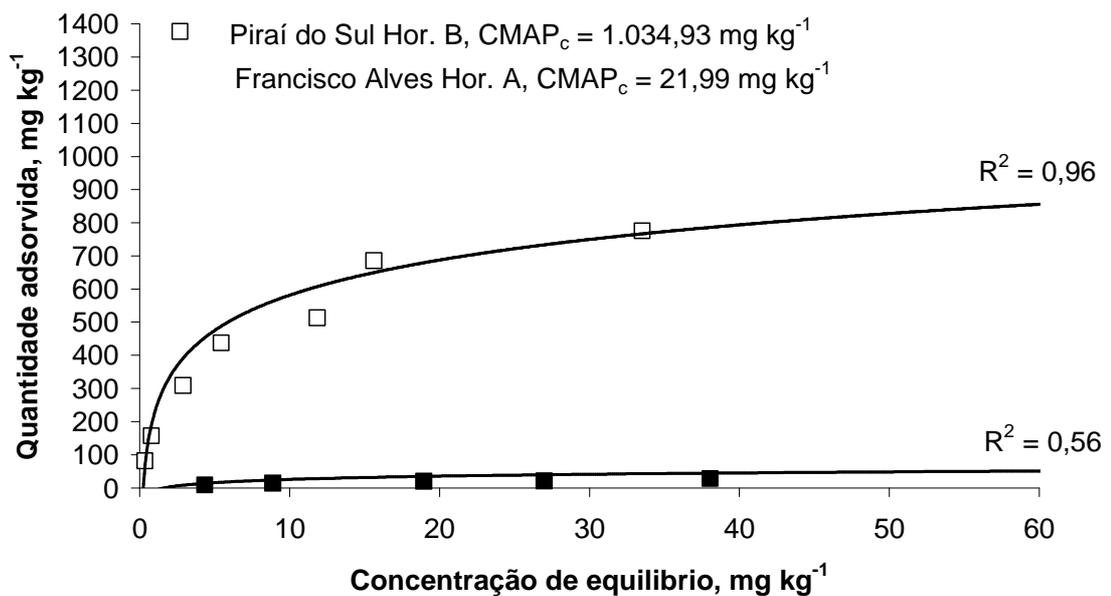
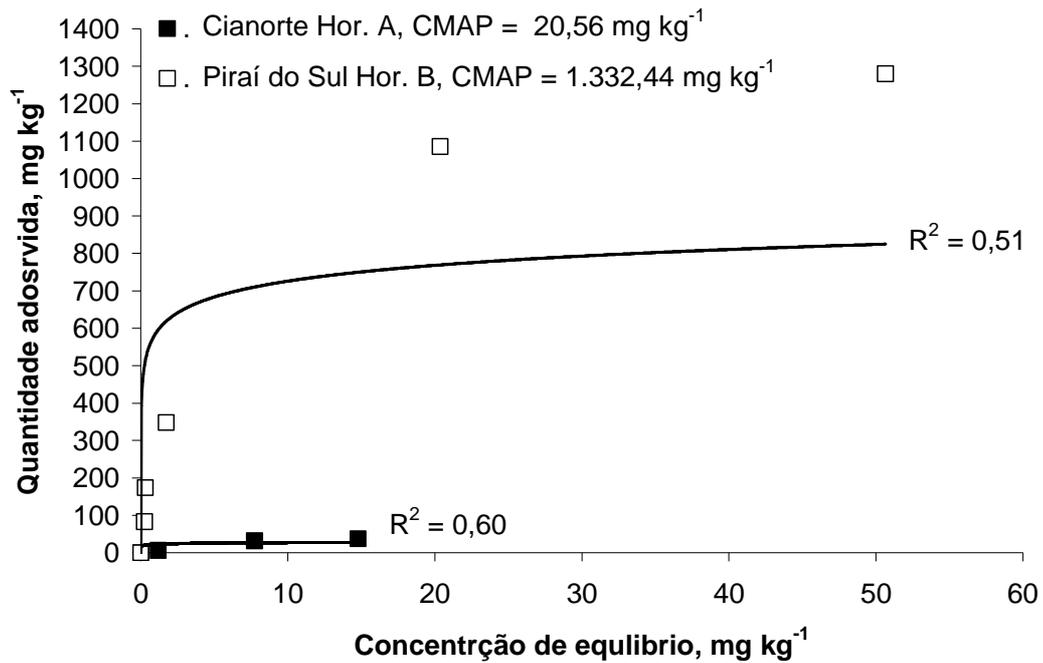


Figura 11. Isothermas de adsorção de fósforo das amostras com menor e maior valor de capacidade máxima de adsorção de fósforo, para as amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c) de Latossolos do Estado do Paraná.

Quadro 11. Capacidade máxima de adsorção de fósforo dos horizontes A e B para todas as amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c)

Município	Camada	CMAP	CMAP _c
		mg kg ⁻¹	
Santa Mariana	Hor. A	387,19	520,03
	Hor. B	1294,28	772,47
Ribeirão do Pinhal	Hor. A	167,87	247,07
	Hor. B	237,33	401,90
Arapoti	Hor. A	1052,35	703,18
	Hor. B	1279,65	761,66
Piraí do Sul	Hor. A	1196,57	812,61
	Hor. B	1332,44	1034,93
Ponta Grossa	Hor. A	394,61	276,38
	Hor. B	382,28	313,68
Campo Largo	Hor. A	918,41	624,45
	Hor. B	786,20	645,57
Mauá da Serra	Hor. A	633,94	761,97
	Hor. B	831,60	720,24
Palotina	Hor. A	253,32	157,23
	Hor. B	477,68	478,90
Palmas	Hor. A	572,16	678,71
	Hor. B	944,63	888,36
Maringá	Hor. A	175,75	401,11
	Hor. B	969,69	614,57
Cianorte	Hor. A	20,56	213,72
	Hor. B	144,73	221,82
Francisco Alves	Hor. A	31,30	21,99
	Hor. B	63,82	111,11

A diferença entre a CMAP e a CMAP_c ocorreu principalmente no horizonte B, onde ocorreu a maior redução da CMAP_c em relação a CMAP (Figuras 12 e 13). Isto pode ter ocorrido pela maior quantidade de calcário que necessária para elevar a saturação por bases neste horizonte (Quadro 3).

O horizonte A apresentou menores valores médios de CMAP e CMAP_c (483,67 e 451,54 mg kg⁻¹, respectivamente) do que o horizonte B (728,69 e 580,43 mg kg⁻¹, respectivamente). Para solos não tratados, Valladares et al. (2003) encontraram resultados semelhantes com média para os horizontes superficiais de 614 mg kg⁻¹ e para os sub-superficiais de 1.023 mg kg⁻¹. Ker et al. (1996), trabalhando com a CMAP de horizontes B de três Latossolos e uma Terra Bruna Estruturada latossólica, tratados e não tratados com calcário,

encontraram a maior diferença entre a CMAP e a CMAP_c para um Latossolo Bruno, 1.740 e 1.640 mg kg⁻¹, respectivamente. Os autores concluíram que a calagem não alterou significativamente a CMAP, embora os resultados tenham sido consistentemente mais baixos. Entretanto, os autores sugeriram que a prática da calagem pode diminuir a eficiência de diferentes minerais em adsorver P, assim como encontrado por Hingston et al. (1971), para goethitas.

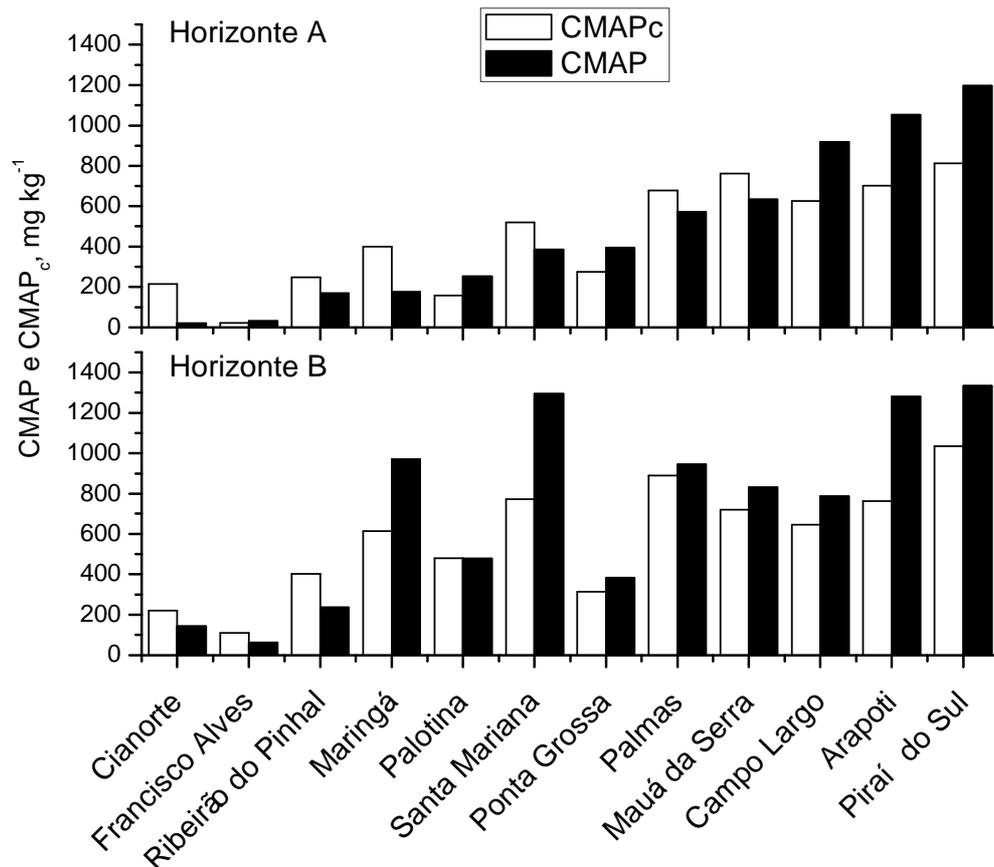


Figura 12. Capacidade máxima de adsorção de fósforo para as amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c) dos horizontes A e B de Latossolos do Estado do Paraná.

A CMAP apresentou correlação significativa ($p < 0,01$) e positiva ($r = 0,90$) com a CMAP_c, deixando claro que a redução da adsorção de P pela calagem acontece de forma proporcional (Figura 13). Esta proporcionalidade é maior para o horizonte B já que neste a correlação foi maior ($r = 0,93$) do que para o horizonte A ($r = 0,87$). Para o conjunto de amostras dos dois horizontes, o valor da CMAP_c foi equivalente a 76 % ao da CMAP. No horizonte A, separadamente, esta relação foi de 80 % e para o horizonte B de 73 %. O

maior teor de matéria orgânica no horizonte A pode ter diminuído o efeito da calagem, que influenciou nessa relação. Mesmo o efeito sendo menor no horizonte A, a calagem mostrou ser uma boa prática para a redução do efeito dreno, o qual pode limitar a disponibilidade do elemento às plantas em solos de ambientes naturais (NOVAIS; SMYTH, 1999).

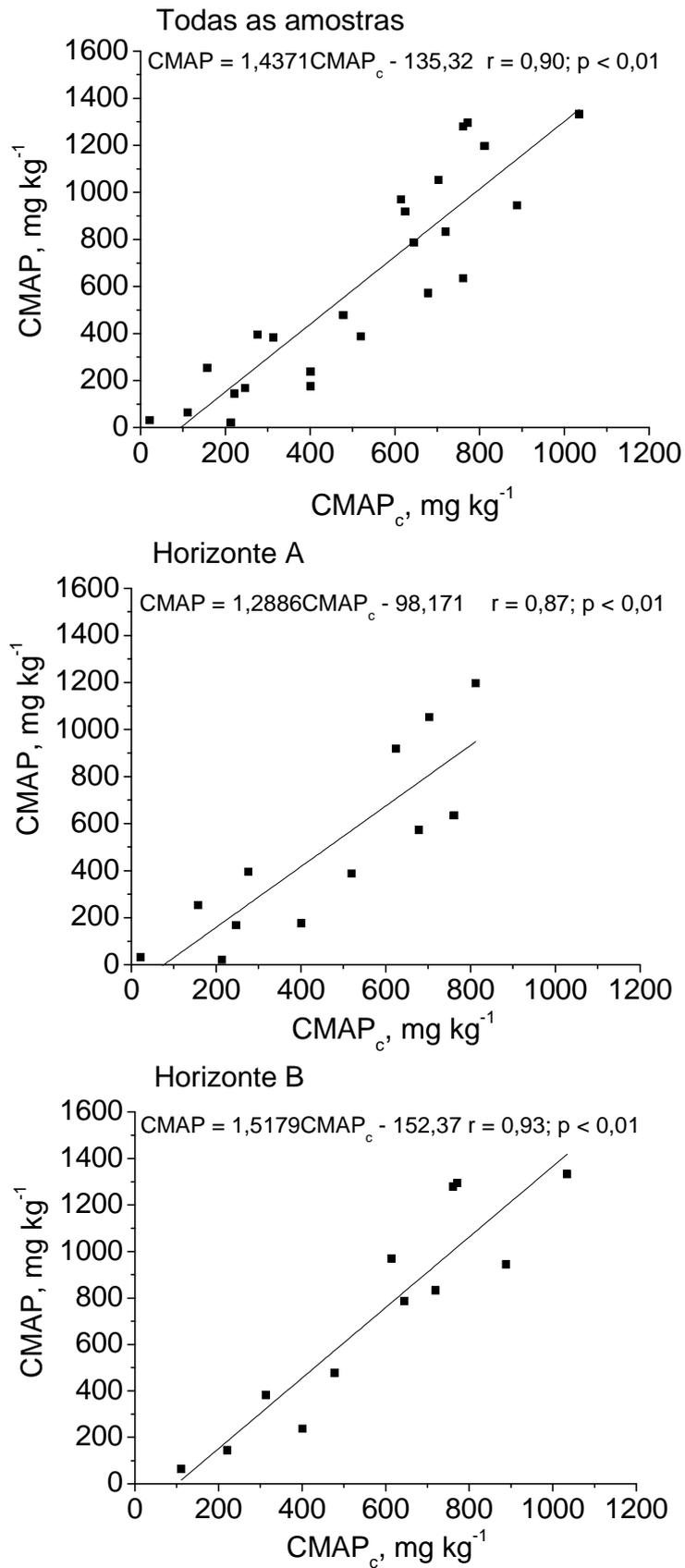


Figura 13. Relação entre a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c) para os horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.

5.4.1.1 Atributos físicos

A textura do solo é um dos atributos físicos mais correlacionados com a CMAP, em trabalhos de adsorção de P. Neste trabalho, a correlação do teor de argila com a CMAP e com a CMAP_c foi significativa ($r = 0,64$ e $0,76$; $p < 0,01$, respectivamente) (Figura 14). O maior coeficiente de correlação para a CMAP_c pode ter ocorrido devido a homogeneização das amostras após a calagem, já que todos os solos foram calcariados a uma mesma saturação por bases. Com isso, a textura passa a ter maior efeito, já que o efeito da acidez é parcialmente eliminado. A correlação positiva com a textura confirma os resultados obtidos por outros autores para este atributo (LEAL; VELLOSO, 1973; WEAVER, 1974; LOPES; COX, 1979; VALLADARES et al., 2003; RANNO et al., 2007).

Tanto para a CMAP quanto para a CMAP_c, o coeficiente de correlação foi maior para as amostras do horizonte B do que as do horizonte A (Figura 13). Valladares et al. (2003), estudando a adsorção de fósforo em solos com argila de baixa atividade, também encontraram menor coeficiente de correlação e significância para a relação entre o teor de argila e a CMAP nas amostras do horizonte A. Esse horizonte apresenta maior teor de matéria orgânica do que o horizonte B. A matéria orgânica pode estar recobrando os sítios de adsorção de fósforo de minerais da fração argila, interferindo na qualidade da ASE (SOUZA JUNIOR et al., 2007). Com isso, a redução da correlação do teor de argila com a CMAP e CMAP_c nesse horizonte é plausível.

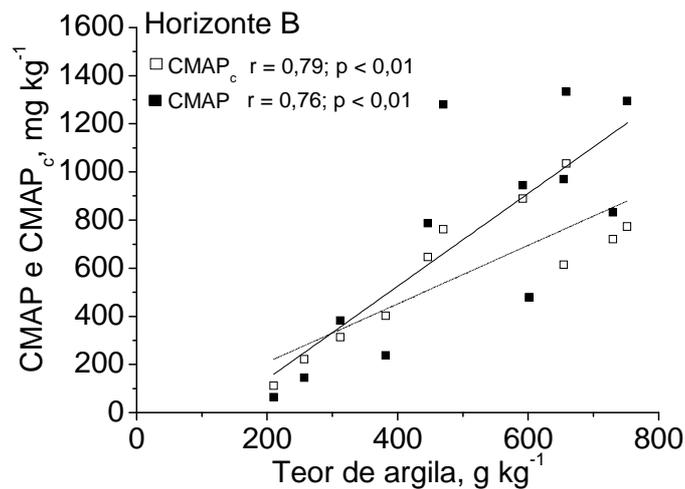
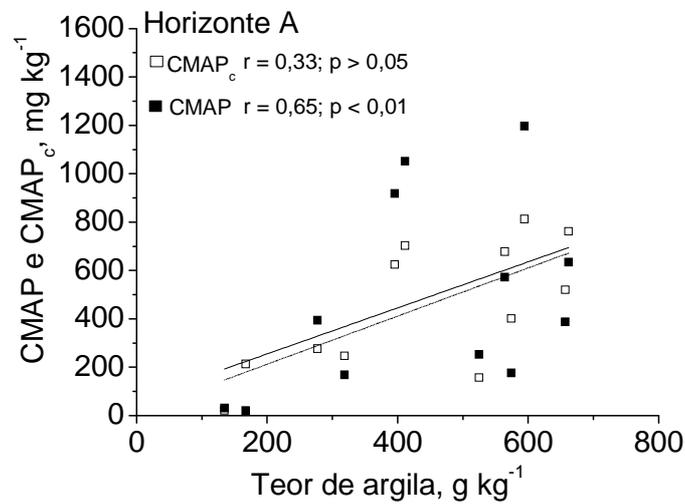
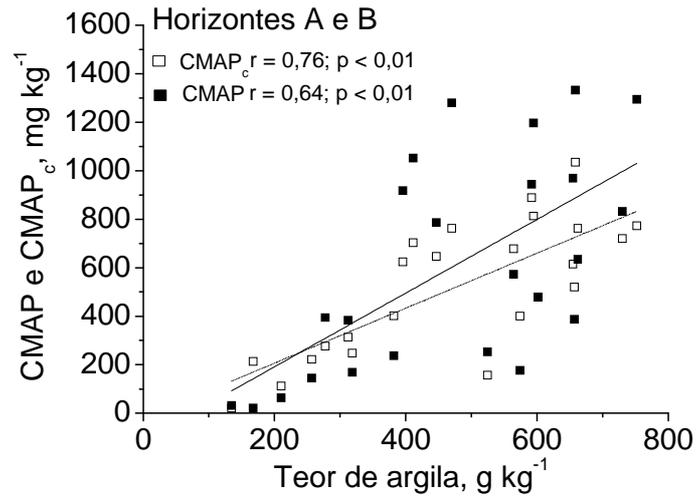


Figura 14. Correlação entre o teor de argila e a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c) para os horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.

Embora neste trabalho exista correlação entre o teor de argila e a CMAP e CMAP_c, muitos autores não têm encontrado correlação significativa entre este atributo e a adsorção de P (KER et al., 1995; ROLIM NETO et al., 2004; MOREIRA et al., 2006). Este fato indica que, embora a quantidade de argila influencie na adsorção, a mineralogia desta argila pode ser decisiva. Ker et al. (1995) concluem em seu trabalho que, muito mais do que a quantidade de argila presente o que pode determinar a maior ou menor adsorção de P é, dentre outros atributos, a área superficial específica. No presente trabalho, a área superficial específica apresentou correlação positiva com a CMAP e CMAP_c ($r = 0,81$ e $0,62$, $p < 0,01$) (Figura 15). Em concordância com os resultados para o teor de argila, o coeficiente de correlação foi maior para a CMAP_c e menor para a CMAP. No horizonte B, a correlação também foi maior do que para o horizonte A, tanto para a CMAP quanto para a CMAP_c. Esse resultado era esperado, já que a ASE está diretamente relacionada ao teor de argila. A correlação positiva entre a ASE e a CMAP também foi encontrada por outros autores (PEÑA; TORRENT, 1984; FONTES; WEED, 1996; VALLADARES et al., 2003).

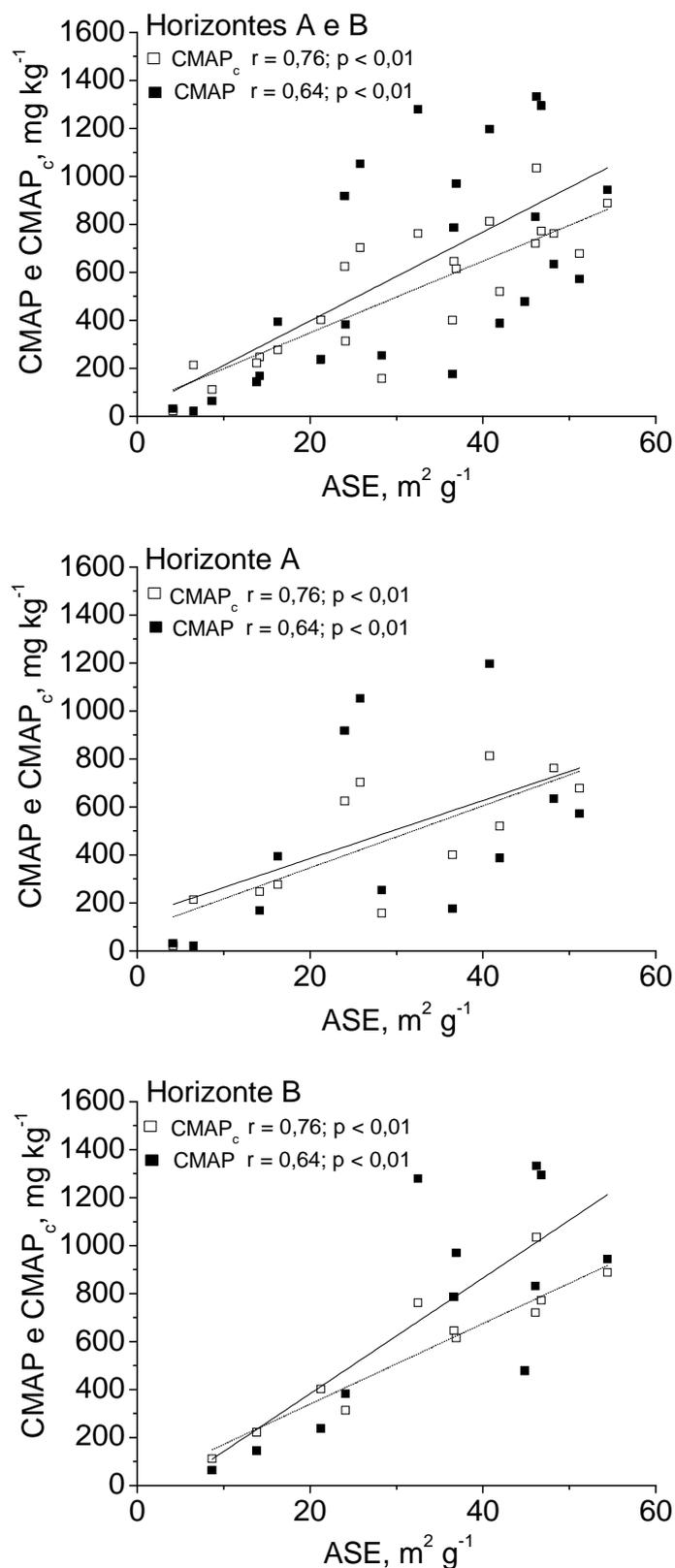


Figura 15. Correlação entre a área superficial específica externa (ASE) e a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c) para os horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.

5.4.1.2 Atributos químicos

A correlação entre os atributos químicos do solo e a capacidade máxima de adsorção de P é muito utilizada em trabalhos que envolvem adsorção de P. Tal avaliação torna-se viável uma vez que os atributos químicos são rotineiramente analisados nos laboratórios de solo. Assim, o conhecimento da relação entre eles e a CMAP pode facilitar a compreensão do fenômeno de adsorção. Além de possibilitar a estimativa de uma variável relativamente complexa, como a CMAP, através de uma análise de rotina. Em geral, os atributos químicos mais avaliados nas análises de rotina são o teor de carbono orgânico (C), acidez potencial ($Al^{3+} + H^+$), capacidade de troca de cátions (T), soma de bases (SB) e pH (em H_2O ou KCl).

O coeficiente de correlação de Pearson entre os atributos químicos e a CMAP são apresentados no Quadro 12. Para o conjunto de amostras dos horizontes A e B, o pH (em H_2O e em KCl) correlacionou-se negativamente com a CMAP e a $CMAP_c$. Para o horizonte A, o pH em KCl correlacionou-se negativamente tanto com a CMAP quanto com a $CMAP_c$. Para o horizonte B, somente a $CMAP_c$ apresentou correlação negativa com o pH em H_2O . Ker et al. (1996), trabalhando com amostras de alguns Latossolos, concluíram que existe tendência na diminuição da CMAP com o aumento do pH. O aumento do pH pode diminuir a atividade do Fe e Al em solução, reduzindo a CMAP. Este resultado também concorda com o de Hingston et al. (1971), que determinaram decréscimo na adsorção de fosfatos em goethitas após o aumento do pH. Os autores concluíram que ocorria o desenvolvimento de cargas negativas na superfície dos óxidos em geral. Outros autores não encontraram correlação significativa entre o pH e a CMAP (FALCÃO; SILVA, 2004; MOREIRA et al., 2006), justificando que, em geral, a adsorção de P ocorre de maneira semelhante em ampla faixa de pH.

A acidez potencial apresentou correlação positiva para a CMAP e a $CMAP_c$. Os maiores coeficientes de correlação foram encontrados para o horizonte A. Esse resultado era esperado, pois quanto maior a acidez potencial mais ácido tende a ser o meio do solo e maior é a atividade do Al e do Fe em solução, causando maior CMAP. Guilherme et al. (2000) também encontraram correlação positiva da CMAP com esse atributo químico do solo.

Além da acidez potencial, o teor de carbono e o fósforo disponível se correlacionaram com a CMAP e CMAP_c, tanto para o conjunto inteiro de amostras quanto para os horizontes A e B, separadamente, sendo que o carbono orgânico apresentou correlação positiva e o fósforo disponível negativa.

As bases trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺) não apresentaram correlação significativa com a CMAP e com a CMAP_c, exceto o teor de magnésio nas amostras do horizonte B de solos tratados (CMAP_c) e o cálcio para as amostras do horizonte A e B com e sem tratamento (CMAP_c e CMAP). O primeiro deve ter ocorrido pela influência da calagem, com carbonato de cálcio e magnésio, no pH e nas cargas do solo.

Já a correlação com o cálcio, pode ser pelo aumento da saturação por bases e conseqüentemente a redução da acidez potencial pela diminuição dos teores de alumínio trocável promovido pela calagem.

O valor T também apresentou correlação positiva com a CMAP e com a CMAP_c para o conjunto de amostras independentemente do horizonte amostrado. Lopes e Cox (1979) também encontraram correlação positiva desse atributo com a adsorção de P.

Quadro 12. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os atributos químicos e a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A e B sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c)

Atributos	Hor. A e B		Hor. A		Hor. B	
	CMAP	CMAP _c	CMAP	CMAP _c	CMAP	CMAP _c
pH (KCl)	-0,45*	-0,38°	-0,60*	-0,44 ^{ns}	-0,34 ^{ns}	-0,63*
pH (H ₂ O)	-0,47*	nd	-0,46 ^{ns}	nd	-0,47 ^{ns}	nd
Al ³⁺ +H ⁺	0,48*	0,56**	0,78**	0,79**	0,59*	0,69*
Al ³⁺	0,47*	0,12 ^{ns}	0,68*	0,27 ^{ns}	0,31 ^{ns}	nd
Mg ²⁺	-0,26 ^{ns}	-0,24 ^{ns}	-0,21 ^{ns}	-0,11 ^{ns}	-0,10 ^{ns}	-0,70*
Ca ²⁺	-0,44*	-0,26*	-0,47 ^{ns}	-0,45 ^{ns}	-0,33 ^{ns}	-0,49 ^{ns}
K ⁺	-0,38°	-0,32 ^{ns}	-0,49 ^{ns}	-0,39 ^{ns}	-0,16 ^{ns}	-0,14 ^{ns}
SB	-0,43*	-0,29 ^{ns}	-0,45 ^{ns}	-0,47 ^{ns}	-0,26 ^{ns}	-0,62*
T	0,26 ^{ns}	0,41*	0,76**	0,64*	0,60*	0,68**
V%	-0,55**	-0,05 ^{ns}	-0,61*	-0,09 ^{ns}	-0,42 ^{ns}	-0,55°
P	-0,38°	-0,46*	-0,50°	-0,63*	0,01 ^{ns}	-0,06 ^{ns}
C	0,24 ^{ns}	0,32 ^{ns}	0,77**	0,80**	0,67*	0,76**
m%	0,51*	nd	0,58*	nd	0,35 ^{ns}	nd

Al³⁺ + H⁺ - acidez potencial; Al³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺ - teores de alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio trocáveis; SB - Soma de bases; T - capacidade de troca de cátions; P - teor de fósforo extraível por Mehlich 1; C - teor de carbono orgânico; V - saturação por bases; m - saturação por alumínio; nd - não determinado; ^{ns} - não significativo em nível de 10% de probabilidade; ° - significativo em nível de 10% de probabilidade; * - significativo em nível de 5% de probabilidade e ** - significativo em nível de 1% de probabilidade.

5.4.1.3 Atributos mineralógicos

Os atributos mineralógicos geralmente são os que melhor se correlacionam com a adsorção de P. Isto ocorre porque a adsorção de P acontece com a formação de complexos de superfície externa com alguns minerais, especialmente óxidos de ferro e alumínio (NOVAIS; SMYTH, 1999). Com isso, os teores de Fe e Al são os mais utilizados em trabalhos sobre o tema. No presente trabalho, foram correlacionados os teores de ferro e alumínio extraídos por ataque sulfúrico, por DCB de sódio e por OAA com a CMAP e a CMAP_c. Os coeficientes de correlação de Pearson são expostos no Quadro 13.

A forma de ferro que melhor se correlacionou com a adsorção máxima de P, tanto para as amostras não tratadas (CMAP) quanto para as amostras tratadas (CMAP_c) foi o teor de ferro pobremente cristalino (Fe_o). Isto ocorreu tanto para o horizonte A quanto para o B, de forma isolada ou em conjunto. A

forma cristalina de ferro (Fe_d) não se correlacionou com a CMAP e a forma total (Fe_t) correlacionou-se somente no horizonte B e nas amostras tratadas no conjunto de todas as amostras. A importância das formas de ferro pobremente cristalinas já foi destacada por diversos autores (FOX; SEARLE, 1978; HERNANDEZ; MEURER, 1998). Resultados semelhantes foram obtidos por Fontes e Weed (1996).

Os teores de alumínio, diferentemente dos teores de ferro, se correlacionaram em todos os horizontes amostrados. A forma de alumínio que mais contribuiu para a adsorção de P foi a pobremente cristalina, onde foram obtidos os maiores coeficientes de correlação para o conjunto dos dois horizontes e para o horizonte A, tanto para as amostras tratadas quanto para as não tratadas com calcário. A elevada correlação dos teores de alumínio com a adsorção de P corrobora a afirmativa de que, em alguns solos, os teores de Al podem influenciar mais esse fenômeno do que os de ferro. Alguns autores já haviam destacado a importância dos óxidos de alumínio nesse processo (LEAL; VELLOSO, 1973; LOPES; COX, 1979). Esses autores também encontraram maiores correlações para os teores de alumínio, do que com os de ferro, com a adsorção de P. Eberhardt et al. (2008) concluíram que a Gb foi tão efetiva quanto a Gt na adsorção de P.

Assim como o uso dos teores dos elementos acima discutidos, a relação entre as formas pobremente cristalinas e mais cristalinas pode resultar em índices de pedogênese que, além de facilitar o reconhecimento de solos mais intemperizados, podem ser utilizados para a estimativa da adsorção de P (Pereira, 1996). A relação Fe_o/Fe_d apresentou melhor correlação do que as formas de ferro, sendo essa correlação não significativa apenas para as amostras do horizonte B. A mesma relação para o alumínio (Al_o/Al_d) foi significativa apenas para as amostras do horizonte A.

Quadro 13. Coeficiente linear de correlação de Pearson entre os teores de ferro e alumínio e a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A e B sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c)

Atributos	Hor. A e B		Hor. A		Hor. B	
	CMAP	CMAP _c	CMAP	CMAP _c	CMAP	CMAP _c
Fe _t	0,23 ^{ns}	0,38 [°]	-0,04 ^{ns}	0,28 ^{ns}	0,50[°]	0,52[°]
Fe _d	0,24 ^{ns}	0,33 ^{ns}	-0,10 ^{ns}	0,23 ^{ns}	0,49 ^{ns}	0,40 ^{ns}
Fe _o	0,47*	0,65**	0,46 ^{ns}	0,79**	0,62*	0,61*
Al _t	0,72**	0,80**	0,67*	0,77**	0,82**	0,87**
Al _d	0,72**	0,77**	0,84**	0,81**	0,73**	0,82**
Al _o	0,79**	0,80**	0,97**	0,90**	0,73**	0,76**
Fe _o /Fe _d	0,34[°]	0,37[°]	0,72**	0,64*	0,20 ^{ns}	0,28 ^{ns}
Al _o /Al _d	0,14 ^{11b}	0,13 ^{11b}	0,62*	0,63*	-0,32 ^{11b}	-0,38 ^{11b}

Fe_t e Al_t – teores de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico; Fe_d e Al_d – teores de ferro e alumínio extraíveis por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Fe_o e Al_o – teores de ferro e alumínio extraíveis por oxalato ácido de amônio; ^{ns} – não significativo em nível de 10% de probabilidade; [°] - significativo em nível de 10% de probabilidade; * - significativo em nível de 5% de probabilidade e ** - significativo em nível de 1% de probabilidade.

Embora os teores de ferro e alumínio sirvam para mensurar a ocorrência de minerais nos solos, eles englobam algumas espécies minerais que podem agir de maneira diferente frente à adsorção de íons como o fosfato. A quantificação do teor de cada espécie mineral pode ajudar a dirimir os erros embutidos em generalizações sobre esse aspecto. Da mesma forma que para os teores de ferro e alumínio, a concentração de cada constituinte da fração argila total foi correlacionada com a CMAP e a CMAP_c (Quadro 14).

Quadro 14. Coeficiente linear de correlação de Pearson entre os teores de minerais na fração argila total e a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A e B sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c)

Atributos	Hor. A e B		Hor. A		Hor. B	
	CMAP	CMAP _c	CMAP	CMAP _c	CMAP	CMAP _c
Hm	-0,32 ^{ns}	-0,28 ^{ns}	-0,54 ^o	-0,28 ^{ns}	-0,13 ^{ns}	-0,29 ^{ns}
Gt	0,43	0,47*	0,51 ^o	0,45 ^{ns}	0,39 ^{ns}	0,50^o
Mgh	-0,01 ^{ns}	0,03 ^{ns}	-0,32 ^{ns}	-0,10 ^{ns}	0,00 ^{ns}	-0,06 ^{ns}
Ct	-0,31**	-0,34 ^{ns}	-0,51^o	-0,58*	-0,29 ^{ns}	-0,21 ^{ns}
Gb	0,60**	0,50*	0,77**	0,62*	0,49 ^{ns}	0,40 ^{ns}
Min. 2:1	-0,10 ^{ns}	-0,06 ^{ns}	0,11 ^{ns}	0,09 ^{ns}	-0,26 ^{ns}	-0,15 ^{ns}

Hm, Gt e Mgh – teores de hematita, goethita e maghemita estimados por difração de raios – X; Ct, Gb, Min. 2:1 – teores de caulinita, gibbsita e minerais de argila do tipo 2:1 estimados por análise termogravimétrica; ^{ns} – não significativo em nível de 10% de probabilidade; ^o - significativo em nível de 10% de probabilidade; * - significativo em nível de 5% de probabilidade e ** - significativo em nível de 1% de probabilidade.

Os teores de Hm e de Mgh não se correlacionaram significativamente com a adsorção de P, exceto para a CMAP no horizonte A que apresentou correlação negativa ($r = -0,54$, $p < 0,05$). O teor de Gt se correlacionou com a CMAP_c, no horizonte B e no conjunto dos dois horizontes, e com a CMAP, no horizonte A e no conjunto dos dois horizontes. Os resultados encontrados para esses óxidos de ferro assemelham-se aos encontrados por outros autores (BIGHAM et al. 1978; KARIM; ADAMS, 1984; PALMIERI, 1986; FONTES; WEED, 1996), onde a adsorção de P é mais influenciada por Gt em comparação a Hm. Entretanto, a correlação não foi tão clara, já que os teores de Gt não se correlacionaram com a CMAP_c no horizonte A e nem com a CMAP no horizonte B. Esses resultados mostram a dificuldade em se encontrar essa correlação em amostras naturais e corroboram a afirmativa feita por alguns autores afim de evitar generalizações (GUALBERTO et al., 1987).

Outra espécie mineral que pode influenciar de forma significativa na adsorção de P é a Gb. No presente estudo, houve correlação positiva e significativa entre os teores de Gb e a CMAP e a CMAP_c no horizonte A e no conjunto dos dois horizontes. Os coeficientes de correlação foram maiores para esse mineral do que para os óxidos de ferro, confirmando o encontrado para os teores de Al. Os resultados mostram que os óxidos de alumínio podem assumir

importância relevante na adsorção de P. Alguns autores já destacaram que a eficiência na adsorção de P pode ser maior em óxidos de Al se comparados aos de Fe (LEAL; VELLOSO, 1973; LOPES; COX, 1979).

Além dos óxidos de Fe e de Al, outros minerais estão presentes em quantidades relativamente grandes nos solos em estudo. A caulinita (Ct) é o principal deles. Os teores de caulinita se correlacionaram negativamente com a CMAP e a CMAP_c no horizonte A. Isso pode ter ocorrido pelo efeito de diluição de outros minerais que adsorvem mais P, já que a Ct pode ter pequena participação relativa nesse processo. A baixa participação da Ct no processo de adsorção de P, também foi encontrada por outros autores em solos de diversas regiões do Brasil e com variadas concentrações de Ct (KER, 1995; ROLIM NETO et al., 2004; MOREIRA et al., 2006).

Os minerais de argila do tipo 2:1 não apresentaram correlação significativa com a adsorção de P. Esses resultados confirmam a sequência colocada por Fox e Searle (1978) para a adsorção de P, onde esses minerais ficam entre os que menos adsorvem.

Além da concentração de cada espécie mineral, alguns atributos como o diâmetro médio do cristalito (DMC), a substituição isomórfica de Fe por Al (SI) e a área superficial específica (ASE_d) podem interferir no fenômeno de adsorção de P. Neste trabalho, para a Hm e para a Gt, esses atributos foram estimados a partir dos DRX de cada amostra o DMC e a ASE_d, para o reflexo d₁₁₀ da Hm e para os reflexos d₁₁₀ e d₁₁₁ da Gt. Também foi estimada a SI para os dois minerais. Estes atributos foram correlacionados com a CMAP e com a CMAP_c (Quadro 15).

Houve correlação negativa entre o DMC (Hm d₁₁₀) e a CMAP e CMAP_c, exceto para a CMAP do horizonte B, ou seja, quanto menor o diâmetro médio nessa face, maior a adsorção de P. Este resultado está em concordância com o obtido por Bárron et al. (1988). Os autores encontraram que as faces não basais da Hm são as maiores responsáveis pelo processo de adsorção nas Hm naturais estudadas. Por outro lado, não se constatou correlação significativa entre a SI e a adsorção de P. O mesmo ocorreu para a ASE_d. A dificuldade em correlacionar os dois últimos atributos com a adsorção de P e atribuir a eles a responsabilidade pelo fenômeno de adsorção é reconhecida no trabalho de Bárron et al. (1988). Os autores enumeram como dificuldade a medida indireta

SI pela estimativa em DRX e a presença de mais de um mineral na mesma amostra.

Para a Gt, apenas o DMC no plano d_{111} se correlacionou significativamente e negativamente com a CMAP e com a CMAP_c. Não houve correlação entre a SI e a adsorção de P. A correlação entre a ASE_d e a CMAP e CMAP_c não foi significativa. O resultado difere do encontrado por alguns autores (STRAUSS et al., 1997; TORRENT et al.; 1990; AINSWORTH et al., 1985).

Quadro 15. Coeficiente linear de correlação de Pearson entre parâmetros mineralógicos (diâmetro médio do cristalito (DMC), a substituição isomórfica de Fe por Al (SI) e a área superficial específica estimada por DRX (ASE_d), da hematita e da goethita) e a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A e B sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c)

Atributos	Hor. A e B		Hor. A		Hor. B	
	CMAP	CMAP _c	CMAP	CMAP _c	CMAP	CMAP _c
DMC (Hm110)	-0,50*	-0,61**	-0,57°	-0,63*	-0,48 ^{ns}	-0,61*
DMC (Gt110)	0,23 ^{ns}	0,34 ^{ns}	0,29 ^{ns}	0,45 ^{ns}	0,07 ^{ns}	0,13 ^{ns}
DMC (Gt111)	-0,41°	-0,41°	-0,67*	-0,62°	-0,17 ^{ns}	-0,17 ^{ns}
SI (Hm)	0,31 ^{ns}	0,32 ^{ns}	-0,40 ^{ns}	-0,04 ^{ns}	0,47 ^{ns}	0,42 ^{ns}
SI (Gt)	-0,07 ^{ns}	-0,07 ^{ns}	0,03 ^{ns}	0,10 ^{ns}	-0,26 ^{ns}	-0,31 ^{ns}
ASE _d (Hm110)	0,29 ^{ns}	0,37 ^{ns}	0,83*	0,49 ^{ns}	0,01 ^{ns}	0,30 ^{ns}
ASE _d (Gt110)	-0,34 ^{ns}	-0,44°	-0,48 ^{ns}	-0,60°	-0,06 ^{ns}	-0,13 ^{ns}
ASE _d (Gt111)	0,27 ^{ns}	0,24 ^{ns}	-0,65*	0,52 ^{ns}	-0,04 ^{ns}	-0,02 ^{ns}

DMC - diâmetro médio do cristalito perpendicular ao plano de reflexão estimado através da análise de raios - X; SI - substituição isomórfica de ferro por alumínio estimada através da análise de raios - X; ASE_d - área superficial específica estimada através da análise de raios - X; Hm110 - relativo ao reflexo d_{110} da hematita; Gt110 - relativo ao reflexo d_{110} da goethita; Gt111 - relativo ao reflexo d_{111} da goethita; ^{ns} - não significativo em nível de 10% de probabilidade; ° - significativo em nível de 10% de probabilidade; * - significativo em nível de 5% de probabilidade e ** - significativo em nível de 1% de probabilidade.

De forma geral, a calagem melhorou a correlação entre os atributos químicos, físicos e mineralógicos e a adsorção de P. Isto pode ter ocorrido pela maior padronização do pH, promovida pelo tratamento. Com isso, o efeito dos atributos se maximizou.

5.4.2 Relação entre os atributos físicos, químicos e mineralógicos e a capacidade máxima de adsorção de Pb de amostras naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com calcário e fosfato (CMAPb_{cp})

As isotermas de adsorção estimadas para o Pb (Figura 16) são típicas de quando ocorre elevada afinidade entre o adsorvido e o adsorvente, não existindo a formação de um platô (isoterma do tipo H). Sabe-se que o modelo de Langmuir pode conter erros se utilizada para este tipo de isoterma, entretanto, o modelo foi utilizado para fins de comparação entre outros trabalhos.

Os solos mais intemperizados, como os Latossolos, podem adsorver grandes quantidades de elementos químicos como o P. O aumento da adsorção de P nesses solos é prejudicial à produção agrícola. Todavia, se esses solos adsorvem elementos prejudiciais ao meio ambiente, o aumento dessa adsorção torna-se muito importante para a mitigação do efeito maléfico dos poluentes. Os Latossolos aqui estudados apresentaram grande capacidade máxima de adsorção de Pb, tanto para as amostras não tratadas (CMAPb), quanto para as amostras tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com calcário e fosfato (CMAPb_{cp}).

Os valores de capacidade máxima de adsorção de Pb estão apresentados no Quadro 16. A CMAPb variou entre 179,22 mg kg⁻¹ para o horizonte B de Campo Largo e 5.905,76 mg kg⁻¹ para o horizonte A de Palotina. Valores próximos aos encontrados por outros autores para solos intemperizados (PIERANGELI et al., 2001b; FERNANDES, 2006). A CMAPb_c teve maior variação, entre 983,40 mg kg⁻¹ para a amostra do horizonte A de Francisco Alves e 11.495,16 mg kg⁻¹ para o horizonte A de Mauá da Serra. A elevação dos valores de adsorção de Pb aconteceu de forma clara após ter sido realizada a calagem (Figura 17). No entanto, após a fosfatagem, os valores não se alteraram dessa forma. A CMAPb_{cp} variou entre 988,14 mg kg⁻¹ para o horizonte A de Francisco Alves e 13.172,68 mg kg⁻¹ para o horizonte A de Palotina (Quadro 16).

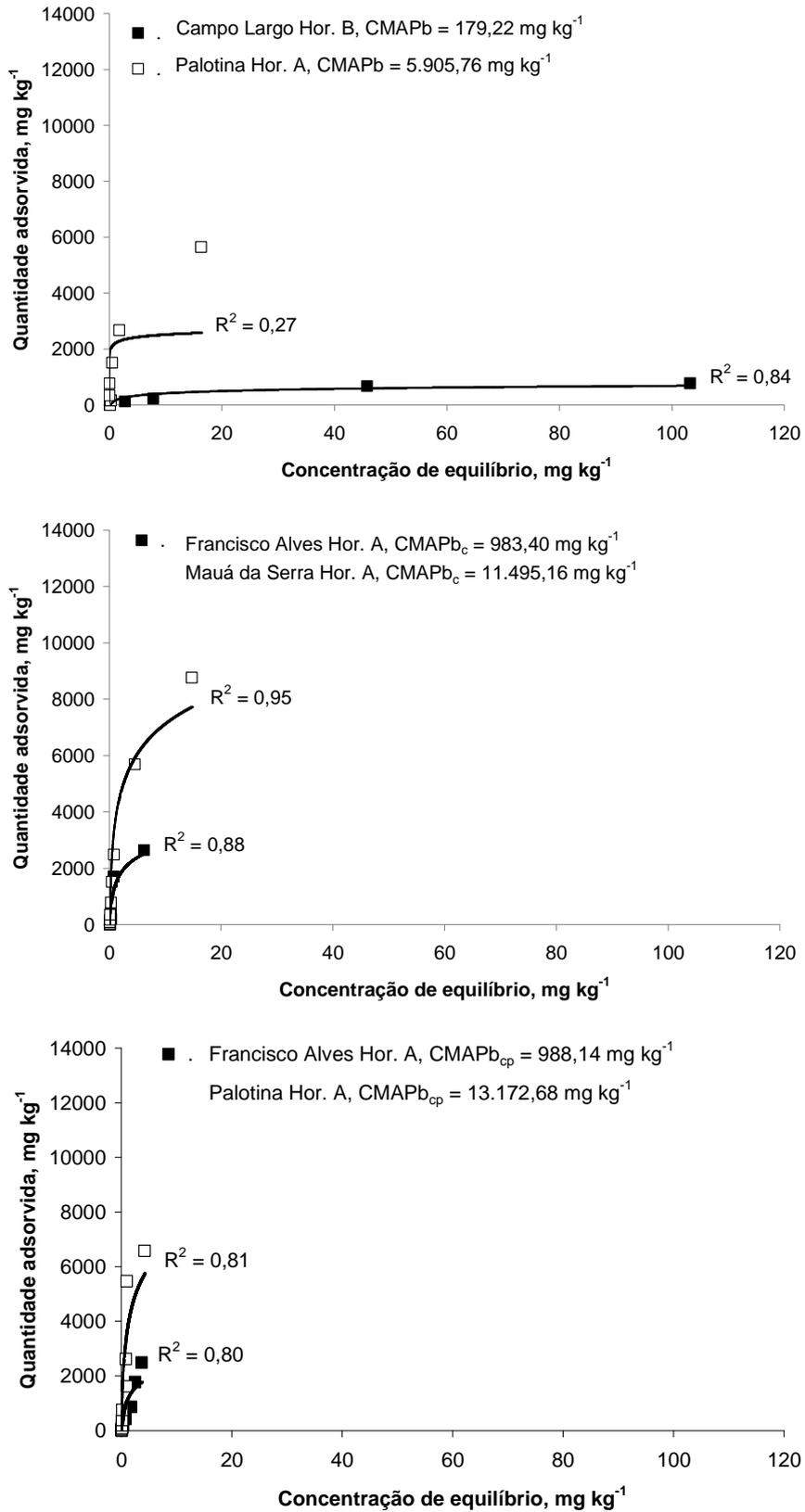


Figura 16. Isothermas de adsorção de chumbo das amostras com menor e maior valor de capacidade máxima de adsorção de chumbo, para as amostras naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com fósforo após a calagem (CMAPb_{cp}).

Quadro 16. Capacidade máxima de adsorção de chumbo dos horizontes A e B para todas as amostras naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com fósforo após a calagem (CMAPb_{cp})

Município	Camada	CMAPb	CMAPb _c	CMAPb _{cp}
		mg kg ⁻¹		
Santa Mariana	Hor. A	4915,61	8730,53	9875,10
	Hor. B	1272,25	4677,34	5881,27
Ribeirão do Pinhal	Hor. A	1230,65	7885,94	8694,55
	Hor. B	391,10	5454,16	6975,80
Arapoti	Hor. A	1938,70	3050,33	2342,82
	Hor. B	1022,17	2403,36	1757,18
Piraí do Sul	Hor. A	843,81	9292,06	7812,98
	Hor. B	533,39	6215,53	7808,39
Ponta Grossa	Hor. A	536,28	1010,10	1111,11
	Hor. B	484,13	2592,09	2453,03
Campo Largo	Hor. A	2960,82	8662,44	12515,90
	Hor. B	179,22	3940,56	4866,29
Mauá da Serra	Hor. A	852,18	11495,16	12501,08
	Hor. B	776,20	7272,88	7783,31
Palotina	Hor. A	5905,76	10087,66	13172,68
	Hor. B	4231,47	5219,69	5277,85
Palmas	Hor. A	3934,53	11412,37	12882,58
	Hor. B	1107,84	5175,94	7267,22
Maringá	Hor. A	2030,53	6607,56	8581,42
	Hor. B	1192,58	4745,17	5596,74
Cianorte	Hor. A	3039,61	3014,91	5483,06
	Hor. B	462,61	2058,66	3877,50
Francisco Alves	Hor. A	841,04	983,40	988,14
	Hor. B	1060,45	1929,97	2239,64

De modo geral, a adsorção de Pb foi maior no horizonte A do que para o horizonte B dos solos em estudo (Figura 17). Isso pode ser explicado pelo maior teor de material orgânico e pela maior capacidade de troca de cátions desse horizonte (Quadro 3). As médias da CMAPb, CMAPb_c e CMAPb_{cp} para o horizonte A foram de 2.419,13, 6.852,71 e 7.996,78 mg kg⁻¹, respectivamente. Para o horizonte B, na mesma ordem, as médias foram 1.059,45, 4.307,11 e 5.148,69 mg kg⁻¹, respectivamente. Com essas médias, é possível observar que, além dos valores serem menores no horizonte B, esse horizonte foi mais influenciado pela calagem e pela fosfatagem. Crannell et al. (2000) também encontraram maior adsorção de Pb após a fosfatagem. No presente estudo, para o horizonte A, a calagem aumentou em 183 % a adsorção de Pb e a

fosfatagem em 17 %. Já para o horizonte B, a calagem aumentou a CMAPb em 307 % e a fosfatagem em 26 %. Os resultados obtidos mostram que o aumento na adsorção de Pb promovida pela ação da calagem e da fosfatagem no horizonte B foi próxima a duas vezes maior que a do horizonte A. Pierangeli et al. (2004) encontraram elevação da adsorção de Pb após a fosfatagem de 1,9 vezes para o horizonte B e de 1,2 vezes para o horizonte A.

O efeito da calagem e da fosfatagem foi maior no horizonte B, pois existe menor efeito tampão, promovido pelo menor teor de matéria orgânica (LIMA et al., 2000; PIERANGELI et al., 2009).

Os resultados ainda estão de acordo com o trabalho de Pierangeli et al. (2009) onde foi estabelecido que a calagem ou a fosfatagem, em conjunto ou isoladamente, aumentaram a adsorção de Pb na seguinte ordem: fosfato < calcário < fosfato + calcário, em relação às amostras não tratadas.

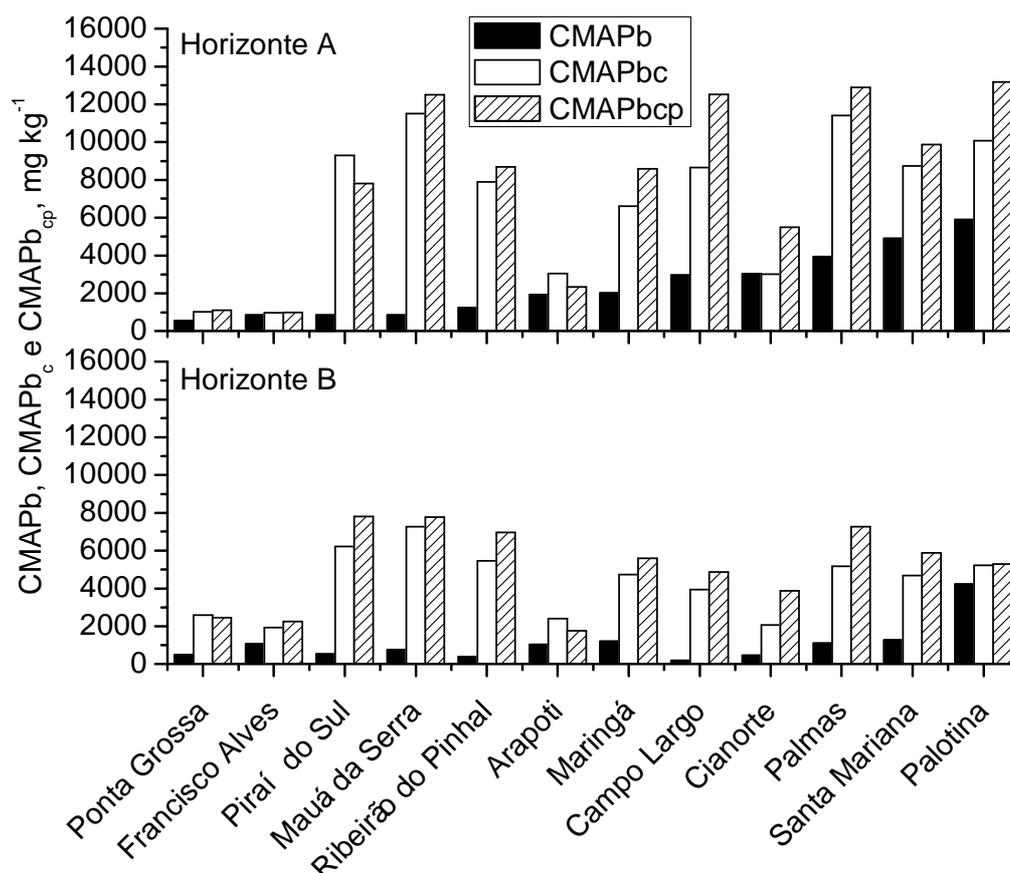


Figura 17. Capacidade máxima de adsorção de chumbo para as amostras naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPbc) e tratadas com fósforo após a calagem (CMAPbcp), dos horizontes A e B de todas as localidades.

Para os solos estudados, houve correlação entre a adsorção de Pb para as amostras não tratadas e para as tratadas no conjunto de todas as amostras (Figura 18). Para o horizonte A, houve correlação somente entre a CMAPb e a CMAPb_{cp}. Para o horizonte B, não houve correlação entre a CMAPb e a adsorção dos solos tratados. Esses resultados confirmam a maior influência da calagem e da fosfatagem no horizonte B. Com isso, ainda é possível concluir que a calagem e a fosfatagem afetam a adsorção de Pb de maneira diferente, mesmo dentro de uma classe de solo relativamente homogênea, tal como os Latossolos.

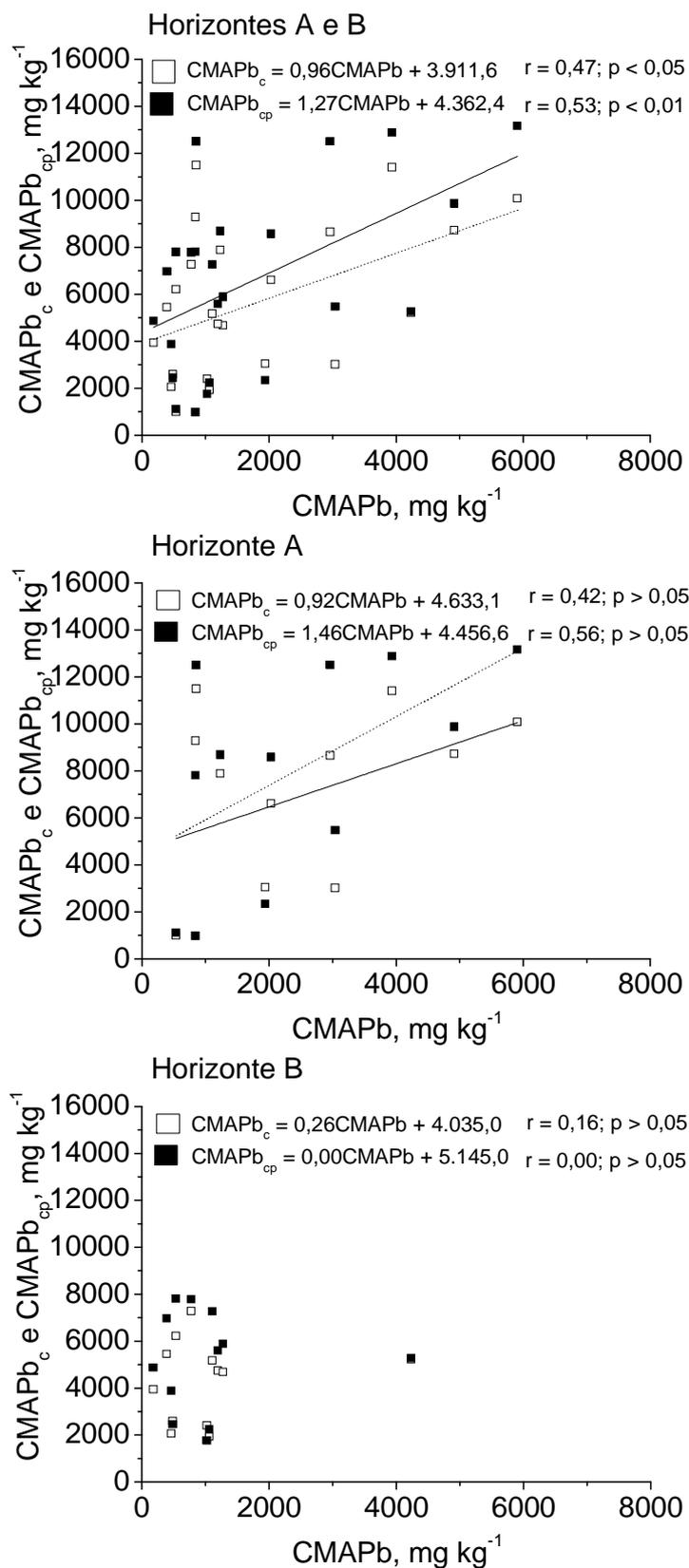


Figura 18. Relação entre a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com fósforo após calagem (CMAPb_{cp}) para os horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.

5.4.2.1 Atributos físicos

O teor de argila é um dos atributos que mais se correlaciona com a adsorção de vários elementos. Isto acontece pela maior área superficial, ou seja, área disponível à adsorção, em solos mais argilosos. No presente trabalho, houve correlação significativa entre o teor de argila e com $CMAPb_c$ e com a $CMAPb_{cp}$, não ocorrendo o mesmo para a $CMAPb$ (Figura 19). Os coeficientes de correlação foram maiores quando separados em horizonte A e B, provavelmente devido a menor dispersão dos valores dentro do mesmo horizonte. Pierangeli et al. (2001a) também encontraram correlação positiva entre a adsorção de Pb e o teor de argila de 17 Latossolos brasileiros.

Confirmando o encontrado para o teor de argila, a correlação entre a ASE e a adsorção de Pb foi significativa para $CMAPb_c$ e para a $CMAPb_{cp}$ e não significativa para a $CMAPb$ (Figura 20). Assim como para o teor de argila, os coeficientes de correlação foram maiores quando se considera os horizontes separadamente.

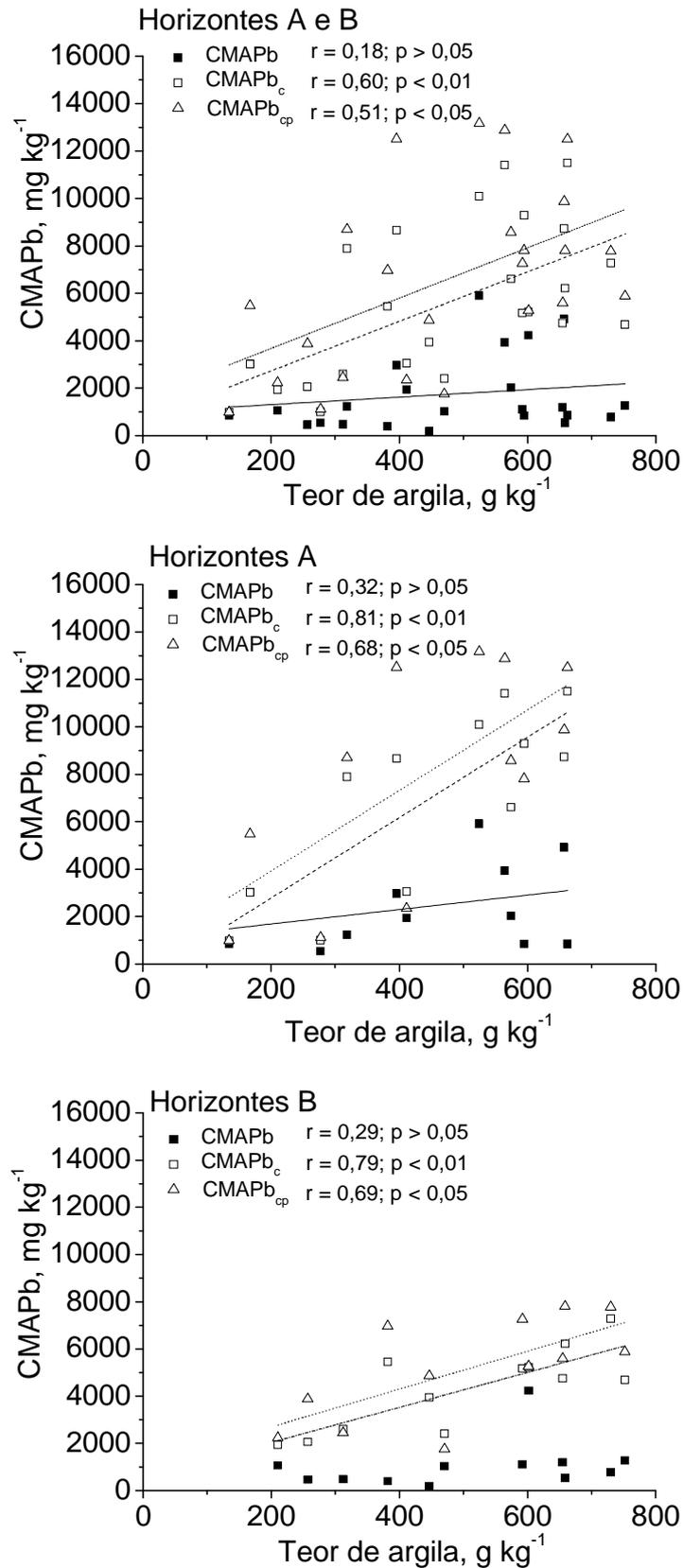


Figura 19. Correlação entre o teor de argila e a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com fósforo após a calagem (CMAPb_{cp}) para os horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.

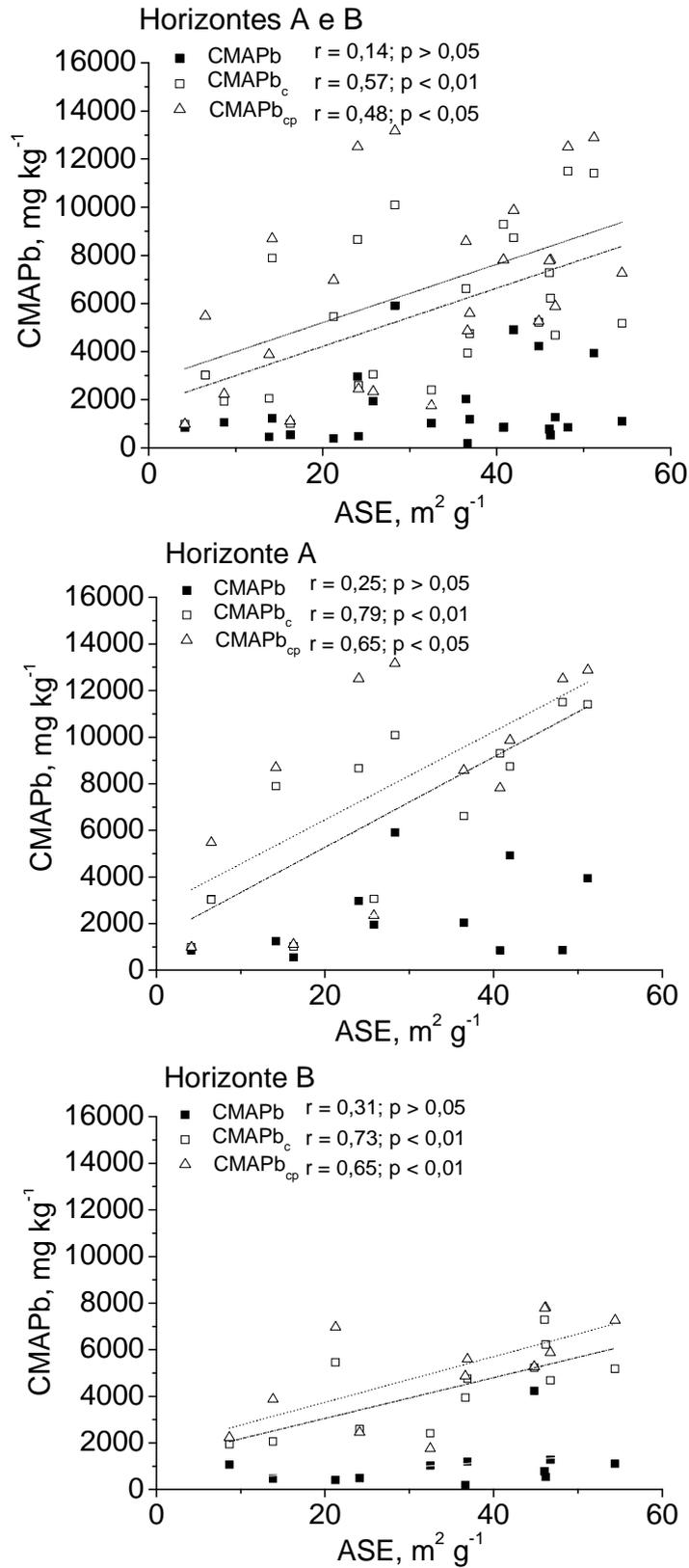


Figura 20. Correlação entre a área superficial específica externa (ASE) e a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com fósforo após a calagem (CMAPb_{cp}), para os horizontes A e B de de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná.

5.4.2.2 Atributos químicos

A adsorção de Pb, assim como a de P, pode ser correlacionada com alguns atributos químicos do solo. Os atributos químicos dos solos sem tratamento, tratados com calcário e tratados com fosfato após calagem, foram correlacionados com as respectivas adsorções de Pb (Quadro 17).

Houve correlação significativa e positiva entre o pH em KCl e a adsorção de Pb para as amostras sem tratamento. Por outro lado, quando as amostras foram tratadas com calcário e com fosfato após a calagem, o coeficiente de correlação foi significativo e negativo. Isto aconteceu no conjunto dos horizontes A e B e no horizonte B separadamente. No entanto, os valores de ΔpH não apresentaram correlação significativa com a adsorção de Pb em nenhum tratamento. O aumento da adsorção de P pelo acréscimo nos valores de pH em água foi observado por Pierangeli et al. (2001a), quando os autores elevaram o pH de 4,5 para 6,5 determinaram aumento de até 16,7 vezes no valor da adsorção de Pb. O efeito negativo do pH nas amostras tratadas pode ter ocorrido pela pequena faixa de pH em que foram submetidas essas amostras. Para o pH em água, houve correlação positiva com a CMAPb no conjunto de horizontes A e B e para o horizonte B isoladamente. Os resultados foram semelhantes ao do pH em KCl, embora os coeficientes de correlação determinados tenham sido menores.

A correlação entre a acidez potencial e a CMAPb não foi significativa, entretanto, os coeficientes de correlação para a CMAPb_c e para a CMAPb_{cp} foram positivos e significativos. Os valores desta correlação foram mais elevados do que os obtidos para o pH. Este resultado pode ter ocorrido pela maior influência da acidez ativa, quando o pH das amostras eram baixos (CMAPb). Influência esta reduzida pelo aumento do pH resultante da calagem e da fosfatagem. Com isso, o efeito da acidez potencial passou a ser maior. O teor de alumínio disponível correlacionou-se apenas para o conjunto dos dois horizontes, sendo o coeficiente negativo para a CMAPb e positivo para a CMAPb_c e para a CMAPb_{cp}.

Os teores de cálcio e magnésio disponíveis correlacionaram-se positivamente e com elevados coeficientes de correlação, com a adsorção de Pb, principalmente com a CMAPb (Quadro 17). A provável causa para o

ocorrido é a criação de um maior número de cargas negativas na superfície dos colóides promovido pela calagem, sendo que esta está diretamente ligada aos teores de Ca e Mg aplicados, uma vez que se utilizou carbonato de cálcio e magnésio. O aumento da adsorção de metais pela criação de carga líquida negativa dependentes de pH já foi observado por outro autor (McBRIDE, 1994). Outro fator, além da manifestação das cargas dependentes de pH, é a presença de cargas pré-existentes que estão correlacionadas com o teor de bases presentes e que podem promover a adsorção do Pb, uma vez que o elemento apresenta elevada afinidade pela fase sólida do solo.

Mais ainda, esta última evidência pode explicar a correlação positiva encontrada entre os teores de potássio e a CMAPb, para o conjunto dos dois horizontes e para o horizonte B, separadamente. Além disso, as correlações positivas para a SB, a V % e a T. Outros autores encontraram resultados semelhantes para a capacidade de troca catiônica (FERNANDES, 2006; PIERANGELI et al., 2001b). O que pode corroborar que a adsorção de Pb, nesses solos, ocorre principalmente de forma não específica, diferentemente dos solos estudados por alguns autores (AMARAL; SOBRINHO et al., 1998; BORGES, 2007).

O teor de carbono correlacionou-se significativamente somente com a CMAPbc e CMAPbcp, para o conjunto dos dois horizontes. Wu et al. (2003) encontraram, a pH 6,0, que o ácido húmico é o maior adsorvedor de Pb. No trabalho destes autores, as amostras sem tratamento tinham pH próximo a 4,5 e as amostras tratadas com calcário pH próximo a 6,0. Então, pode-se concluir que os resultados foram semelhantes ao dos autores, já que, apenas a CMAPbc e a CMAPbcp apresentaram correlação com o teor de carbono orgânico. A elevação do pH pode causar a deprotonação dos sítios de Lewis, possibilitando o aumento na adsorção de Pb (ARAÚJO et al., 2002).

Quadro 17. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os atributos químicos e a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras naturais (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com fósforo após a calagem (CMAPb_{cp})

Atributos	Hor. A e B			Hor. A			Hor. B		
	CMAPb	CMAPb _c	CMAPb _{cp}	CMAPb	CMAPb _c	CMAPb _{cp}	CMAPb	CMAPb _c	CMAPb _{cp}
pH (KCl)	0,50*	-0,48*	-0,44*	0,38 ^{ns}	-0,33 ^{ns}	-0,31 ^{ns}	0,83**	-0,64*	-0,53°
pH (H ₂ O)	0,48*	nd	nd	0,44 ^{ns}	nd	nd	0,63*	nd	nd
Al ³⁺ +H ⁺	-0,13 ^{ns}	0,68**	0,61**	-0,31 ^{ns}	0,67*	0,56°	-0,47 ^{ns}	0,47 ^{ns}	0,51°
Al ³⁺	-0,36°	0,39°	0,35°	-0,43 ^{ns}	0,37 ^{ns}	0,34 ^{ns}	-0,38 ^{ns}	nd	nd
Mg ²⁺	0,76**	0,42*	0,37°	0,59*	0,14 ^{ns}	0,09 ^{ns}	0,95**	0,83**	0,71**
Ca ²⁺	0,74**	0,73**	0,76**	0,66*	0,77**	0,78**	0,92**	0,38 ^{ns}	0,51°
K ⁺	0,69**	0,28 ^{ns}	0,30 ^{ns}	0,45 ^{ns}	0,20 ^{ns}	0,31 ^{ns}	0,97**	0,11 ^{ns}	-0,03
Sb	0,79**	0,79**	0,80**	0,69*	0,83**	0,83**	0,95**	0,55°	0,64*
T	0,36°	0,80**	0,78**	0,16 ^{ns}	0,83**	0,78**	-0,08 ^{ns}	0,56°	0,64*
V%	0,62**	0,64**	0,68**	0,48 ^{ns}	0,57°	0,66*	0,84**	0,67*	0,70*
C	0,22 ^{ns}	0,54**	0,46*	-0,13 ^{ns}	0,36 ^{ns}	0,27 ^{ns}	-0,27 ^{ns}	0,50 ^{ns}	0,36 ^{ns}

Al³⁺ + H⁺ - acidez potencial; Al³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺ - teores de alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio trocáveis; SB - Soma de bases; T - capacidade de troca de cátions; P - teor de fósforo extraível por Mehlich 1; C - teor de carbono orgânico; V% - saturação por bases; m% - saturação por alumínio; nd - não determinado; ^{ns} - não significativo em nível de 10% de probabilidade; ° - significativo em nível de 10% de probabilidade; * - significativo em nível de 5% de probabilidade e ** - significativo em nível de 1% de probabilidade.

5.4.2.3 Atributos mineralógicos

A adsorção de Pb também pode acontecer nos solos como troca de ligantes, nesse caso, configura-se a adsorção específica (NOVAIS et al., 2007). Para que ocorra troca de ligantes, deve existir uma superfície hidroxilada. Os óxidos e hidróxidos de Fe e Al são os minerais mais importantes com este tipo de superfície nesses solos (COSTA et al., 1999).

Os teores de Fe e Al extraídos por ataque sulfúrico, DCB e OAA são alguns dos atributos utilizados para se reconhecer a mineralogia dos solos. Esses teores foram correlacionados com a adsorção de Pb das amostras do horizonte A, B e o conjunto dos dois, para as amostras sem tratamento, tratadas com calcário e fosfato após calagem (Quadro 18).

O teor de Fe_t se correlacionou significativamente com a adsorção de Pb, em todos os níveis, exceto para a CMAPb do horizonte B. Houve correlação entre os teores de Fe_d e a CMAPb_c e CMAPb_{cp}, exceto para as amostras do horizonte B tratadas com fosfato. O teor de Fe_o também se correlacionou positivamente com todas as amostras tratadas, seja com calcário ou fosfato. Os resultados encontrados para os teores de ferro foram semelhantes aos

obtidos por Araújo e Amaral Sobrinho (2000). Outros autores encontraram elevada adsorção de Pb por óxidos de Fe (XIAN, 1989; CAÑADAS et al., 1986; SHEPPARD; SHEPPARD, 1981; MAZUR, 1997; AMARAL SOBRINHO et al., 1997; AMARAL SOBRINHO et al., 1998). Embora a correlação entre as formas cristalina (Fe_d) e pobremente cristalina (Fe_o) tenha sido significativa, para os mesmos tratamentos, os coeficientes de correlação para Fe_o foram sempre superiores aos do Fe_d . Esse resultado difere do encontrado por Borges (2007), que determinou menores quantidades de Pb associadas às formas pobremente cristalinas.

Vários autores também encontraram correlações positivas da adsorção de Pb com os óxidos de Al (XIAN, 1989; CAÑADAS et al., 1986; SHEPPARD; SHEPPARD, 1981; MAZUR, 1997; AMARAL SOBRINHO et al., 1997; AMARAL SOBRINHO et al., 1998). No presente trabalho, somente o teor total de Al (Al_t) correlacionou-se com a adsorção de Pb das amostras tratadas com calcário e fosfato após calcário.

Quadro 18. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os teores de ferro e alumínio e a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras dos horizontes A e B sem tratamento (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com fosfato após a calagem (CMAPb_{cp})

Atributos	Hor. A e B			Hor. A			Hor. B		
	CMAPb	CMAPb _c	CMAPb _{cp}	CMAPb	CMAPb _c	CMAPb _{cp}	CMAPb	CMAPb _c	CMAPb _{cp}
Fe_t	0,44*	0,60**	0,57**	0,52°	0,71**	0,68*	0,46 ^{ns}	0,67*	0,58*
Fe_d	0,29 ^{ns}	0,45*	0,39°	0,42 ^{ns}	0,54°	0,52°	0,35 ^{ns}	0,58*	0,47 ^{ns}
Fe_o	0,15 ^{ns}	0,67**	0,55**	0,11 ^{ns}	0,71**	0,56°	0,12 ^{ns}	0,72**	0,57°
Al_t	0,19 ^{ns}	0,57**	0,46*	0,26 ^{ns}	0,64*	0,49 ^{ns}	0,21 ^{ns}	0,81**	0,67*
Al_d	-0,17 ^{ns}	0,30 ^{ns}	0,16 ^{ns}	-0,22 ^{ns}	0,26 ^{ns}	0,07 ^{ns}	-0,24 ^{ns}	0,43 ^{ns}	0,35 ^{ns}
Al_o	-0,27 ^{ns}	0,30 ^{ns}	0,16 ^{ns}	-0,30 ^{ns}	0,32 ^{ns}	0,15 ^{ns}	-0,33 ^{ns}	0,31 ^{ns}	0,19 ^{ns}
Fe_o/Fe_d	-0,05 ^{ns}	0,30 ^{ns}	0,26 ^{ns}	-0,17 ^{ns}	0,23 ^{ns}	0,18 ^{ns}	-0,39 ^{ns}	0,08 ^{ns}	0,08 ^{ns}
Al_o/Al_d	-0,24 ^{ns}	-0,04 ^{ns}	0,00 ^{ns}	-0,15 ^{ns}	0,33 ^{ns}	0,32 ^{ns}	-0,16 ^{ns}	-0,40 ^{ns}	-0,25 ^{ns}

Fe_t e Al_t – teores de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico; Fe_d e Al_d – teores de ferro e alumínio extraíveis por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Fe_o e Al_o – teores de ferro e alumínio extraíveis por oxalato ácido de amônio; ^{ns} – não significativo em nível de 10% de probabilidade; ° - significativo em nível de 10% de probabilidade; * - significativo em nível de 5% de probabilidade e ** - significativo em nível de 1% de probabilidade.

Confirmando os resultados para os teores de Fe e Al, os teores de Mgh melhor se correlacionaram com a adsorção de Pb (Quadro 19). O menor número de correlações significativas, entre esses atributos mineralógicos e a adsorção de Pb, se comparados a adsorção de P e a maior correlação com

alguns atributos químicos, como valor T, parece indicar que a adsorção de Pb nesses solos acontece pela formação de complexos de superfície de esfera externa. Para a CMAPb no conjunto dos dois horizontes, o teor de Gb apresentou correlação significativa e negativa para o mesmo grupo de amostras e o teor de argilominerais do tipo 2:1 apresentou correlação positiva e significativa com a CMAPb_{cp}.

Os teores de Hm, Gt e Ct não se correlacionaram significativamente com a adsorção de Pb para nenhum tratamento.

Quadro 19. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os teores dos minerais na fração argila total e a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras dos horizontes A e B sem tratamento (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com fosfato após a calagem (CMAPb_{cp})

Atributos	Hor. A e B			Hor. A			Hor. B		
	CMAPb	CMAPb _c	CMAPb _{cp}	CMAPb	CMAPb _c	CMAPb _{cp}	CMAPb	CMAPb _c	CMAPb _{cp}
Hm	0,29 ^{ns}	0,07 ^{ns}	0,07 ^{ns}	0,29 ^{ns}	0,07 ^{ns}	0,11 ^{ns}	0,39 ^{ns}	0,12 ^{ns}	0,02 ^{ns}
Gt	-0,04 ^{ns}	0,08 ^{ns}	0,08 ^{ns}	0,01 ^{ns}	0,19 ^{ns}	0,13 ^{ns}	-0,08 ^{ns}	-0,03 ^{ns}	0,07 ^{ns}
Mgh	0,18 ^{ns}	0,35°	0,36°	0,39 ^{ns}	0,42 ^{ns}	0,47 ^{ns}	0,06 ^{ns}	0,53°	0,44 ^{ns}
Ct	-0,11 ^{ns}	-0,31°	-0,26 ^{ns}	-0,22 ^{ns}	-0,41 ^{ns}	-0,43 ^{ns}	0,32 ^{ns}	-0,09 ^{ns}	0,27 ^{ns}
Gb	-0,37°	-0,13 ^{ns}	-0,26 ^{ns}	-0,46 ^{ns}	-0,18 ^{ns}	-0,32 ^{ns}	-0,35 ^{ns}	-0,07 ^{ns}	-0,25 ^{ns}
Min. 2:1	0,20 ^{ns}	0,25 ^{ns}	0,35°	0,24 ^{ns}	0,26 ^{ns}	0,40 ^{ns}	-0,37 ^{ns}	-0,26 ^{ns}	-0,22 ^{ns}

Hm, Gt e Mgh – teores de hematita, goethita e maghemita estimados por difração de raios – X; Ct, Gb, Min. 2:1 – teores de caulinita, gibbsita e minerais de argila do tipo 2:1 estimados por análise termogravimétrica; ^{ns} – não significativo em nível de 10% de probabilidade; ° - significativo em nível de 10% de probabilidade e * - significativo em nível de 5% de probabilidade.

Assim como para os teores das espécies minerais presentes nos solos em estudo, os atributos mineralógicos estimados pelos DRX também não se correlacionaram com a adsorção de Pb. Exceto para o DMC e a ASE_d da Gt, no reflexo d₁₁₁ e a SI da Hm no reflexo d₁₁₀, que se correlacionaram com a CMAPb e com a CMAPb_c do horizonte B, respectivamente (Quadro 20).

Quadro 20. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre parâmetros mineralógicos (diâmetro médio do cristalito (DMC), a substituição isomórfica de Fe por Al (SI) e a área superficial específica estimada por DRX (ASE_d), da hematita e da goethita) e a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras dos horizontes A e B sem tratamento (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com fosfato após a calagem (CMAPb_{cp})

Atributos	Hor. A e B			Hor. A			Hor. B		
	CMAPb	CMAPb _c	CMAPb _{cp}	CMAPb	CMAPb _c	CMAPb _{cp}	CMAPb	CMAPb _c	CMAPb _{cp}
DMC (Hm110)	0,10 ^{ns}	-0,22 ^{ns}	-0,18 ^{ns}	0,06 ^{ns}	-0,37 ^{ns}	-0,23 ^{ns}	0,12 ^{ns}	-0,16 ^{ns}	-0,24 ^{ns}
DMC (Gt110)	-0,22 ^{ns}	0,20 ^{ns}	0,07 ^{ns}	-0,36 ^{ns}	0,36 ^{ns}	0,17 ^{ns}	0,23 ^{ns}	0,11 ^{ns}	0,08 ^{ns}
DMC (Gt111)	0,34 ^{ns}	0,09 ^{ns}	0,06 ^{ns}	0,13 ^{ns}	-0,01 ^{ns}	0,00 ^{ns}	0,66*	0,25 ^{ns}	0,10 ^{ns}
SI (Hm)	-0,17 ^{ns}	0,28 ^{ns}	0,22 ^{ns}	-0,27 ^{ns}	0,47 ^{ns}	0,50 ^{ns}	0,30 ^{ns}	0,64°	0,45 ^{ns}
SI (Gt)	-0,26 ^{ns}	-0,30 ^{ns}	-0,22 ^{ns}	-0,14 ^{ns}	-0,20 ^{ns}	-0,14 ^{ns}	-0,29 ^{ns}	-0,40 ^{ns}	-0,23 ^{ns}
ASE_d (Hm110)	-0,09 ^{ns}	-0,26 ^{ns}	-0,27 ^{ns}	-0,18 ^{ns}	-0,56 ^{ns}	-0,72°	0,18 ^{ns}	0,03 ^{ns}	0,20 ^{ns}
ASE_d (Gt110)	0,29 ^{ns}	-0,18 ^{ns}	-0,02 ^{ns}	0,41 ^{ns}	-0,37 ^{ns}	-0,15 ^{ns}	-0,25 ^{ns}	-0,09 ^{ns}	-0,02 ^{ns}
ASE_d (Gt111)	-0,35 ^{ns}	-0,18 ^{ns}	-0,12 ^{ns}	-0,13 ^{ns}	-0,07 ^{ns}	-0,03 ^{ns}	-0,60°	-0,35 ^{ns}	-0,17 ^{ns}

DMC - diâmetro médio do cristalito perpendicular ao plano de reflexão estimado através da análise de raios - X; SI - substituição isomórfica de ferro por alumínio estimada através da análise de raios - X; ASE_d - área superficial específica estimada através da análise de raios - X; Hm110 - relativo ao reflexo d_{110} da hematita; Gt110 - relativo ao reflexo d_{110} da goethita; Gt111 - relativo ao reflexo d_{111} da goethita; ^{ns} - não significativo em nível de 10% de probabilidade; ° - significativo em nível de 10% de probabilidade e * - significativo em nível de 5% de probabilidade.

5.5. CONCLUSÕES

1. A CMAP variou entre 20,56 e 1.332,44 mg kg⁻¹ e a CMAP_c entre 21,99 e 1.034,93 mg kg⁻¹. Tanto a CMAP, quanto a CMAP_c, correlacionaram-se significativamente com o teor de argila ($r = 0,64$ e $0,76$; $p < 0,01$, respectivamente). As formas de alumínio extraídas por ataque sulfúrico, DCB e OAA apresentaram maior correlação com a adsorção de P do que as respectivas formas de ferro. O teor de caulinita correlacionou-se negativamente com a CMAP e com a CMAP_c, contrapondo os teores de gibbsita e goethita que apresentaram correlação positiva.

2. A aplicação de calcário reduziu significativamente a CMAP. Para o conjunto de horizonte A e B, a CMAP_c representou 76 % da CMAP. No horizonte A, esta relação foi de 80 % e, no horizonte B, 73 %. Embora a redução da adsorção de fósforo tenha sido menor no horizonte A, seu efeito é de grande potencial para a redução da adsorção de P em solos agricultáveis.

3. A adsorção de chumbo aumentou significativamente com a calagem e a fosfatagem, na seguinte ordem: CMAPb < CMAPb_c < CMAPb_{cp}. A correlação da adsorção de chumbo com atributos químicos, como a soma de bases, saturação por bases e a capacidade de troca catiônica, foi maior do que a correlação com os atributos físicos e mineralógicos.

4. A calagem aumentou significativamente a adsorção de Pb nos solos. Para o conjunto de horizonte A e B, a CMAPb foi 2,2 vezes menor do que a CMAPb_c e 2,7 vezes menor do que a CMAPb_{cp}. No horizonte A, a relação foi a mesma. No entanto, no horizonte B, não houve significância na correlação da CMAPb com a CMAPb_c e CMAPb_{cp}. A calagem mostrou-se uma boa técnica para se aumentar a adsorção de Pb, de forma que o seu uso pode aumentar significativamente o potencial do solo em adsorver o Pb, evitando sua lixiviação ou biodisponibilização.

5. A redução da CMAP com a aplicação de calcário aconteceu, possivelmente, pelo aumento do pH e a consequente redução da carga líquida positiva. O mesmo aconteceu para a CMAPb, que aumentou com os tratamentos. No entanto, a formação de complexos de superfície de esfera interna parece predominar na CMAP e a formação de complexos de superfície de esfera externa na CMAPb.

6. CAPÍTULO 3. FUNÇÕES DE PEDOTRANSFERÊNCIA PARA A ADSORÇÃO DE FÓSFORO E CHUMBO APÓS TRATAMENTO COM CALCÁRIO E CHUMBO TRATADAS COM FOSFATO APÓS CALAGEM DE AMOSTRAS DO HORIZONTE A E B DE LATOSSOLOS DO ESTADO DO PARANÁ

Resumo. A capacidade máxima de adsorção de fósforo (P) e chumbo (Pb) é uma estimativa do fator capacidade do solo com relação a estes elementos. Sua determinação é de grande importância para a avaliação da fertilidade do solo e do risco de contaminação ambiental, respectivamente, mas é dispendiosa. Por isso, vários trabalhos têm sido feitos com o intuito de se criar modelos matemáticos para sua estimativa, denominadas funções de pedotransferência - FPT. Com este objetivo, foram coletadas amostras do horizonte A e B de 12 Latossolos paranaenses. Nessas amostras, foram determinados os atributos físicos, químicos e mineralógicos, sendo que alguns se correlacionaram com a adsorção de P e Pb. Estes atributos foram submetidos ao procedimento estatístico *stepwise* com a adsorção de P e Pb. Modelos estimados por outros autores também foram testados para os atributos dos solos em estudo. Os melhores modelos, tanto para a adsorção de P quanto para a de Pb, foram os que utilizaram todos os atributos. Para os atributos separadamente, os mineralógicos ajustaram melhores modelos para a adsorção de P no horizonte A ($CMAP = -41,96 + 181,41Al_o$ e $CMAP_c = 53,82 + 118,80Al_o + 32,14Fe_o - 11,20Al_o/Al_d$; $R^2 = 0,93$ e $0,97$, $p < 0,01$, respectivamente) e os químicos para a adsorção de Pb no horizonte B ($CMAPb = 492,83 + 8.606,89K$, $CMAPb_c = -3.562,72 + 1.933,16Mg + 90,56V\%$ e $CMAPb_{cp} = 1.249,73 + 4.655,38Mg + 857,94SB - 410,58C - 143,01V\%$; $R^2 = 0,94$, $0,79$ e $0,95$, $p < 0,01$, respectivamente). A capacidade máxima de adsorção de fósforo estimada por modelos descritos por outros autores apresentou maior coeficiente de correlação de Pearson em relação aquela determinada no presente trabalho pelo modelo de Langmuir para as FPTs de Lopes & Cox (1979), Fontes & Weed (1996) e Borggaard et al. (1990, 2002 e 2004).

6. CHAPTER 3. PEDOTRANSFER FUNCTIONS FOR THE PHOSPHORUS AND LEAD ADSORPTION BEFORE AND AFTER SOIL TREATMENT WITH LIMESTONE AND FOR LEAD AFTER SOIL TREATMENT WITH PHOSPHATE AND LIMING FOR THE A AND B HORIZONS OF LATOSOLS

Abstract. The phosphorus (P) and lead (Pb) maximum adsorption capacity (PMAC, PbMAC) are an estimate of soil capacity factor with regard to these elements. Their determinations are of great relevance for the soil fertility and the risk of environmental contamination, respectively, but are expensive and time consuming. Therefore, several researches have already been made to obtain simplified regression models, called pedotransfer functions, that simplify the determination of PMAC and PbMAC. With this goal samples from the A and B horizons of Latosols were collected from Paraná State. These samples were analyzed in their physical, chemical and mineralogical attributes that correlate to the P and Pb adsorption. These attributes were subjected to statistical *stepwise* procedure with the P and Pb adsorption. Other regression models published in the literature were also tested for the soils attributes under study. The best models, both for the P and Pb adsorption, were those who used all attributes analyzed. Analyzing separately the attributes, it was possible to conclude that the mineralogical trimmed better models for P adsorption for the A horizon ($PMAC = -41.96 + 181.41Al_o$ and $P_cMAC = 53.82 + 118.80 X Al_o + 32.14 X Fe_o - 11.20 X Al_o/Al_d$; $R^2 = 0.93$ and 0.97 , $p < 0.01$, respectively), and the chemicals attributes for the Pb adsorption on B horizon ($PbMAC = 492.83 + 8.606.89K$, $Pb_cMAC = -3562.72 + 1933.16 X Mg + 90.56 X V\%$ and $Pb_{cp}MAC = 1249.73 + 4655.38 X Mg + 857.94 X SB - 410.58C - 143.01 X V\%$; $R^2 = 0.94$, 0.79 and 0.95 , $p < 0.01$; respectively). The phosphorus maximum adsorption capacity estimated with published models presented greater Pearson correlation coefficient for PTFs of LOPES & COX (1979), FONTES & WEED (1996) and BORGGAARD et al. (1990, 2002 and 2004).

6.1 INTRODUÇÃO

6.1.1 Funções de pedotransferência (FPT) para a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP)

Diversos trabalhos têm sido feitos na tentativa de se prever a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) utilizando atributos físicos, químicos e mineralógicos em funções de pedotransferência ou modelos de regressão ou análise multivariada.

Os atributos físicos mais estudados são o teor de argila (Arg), silte (Sil), areia (Are) e a área superficial específica (ASE) (LOPES; COX, 1979; PEÑA; TORRENT, 1984; AGBENIN; TIESSEN, 1994; SIMARD et al., 1994; LOOKMAN et al., 1995; VALLADARES et al., 2003; RANNO et al., 2007).

O teor de matéria orgânica (MO), o alumínio trocável (Al^{3+}), a capacidade de troca catiônica (T) e a soma de bases (SB) são os atributos químicos mais utilizados nos trabalhos de predição da CMAP (LOPES; COX, 1979; SIMARD et al., 1994; GUILHERME et al., 2000; VALLADARES et al., 2003; RANNO et al., 2007).

Entre os atributos mineralógicos, destacam-se os teores de ferro e alumínio pobremente cristalinos (Fe_o e Al_o), livres (Fe_d e Al_d), extraíveis por ataque sulfúrico (Fe_t e Al_t) e os teores de minerais como gibbsita (Gb), caulinita (Ct), hematita (Hm) e goethita (Gt) (LOPES; COX, 1979; PEÑA; TORRENT, 1984; BORGGAARD et al., 1990; AGBENIN; TIESSEN, 1994; SIMARD ET AL., 1994; LOOKMAN et al., 1995; KER et al., 1996; FONTES; WEED, 1996; HERNÁNDEZ; MEURER, 1998; GUILHERME et al., 2000; BORGGAARD et al., 2002; VALLADARES et al., 2003; RANNO et al., 2007). Cada equação foi obtida em uma condição experimental e os índices de adsorção de P são denominados diferentemente em cada trabalho, no entanto, todos os trabalhos utilizados estimaram o que foi chamado no presente trabalho de CMAP.

Estudando a adsorção máxima de P, estimada pelo modelo de Langmuir proposto por Olsen & Watanabe (1957), em 44 amostras de horizontes superficiais de solos sob vegetação de cerrado, Lopes & Cox (1979) estão entre os primeiros autores a publicar sobre FPTs. Nesse trabalho, estes

autores obtiveram elevados e significativos coeficiente de determinação para as seguintes FPTs:

(1) Adsorção máxima de P = $0,5348 + 0,8991 \times \text{CTC} + 0,1532 \times \text{Al}_o + 0,0184 \times \text{Gb}$;

(2) Adsorção máxima de P = $0,4155 + 0,0423 \times \text{Al}_t + 0,0374 \text{ Fe}_t$;

(3) Adsorção máxima de P = $- 0,0009 + 0,0507 \times \text{Arg} - 0,0003 \times \text{Arg}^2$.

Peña e Torrent (1984), utilizando amostras da Espanha mediterrânea, concluíram pela análise de regressão *stepwise* que entre os atributos analisados dos solos o melhor ajuste para a adsorção máxima de P (X_{max}), estimada pelo modelo de Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957), foi o seguinte modelo:

(4) $X_{\text{max}} = 6,23 + 2,21 \times \text{Arg} + 35,4 \times \text{Fe}_d$.

Borggaard et al. (1990), estudando o efeito da remoção da matéria orgânica com H_2O_2 e a influência disso na adsorção máxima de P (P_{max}), estimada pelo modelo de Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957), de diversos horizontes de solos arenosos, obtiveram a seguinte FPT para as amostras não tratadas:

(5) $P_{\text{max}} = (0,223 \pm 0,02) \times \text{Al}_o + (0,120 \pm 0,019) \times \text{Fe}_o + (0,04 \pm 0,03) \times (\text{Fe}_d - \text{Fe}_o) + 0,3$.

Agbenin & Tiessen (1994), utilizando amostras de diversos horizontes B de várias classes de solo, obtiveram duas melhores FPTs para a adsorção máxima de P, estimada pelo modelo de Langmuir (Olsen & Watanabe, 1957):

(6) Adsorção máxima de P = $99,9 + 1,98 \times \text{Fe}_d + 15,4 \times \text{Al}_d + 2,99 \times \text{Arg}$;

(7) Adsorção máxima de P = $96,4 - 2,61 \times \text{Arg} + 10,2 \times \text{Al}_d + 2,32 \times \text{Fe}_d$.

Estudando horizontes A e B de solos do Canadá, Simard et al. (1994) ajustaram equações para predizer o logaritmo da capacidade máxima de adsorção de P [$\log(\text{CMAP})$], estimada pelo modelo de Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957):

(8) $\log(\text{CMAP}) = 2,98 + 0,43 \times \log(\text{MO}) - 0,14 \log(\text{P-Mehlich 3}) + 0,16 \times \log(\text{Al}_o) + 0,42 \times \log(\text{Fe}_o)$, para o horizonte A;

(9) $\log(\text{CMAP}) = 2,50 - 0,41 \log(\text{P-Mehlich 3}) + 0,34 \log(\text{Al}_o) + 0,92 \log(\text{Are})$, para o horizonte B.

Lookman et al. (1995), utilizando 301 amostras, de uma área de 700 km² do norte da Bélgica, encontraram o melhor ajuste para a capacidade de adsorção de fosfato (PSC) para o teor de argila e silte:

$$(10) \text{PSC} = 21,3 + 0,706 (\pm 0,078) \times [\text{Arg} + \text{Sil}].$$

Avaliando a interação de atributos mineralógicos de 3 Latossolos e 1 Terra Bruna Estruturada Latossólica com a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAF), estimada pelo modelo de Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957), de amostras naturais e tratadas com calcário, Ker et al. (1996) obtiveram uma equação predita com significância a 10% de probabilidade para amostras tratadas (cc) e não tratadas com calcário (sc):

$$(11) \text{CMAF}_{\text{cc}} = 5,61 - 0,061 \times \text{Ct};$$

$$(12) \text{CMAF}_{\text{sc}} = 5,39 - 0,056 \times \text{Ct};$$

$$(13) \text{CMAF}_{\text{sc}} = 2,20 + 0,228 \times \text{Gb} - 0,009 \times \text{Gb}^2.$$

Fontes & Weed (1996), estudando a adsorção máxima de fósforo na fração argila (P_{max}), estimada pelo modelo de Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957), dos horizontes A e B de Latossolos do “Triângulo Mineiro”, concluíram que 95% da variação na CMAP destas amostras poderia ser explicada por um modelo que inclui teores de Gb, Al_o, Gt e Hm:

$$(14) P_{\text{max}} = 19,436 + 13,352 \times \text{Al}_o + 0,034 \times \text{Gb} + 0,586 \times \text{Gt} + 0,075 \times \text{Hm}.$$

Entretanto, de acordo com os autores (FONTES; WEED, 1996) outras FPTs podem ser ajustadas com os efeitos individuais:

$$(15) P_{\text{max}} = 197 - 0,128 \times \text{Ct};$$

$$(16) P_{\text{max}} = 50,6 + 17,3 \times \text{Al}_o;$$

$$(17) P_{\text{max}} = 104 + 0,103 \times \text{Gb};$$

$$(18) P_{\text{max}} = 80,7 + 0,12 \times (\text{Fe}_t + \text{Al}_t).$$

Em dez amostras do horizonte A de solos do Uruguai, Hernández & Meurer (1998) encontraram correlação positiva entre o índice de adsorção máxima de P (K_2), estimado pelo modelo de Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957), e formas de ferro de baixa cristalinidade (Fe_o):

$$(19) K_2 = 108,5 + 0,084 \times \text{Fe}_o.$$

Guilherme et al. (2000) encontraram várias FPTs para a capacidade máxima de adsorção de fosforo (CMAF), estimada pelo modelo de Langmuir

(OLSEN; WATANABE, 1957), e atributos químicos (índice tampão de fósforo (ITP), acidez potencial ($Al^{3+} + H^+$) e MO) e mineralógicos (Fe_d e Fe_o/Fe_d):

$$(20) \text{ CMAF} = 1.359,58 + 21,60 \times \text{ITP};$$

$$(21) \text{ CMAF} = 1.007,90 + 9,8 \times \text{MO};$$

$$(22) \text{ CMAF} = 3.641,50 - 60,90 \times Fe_d;$$

$$(23) \text{ CMAF} = 900,60 + 3.606,90 \times (Fe_o/Fe_d).$$

Borggaard et al. (2002) e Borggaard et al. (2004) ajustaram modelos para a capacidade de adsorção de fosfatos (PAC ou P_{max}), estimada pelo modelo de Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957), e os teores de Fe_o , Al_o e Fe_d , baseando seus estudos na FPT genérica proposta por Zee & van Riemsdijk (1986) ($P_{adsorvido} = \alpha \times (Al_o + Fe_o)$) e utilizando amostras de solos de três países e diversas classes:

$$(24) P_{max} = 0,22 \times Al_o + 0,12 \times 0,12 \times Fe_o + 0,04 \times (Fe_d - Fe_o) + (0,3 \pm 0,5).$$

Valladares et al. (2003), estudando 16 amostras dos horizontes A e B de solos do Brasil, formados a partir de diversos materiais de origem, encontraram significância nas FPTs para a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), estimada pelo modelo de Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957), dos atributos: teor de carbono (%C), Arg, Fe_t , Fe_s , Fe_d , ASE e dois índices pedogênicos (K_i e K_r) para os horizontes A; e Al_t , Fe_d e K_r para os horizontes B:

$$(25) \text{ CMAP} = 2.114,50 - 487 \times \%C - 4,0 \times \text{Arg} + 3,5 \times Fe_t + 16,2 \times Fe_d + 8,7 \times \text{ASE} - 2.069,3 \times K_i + 2.042,6 \times K_r, \text{ para os horizontes A};$$

$$(26) \text{ CMAP} = - 1.471,7 + 66,9 \times Al_t + 4,5 \times Fe_d + 640,5 \times K_r, \text{ para os horizontes B}.$$

Avaliando a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), estimada pelo modelo de Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957), em horizontes A de solos de várzea do Rio Grande do Sul, Ranno et al. (2007) ajustaram modelos para a predição da CMAP em função de alguns atributos do solo:

$$(27) \text{ CMAP} = 77,01 + 0,98 \times \text{Arg};$$

$$(28) \text{ CMAP} = 88,13 + 9,45 \times \text{MO};$$

$$(29) \text{ CMAP} = 178,74 + 19,36 Fe_d;$$

$$(30) \text{ CMAP} = 77,01 + 0,98 \times Fe_o.$$

Os trabalhos existentes na literatura sobre o tema são diversos. Todavia, os atributos utilizados para a elaboração das FPTs são geralmente os mesmos, mostrando a nítida especificidade das FPTs para amostras de solos com atributos diferentes.

6.1.2 Funções de pedotransferência (FPT) para a capacidade máxima de adsorção de chumbo (CMAPb)

A estimativa da CMAPb por atributos físicos, químicos e mineralógicos não é tão comum quanto a da CMAP, já que o P é um elemento muito mais estudado. No entanto, a CMAPb apresenta custo e dificuldade de se determinar semelhantemente ao da CMAP. Os atributos físicos, químicos e mineralógicos que mais se correlacionaram com a adsorção de Pb não diferem daqueles correlacionados com a CMAP. Vários autores estudam a correlação entre estes atributos e não propõem os modelos para predizer a CMAPb (AMARAL SOBRINHO et al., 1999; ARAÚJO; AMARAL SOBRINHO, 2000; PIERANGELI et al., 2001; FERNANDES, 2006; PIERANGELI et al., 2007; LINHARES et al., 2009; PIERANGELI et al., 2009).

6.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Encontrar modelos de regressão linear (Funções de pedotransferência – FPT) que possam estimar com probabilidade conhecida a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) e a capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb) para os horizontes A e B dos Latossolos estudados. Utilizar as FPTs propostas na literatura por outros autores para estimar a CMAP e comparar os valores estimados (CMAP_e) com os determinados no presente trabalho (CMAP e CMAP_c).

6.3. MATERIAL E MÉTODOS

6.3.1 Amostras de solo (item 4.3.1)

6.3.2 Calagem dos solos (item 4.3.2)

6.3.3 Caracterização física e química dos solos (item 4.3.3)

6.3.4 Quantificação das formas de ferro e alumínio (item 4.3.4)

6.3.5 Análise da fração argila (página item 4.3.5)

6.3.6 Capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) (item 5.3.6)

6.3.7 Fosfatagem dos solos (item 5.3.7)

6.3.8 Capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb) (item 5.3.8)

6.3.9 Obtenção das funções de pedotransferência (FPTs)

Os valores de capacidade máxima de adsorção de P das amostras naturais (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c), capacidade máxima de adsorção de Pb das amostras naturais (CMAPb) e tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com fosfato após a calagem (CMAPb_{cp}) foram submetidos à regressão múltipla com os atributos físicos, químicos e mineralógicos, selecionados pela significância dos coeficientes de correlação de Pearson (r). As regressões foram feitas para cada horizonte (A ou B) e no grupo inteiro de amostras (A + B). Para a obtenção dos modelos, foi utilizada a opção seleção de modelos e escolhido o tipo *stepwise* de seleção, através do programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2000).

6.3.10 Escolha das funções de pedotransferência (FPTs)

O efeito linear de cada variável foi testado pelo procedimento de seleção de modelos do programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2000). Os modelos foram escolhidos pela significância da regressão, significância do teste t para cada coeficiente, não significância dos desvios da regressão e classificados de acordo com os graus de significância e coeficiente de determinação (R^2).

6.3.11 Comparações entre os valores de capacidade máxima de adsorção de fósforo estimada por modelos propostos por outros autores (CMAPE) e as determinadas neste trabalho (CMAP e CMAPc)

Utilizando as FPTs obtidas por outros autores, como as enumeradas na introdução deste capítulo (de 1 a 30), foram determinadas as CMAP estimadas (CMAPE). A CMAPE foi correlacionada com a CMAP e com a CMAPc, determinada no presente trabalho pelo modelo proposto por Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957), respeitando as condições de obtenção de cada FPT para a adsorção de P, como descrito no quadro 21. O coeficiente de correlação de Pearson (r) foi utilizado para comparar os resultados. O coeficiente de correlação foi obtido pela rotina *Proc corr* do programa estatístico SAS (SAS, 1999).

Quadro 21. Metodologia de obtenção e denominação da capacidade máxima de adsorção de fósforo utilizada por diversos autores para a estimativa de funções de pedotransferência.

Autores	Modelo	Nome	Sigla
Lopes & Cox (1979)	Langmuir	Adsorção máxima de fósforo	Adsorção máxima de P
Peña & Torrent (1984)	Langmuir	Adsorção máxima de fósforo	X_{max}
Borggaard et al. (1990)	Langmuir	Adsorção máxima de fósforo	P_{max}
Agbenin & Tiessen (1994)	Langmuir	Adsorção máxima de fósforo	Adsorção máxima de P
Simard et al. (1994)	Langmuir	Capacidade máxima de adsorção de fósforo	CMAP
Lookman et al. (1995)	$PSC = X_m \times M$, onde M é o teor de Fe_o e Al_o e X_m a fração deste que adsorve fósforo	Capacidade de adsorção de fosfato	PSC
Ker et al. (1996)	Langmuir	Capacidade máxima de adsorção de fósforo	CMAF
Fontes & Weed (1996)	Langmuir	Adsorção máxima de fósforo	P_{max}
Hernández & Meurer (1998)	Langmuir	Índice de Adsorção máxima de Fósforo	K_2
Guilherme et al. (2000)	Langmuir	Capacidade máxima de adsorção de fósforo	CMAF
Borggaard et al. (2002 e 2004)	Langmuir	Capacidade de adsorção de fosfato	PAC ou P_{max}
Valladares et al. (2003)	Langmuir	Capacidade máxima de adsorção de fósforo	CMAP
Ranno et al. (2007)	Langmuir	Capacidade máxima de adsorção de fósforo	CMAP

6.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.4.1 Funções de pedotransferência

6.4.1.1 Adsorção de fósforo

6.4.1.1.1 Atributos físicos

O procedimento *stepwise* para os atributos físicos resultou em modelos compostos basicamente por teor de argila (Arg) e área superficial específica externa (ASE) (Quadro 22). Para os horizontes A e B, em conjunto, a CMAP e a CMAP_c ajustaram-se para a variável ASE. A equação apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,41 para a CMAP e de 0,68 para a CMAP_c ($p < 0,01$).

Para o horizonte A, não houve ajuste significativo ($p > 0,05$) para os atributos físicos. Já para a CMAP_c, o modelo com o efeito linear da ASE apresentou maior ajuste e significância ($R^2 = 0,59$, $p < 0,01$). No horizonte B, a variável Are ao quadrado foi significativa para a CMAP e a ASE para a CMAP_c ($R^2 = 0,68$ e $0,76$, $p < 0,01$, respectivamente).

Como esperado, as FPTs para os atributos físicos revelaram uma relação com a superfície específica das amostras. Outros autores também obtiveram FPTs significativas entre a CMAP e a ASE (LOPES; COX, 1979; AGBENIN; TIESSSEN, 1994; LOKKMAN et al., 1995; VALLADARES et al., 2003; RANNO et al., 2007).

Quadro 22. Funções de pedotransferência (FPT) para a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c), utilizando atributos físicos dos solos

Horizonte	FPT	R ²	p
A e B	CMAP = 26,65 + 18,54ASE	0,41	0,0007
A e B	CMAP _c = 48,51 + 2,18ASE	0,68	0,0001
A	CMAP ^{ns}	ns	>10
A	CMAP _c = 87,82 + 12,92ASE	0,59	0,0035
B	CMAP = -245,54 + 1,93Arg	0,61	0,0027
B	CMAP _c = 3,28 + 16,80ASE	0,76	0,0002

ASE – área superficial específica externa determinada por BET; Arg – teor de argila determinado pelo método da pipeta; R² – coeficiente de determinação; p – probabilidade mínima para ser significativo; ns – não significativo em nível de 10% de probabilidade.

6.4.1.1.2 Atributos químicos

Assim como para os atributos físicos, os atributos químicos foram submetidos ao procedimento *stepwise* que resultou na seleção de atributos significativos para modelos de FPTs nos horizontes A e B, em conjunto e separadamente (Quadro 23).

Para os horizontes A e B em conjunto, a acidez potencial (Al³⁺ + H⁺) foi o atributo que apresentou significância para a CMAP e para a CMAP_c, sendo seu efeito linear para a CMAP e para a CMAP_c (R² = 0,23, p < 0,05 e R² = 0,31, p < 0,01, respectivamente).

No horizonte A, o efeito da acidez potencial também foi o atributo significativo para a CMAP e para a CMAP_c (R² = 0,61 e 0,74, p < 0,01, respectivamente). Já no horizonte B, o teor de carbono foi o atributo usado pelo modelo para estimadar a CMAP e para a CMAP_c (R² = 0,45 e R² = 0,58, p < 0,01, respectivamente).

Guilherme et al. (2000) encontraram significância para modelos com o teor de matéria orgânica e acidez potencial. Assim como demonstrado no capítulo 1 deste trabalho (Figura 6), os autores também sugeriram que a relação positiva da adsorção de P com o C ocorre, possivelmente, pela associação de maiores teores de óxidos de Fe e Al de baixo grau de

cristalinidade (Fe_o e Al_o) com o material orgânico. O elevado potencial de adsorção de P por estes óxidos já foi demonstrado anteriormente (FOX; SEARLE, 1978). Ainda no trabalho de Guilherme et al. (2000), para a acidez potencial, a relação positiva foi atribuída pelos autores à maior retenção de Fe^{2+} no sistema e a rápida oxidação deste após a drenagem, pois estudaram solos de várzea. No presente trabalho, a relação positiva da acidez potencial com a adsorção de P parece estar mais relacionada ao aumento da carga líquida positiva associada ao aumento dos valores de $Al+H$.

Quadro 23. Funções de pedotransferência (FPT) para a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c), utilizando atributos químicos dos solos

Horizonte	FPT	R ²	p
A e B	CMAP = 196,23 + 40,01($Al^{3+}+H^+$)	0,23	0,0167
A e B	CMAP _c = -70,05 + 78,23($Al^{3+}+H^+$)	0,31	0,0044
A	CMAP = -152,47 + 52,04($Al^{3+}+H^+$)	0,61	0,0026
A	CMAP _c = -380,69 + 19,03C + 50,65($Al^{3+}+H^+$)	0,74	0,0022
B	CMAP = 139,07 + 231,36C	0,45	0,0173
B	CMAP _c = 172,70 + 43,48C	0,58	0,0041

$Al^{3+}+H^+$ - acidez potencial; C – teor de carbono; R² – coeficiente de determinação; p – probabilidade mínima para ser significativo.

6.4.1.1.3 Atributos mineralógicos

Além dos atributos físicos e químicos, os atributos mineralógicos geralmente apresentam maior relação com a adsorção de P. Primeiro por serem menos alteráveis e segundo por estarem relacionados à formação de complexos de superfície de esfera interna, processo pelo qual ocorre a adsorção de P (NOVAIS; SMYTH, 1999). No presente trabalho, o procedimento *stepwise*, para os atributos mineralógicos e a adsorção de P, apresentou modelos com coeficientes de determinação maiores (Quadro 24) do que os encontrados para os atributos físicos e químicos (Quadros 21 e 22).

Para os horizontes A e B em conjunto, o efeito das variáveis Al_o , Fe_o/Fe_d , Al_t e DMC (Hm110) afetaram de forma positiva, para as duas primeiras, e negativa, para as duas últimas, a CMAP ($R^2 = 0,78$, $p < 0,01$). Para a FPT estimada para a $CMAP_c$, o efeito linear das variáveis Al_t , Al_o , Gt e Ct participaram com coeficientes positivos ($R^2 = 0,86$, $p < 0,01$).

No horizonte A, o teor de Al_o foi significativo para o modelo da CMAP e os teores de Al_o , Fe_o e Al_o/Al_d para o da $CMAP_c$ ($R^2 = 0,93$ e $0,97$; $p < 0,01$, respectivamente). No horizonte B, para o modelo da CMAP, os efeitos do teores de Al_o e Fe_d foram significativos e positivos ($R^2 = 0,73$, $p < 0,01$). Já para a $CMAP_c$, os teores de Al_t e Gt foram os efeitos significativo para a FPT ($R^2 = 0,88$, $p < 0,01$).

Os resultados corroboram os encontrados por diversos autores, quanto a presença de atributos em FPTs (LOPES; COX, 1979; PEÑA; TORRENT, 1984; BORGGAARD et al., 1990; KER et al., 1996; FONTES; WEED, 1996; GUILHERME et al., 2000; BORGGAARD et al., 2002, VALLADARES et al., 2003; RANNO et al., 2007). Esses autores encontraram coeficientes significativos e positivos para os teores de Al_t , Al_o , Fe_d e Fe_o e negativos para os teores de C_t . Os resultados ainda confirmam a maior influência dos óxidos de Fe e Al pobremente cristalinos (FOX ; SEARLE, 1978).

Quadro 24. Funções de pedotransferência para a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário ($CMAP_c$), utilizando atributos mineralógicos dos solos

Horizonte	FPT	R^2	p
A e B	$CMAP = 502,24 + 201,04Al_o + 3,79Fe_o/Fed - 31,87Al_t - 13,00DH110$	0,78	0,0001
A e B	$CMAP_c = -472,83 + 2,87Al_t + 69,30Al_o + 20,58Gt + 5,87Ct$	0,86	0,0001
A	$CMAP = -41,96 + 181,41Al_o$	0,93	0,0001
A	$CMAP_c = 53,82 + 118,80Al_o + 32,14Fe_o - 11,20Al_o/Al_d$	0,97	0,0001
B	$CMAP = -159,12 + 207,04Al_o + 4,91Fe_d$	0,73	0,0028
B	$CMAP_c = -84,54 + 4,48Al_t + 27,36Gt$	0,88	0,0001

Fed e Ald – teores de ferro e alumínio determinados em extrato ditioniyo-citrato-bicarbonato; Feo e Alo - teores de ferro e alumínio determinados em extrato oxalato ácido de amônio; Alt – teor de alumínio determinado em extrato sulfúrico; Ct – teor de caulinita na fração argila total; Gt – teor de goethita na fração argila total; DMC(Hm110) – diâmetro médio do cristalito estimado por difração de raios – X no reflexo d_{110} da hematita; R^2 – coeficiente de determinação; p – probabilidade mínima para ser significativo.

6.4.1.1.4 Atributos físicos, químicos e mineralógicos

Utilizando juntamente os atributos físicos, químicos e mineralógicos, a capacidade máxima de adsorção de P das amostras naturais e tratadas com calcário foram submetidas ao procedimento *stepwise* como variáveis dependentes (Quadro 25). O objetivo da utilização desses atributos em conjunto foi obter modelos com maiores coeficientes de determinação, mais precisos. Para as amostras em estudo, realmente esses coeficientes foram maiores do que quando utilizados os atributos físicos, químicos e mineralógicos separadamente.

Nos horizontes A e B em conjunto, a FPT para a CMAP apresentou significância para o efeito linear e positivo do teor de Al_o e teor de argila e negativo para o efeito do teor de Al_t , ($R^2 = 0,80$, $p < 0,01$). Para a $CMAP_c$, as variáveis que entraram no modelo foram o efeito linear e positivo da ASE, do teor de Al_o e do teor de Ct ($R^2 = 0,90$, $p < 0,01$).

Para o horizonte A, o único efeito que entrou no modelo para a CMAP foi o linear e positivo do teor de Al_o ($R^2 = 0,93$, $p < 0,01$). Já para a FPT da $CMAP_c$, além do teor de Al_o , o teor de Fe_o também foi significativo e positivo e o relação Al_o/Al_d negativo ($R^2 = 0,97$, $p < 0,01$). No horizonte B, o efeito positivo do teor de argila e do teor de Al_o foram os únicos selecionados para a CMAP. Já para a $CMAP_c$, no mesmo horizonte, o efeito linear e positivo da ASE e da saturação por bases (V %) foram significativos para o modelo ($R^2 = 0,87$, $p < 0,01$).

As FPTs, determinadas para todos os atributos analisados, somente corroboraram o ocorrido para os atributos, separadamente. Os modelos estimados apresentaram boa significância e elevado coeficiente de determinação. Os atributos mineralógicos foram os que melhor se correlacionaram com a CMAP e a $CMAP_c$. Os resultados são semelhantes aos obtidos por outros autores para outros solos (LOPES; COX, 1979; PEÑA; TORRENT, 1984; BORGGAARD et al., 1990; KER et al., 1996; FONTES; WEED, 1996; GUILHERME et al., 2000; BORGGAARD et al., 2002, VALLADARES et al., 2003; RANNO et al., 2007).

Quadro 25. Funções de pedotransferência para a capacidade máxima de adsorção de fósforo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c), utilizando atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos

Horizonte	FPT	R ²	p
A e B	CMAP = -36,25 + 187,72Al _o + 0,98Arg - 27,72Al _t	0,80	0,0001
A e B	CMAP _c = -477,92 + 10,17ASE + 96,59Al _o + 6,47Ct	0,90	0,0001
A	CMAP = -41,96 + 181,41Al _o	0,93	0,0001
A	CMAP _c = 53,82 + 118,80Al _o + 32,14Fe _o - 11,20Al _o /Al _d	0,97	0,0001
B	CMAP = -381,03 + 1,41Arg + 141,49Al _o	0,80	0,0008
B	CMAP _c = -62,58 + 12,54ASE + 22,63V	0,87	0,0001

Fe_o e Al_o – teores de ferro e alumínio determinados em extrato oxalato ácido de amônio; Al_t – teores de alumínio determinados em extrato sulfúrico; Al_d – teores de alumínio determinados em extrato ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Arg – teores de argila; ASE – área superficial específica determinada pelo método BET; V – saturação por bases; Ct – teor de caulinita na fração argila total; R² – coeficiente de determinação; p – probabilidade mínima para ser significativo.

6.4.1.2 Adsorção de chumbo

Muitos trabalhos têm correlacionado atributos do solo com a adsorção de Pb. No entanto, as publicações sobre FPT para a capacidade máxima de adsorção de Pb não foram encontradas até na presente revisão de literatura. Neste sentido, a CMAP_{Pb}, a CMAP_{Pb_c} e a CMAP_{Pb_{cp}} foram submetidas ao mesmo procedimento de obtenção dos modelos matemáticos para a adsorção de P.

6.4.1.2.1 Atributos físicos

Os atributos físicos que mais influenciam a adsorção de elementos são os que têm relação com a área superficial disponível para esta reação. Neste trabalho, os atributos físicos analisados foram submetidos ao procedimento *stepwise* com a CMAP_{Pb}, a CMAP_{Pb_c} e a CMAP_{Pb_{cp}} (Quadro 26).

Para os horizontes A e B em conjunto, a FPT para a CMAP_{Pb} foi significativa com o efeito positivo do teor de silte e negativo da ASE (R² = 0,44, p < 0,01). Para o mesmo conjunto de amostras, os modelos para a estimativa

da CMAPb_c e da CMAPb_{cp} ajustaram significativamente para o efeito linear e negativo do teor de areia ($R^2 = 0,41$ e $0,32$; $p < 0,01$, respectivamente).

No horizonte A, o teor de silte foi a variável significativa para a CMAPb ($R^2 = 0,25$; $p < 0,1$). Para a CMAPb_c, o único efeito significativo foi o linear e positivo do teor de argila ($R^2 = 0,65$, $p < 0,01$). Já a FPT, para a CMAPb_{cp}, o único efeito significativo foi o linear e negativo do teor de areia ($R^2 = 0,48$, $p < 0,01$). No entanto, no horizonte B, não houve variável significativa para o modelo da CMAPb ($p > 0,1$). Tanto para a CMAPb_c quanto para a CMAPb_{cp}, no mesmo horizonte, o único efeito significativo foi o linear e positivo do teor de argila ($R^2 = 0,63$ e $0,47$; $p < 0,01$ e $p < 0,05$, respectivamente).

De modo geral, a adsorção de Pb para as amostras em estudo apresentaram em seus modelos a relação positiva com as frações de menor diâmetro no solo e negativa com as frações mais grosseiras. Com isso, a superfície das partículas mostra ser de fundamental importância para esta reação. Resultados concordantes foram obtidos por Pierangeli et al. (2001a) e Pierangeli et al. (2001b).

Quadro 26. Funções de pedotransferência para a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com fosfato após calagem (CMAPb_{cp}), utilizando atributos físicos dos solos

Horizonte	FPT	R ²	p
A e B	CMAPb = 1.066,16 + 15,23Sil - 77,14ASE	0,44	0,0023
A e B	CMAPb _c = 7.978,58 - 7,39Are	0,41	0,0007
A e B	CMAPb _{cp} = 9.065,13 - 7,68Are	0,32	0,0041
A	CMAPb = 776,44 + 7,45Sil	0,25	0,0975
A	CMAPb _c = -610,46 + 16,95Arg	0,65	0,0015
A	CMAPb _{cp} = 11.694,51 - 10,90Are	0,48	0,0119
B	CMAPb ^{ns}	ns	>10
B	CMAPb _c = 559,79 + 7,41Arg	0,63	0,002
B	CMAPb _{cp} = 1.094,04 + 8,02Arg	0,47	0,0133

Arg, Sil, Are – teores de argila, silte e areia; ASE – área superficial específica externa determinada pelo método BET; R² – coeficiente de determinação; p – probabilidade mínima para ser significativo.

6.4.1.2.2 Atributos químicos

Em vários trabalhos de correlação entre atributos do solo e adsorção de Pb, os atributos químicos são os que melhor se correlacionam com este fenômeno. No presente trabalho, os atributos químicos foram utilizados para criar FPTs com o intuito de se estimar a CMAPb, a CMAPb_c e a CMAPb_{cp} dos solos em estudo (Quadro 27).

No conjunto de horizontes A e B, a soma de bases (SB), a capacidade de troca catiônica (T) e o teor de carbono orgânico (C) foram os efeitos significativos para os modelos estimados. Para a CMAPb, o efeito linear e positivo da SB e do valor T foi as variáveis escolhidas para o modelo ($R^2 = 0,68$, $p < 0,01$). A FPT para a CMAPb_c utilizou o efeito linear e positivo do valor T e do teor de Mg²⁺ ($R^2 = 0,70$, $p < 0,01$). Já a CMAPb_{cp}, apresentou como variável significativa em seu modelo o efeito linear e positivo da SB ($R^2 = 0,64$, $p < 0,01$).

Para as amostras do horizonte A, os modelos determinados para estimar a CMAPb a CMAPb_c e a CMAPb_{cp} utilizam o efeito positivo da soma de bases (SB) ($R^2 = 0,47$; $0,68$ e $0,69$; $p < 0,01$, respectivamente). No horizonte B, a FPT determinada para estimar a CMAPb utiliza o efeito linear e positivo do teor de potássio disponível (K⁺) ($R^2 = 0,94$, $p < 0,01$). O modelo significativo para estimar a CMAPb_c, no mesmo horizonte, utiliza o efeito linear e positivo do teor de magnésio disponível (Mg²⁺) e a saturação por bases (V %) ($R^2 = 0,79$, $p < 0,01$). Já a FPT estimada para a CMAPb_{cp}, inclui o efeito linear e positivo do teor de Mg, linear e positivo da SB e linear e negativo do teor de carbono orgânico (C) e saturação por bases (V %) ($R^2 = 0,95$, $p < 0,01$).

Assim como observado no capítulo 2, a adsorção de Pb apresenta grande correlação com os atributos químicos do solo. A SB e a T são os atributos que mais influem nesse fenômeno. Este fato é indício de que a adsorção de Pb acontece, predominantemente, pela formação de complexos de superfície de esfera externa, oposto do observado para a adsorção de P. A relação da T e a adsorção de Pb também foram encontradas por outros autores (Pierangeli et al., 2001b e Fernandes, 2006). Por outro lado, os resultados diferem do encontrado por alguns autores que sugerem a dominância da

formação de complexos de superfície de esfera interna (ARAÚJO; AMARAL SOBRINHO, 2000).

Quadro 27. Funções de pedotransferência para a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMA**Pb**), tratadas com calcário (CMA**Pb_c**) e tratadas com fósforo após calagem (CMA**Pb_{cp}**), utilizando atributos químicos dos solos

Horizonte	FPT	R ²	p
A e B	$CMAPb = -297,56 + 389,80SB + 82,23T$	0,68	0,0001
A e B	$CMAPbc = -3.628,69 + 433,16T + 1.118,79Mg$	0,70	0,0001
A e B	$CMAPbcp = 258,47 + 788,46SB$	0,64	0,0001
A	$CMAPb = 1.134,89 + 334,37SB$	0,47	0,0134
A	$CMAPbc = -1.886,59 + 864,56SB$	0,68	0,0009
A	$CMAPbcp = 2.399,83 + 1.028,52SB$	0,69	0,0008
B	$CMAPb = 492,83 + 8.606,89K$	0,94	0,0001
B	$CMAPbc = -3.562,72 + 1.933,16Mg + 90,56V$	0,79	0,0010
B	$CMAPbcp = 1.249,73 + 4.655,38Mg + 857,94SB - 410,58C - 143,01V$	0,95	0,0001

SB – soma de bases; T – capacidade de troca de cátions; Mg – teores de magnésio trocável; K teores de potássio trocável; V – saturação por bases; C – teores de carbono; R² – coeficiente de determinação; p – probabilidade mínima para ser significativo.

6.4.1.2.3 Atributos mineralógicos

Além dos atributos físicos e químicos, os atributos mineralógicos podem apresentar correlação com a adsorção de Pb. Os atributos mineralógicos das amostras em estudo foram submetidos ao procedimento *stepwise* para determinar modelos para se estimar a CMA**Pb**, a CMA**Pb_c** e a CMA**Pb_{cp}** dos solos em estudo (Quadro 28).

No conjunto de horizontes A e B, a variável Al_t entrou para o modelo para estimar a CMA**Pb** (R² = 0,13; p < 0,1). A FPT que se ajustou significativamente aos dados de CMA**Pb_c** inclui o efeito positivo dos teores de Fe_o e Al_o e negativo do teor de Gb (R² = 0,63; p < 0,01). Para a CMA**Pb_{cp}**, o modelo apresentou o efeito positivo dos teores de Fe_t e minerais de argila do tipo 2:1 (Min. 2:1) (R² = 0,54, p < 0,01).

No horizonte A, não houve FPT com coeficientes significativos para estimar a CMA**Pb** (p > 0,1). Já para a CMA**Pb_c** e para a CMA**Pb_{cp}**, a variável significativa foi o efeito linear e positivo do teor de Al_t e de Fe_d para a primeira e

o teor de Fe_t e Min. 2:1 para a segunda ($R^2 = 0,76$ e $0,67$; $p < 0,01$, respectivamente). Assim como para o horizonte A, no horizonte B, não houve FPT significativa para a CMAPb ($p > 0,1$). No entanto, para a CMAPb_c e para a CMAPb_{cp}, os modelos significativos incluem o efeito linear e positivo do teor de Al_t e negativo do teor de Gb ($R^2 = 0,75$ e $0,66$; $p < 0,01$, respectivamente).

Embora se saiba a limitação de se concluir sobre fenômenos baseados em correlações, os resultados mostram que, apesar de os modelos com os atributos mineralógicos apresentarem coeficientes de determinação menores do que os modelos estimados com os atributos físicos e químicos, ainda apresentam FPTs com significância elevada ($p < 0,01$). Isto indica que, além da formação de complexos de superfície de esfera externa, pode ocorrer também os de esfera interna, embora os resultados mostrem predominância do primeiro. Alguns autores já encontraram elevada adsorção de Pb para óxidos de Fe e Al (XIAN, 1989; CANÃDAS et al., 1986; SHEPPARD; SHEPPARD, 1981; MAZUR, 1997; AMARAL SOBRINHO et al., 1997; AMARAL SOBRINHO et al., 1998; ARAÚJO; AMARAL SOBRINHO, 2000).

Quadro 28. Funções de pedotransferência para a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAPb), tratadas com calcário (CMAPb_c) e tratadas com fósforo após calagem (CMAPb_{cp}), utilizando atributos mineralógicos dos solos

Horizonte	FPT	R ²	p
A e B	CMAPb = 215,87 + 119,25Al _t	0,13	0,0823
A e B	CMAPb _c = -2.048,41 + 417,90Fe _o - 270,39Gb + 1.179,33Al _o	0,63	0,0001
A e B	CMAPb _{cp} = 101,19 + 23,63Fet + 214,79Min. 2:1	0,54	0,0003
A	CMAPb ^{ns}	ns	>10
A	CMAPb _c = -6.089,07 + 690,57Al _t + 34,17Fe _d	0,76	0,0016
A	CMAPb _{cp} = 631,01 + 28,83Fet + 199,47Min. 2:1	0,67	0,0071
B	CMAPb ^{ns}	ns	>10
B	CMAPb _c = 949,12 + 30,94Al _t - 58,96Gb	0,75	0,0016
B	CMAPb _{cp} = 1.780,34 + 34,51Al _t - 108,36Gb	0,66	0,0082

Fet e Al_t – teores de ferro e alumínio determinados em extrato sulfúrico; Fe_o e Al_o – teores de ferro e alumínio determinados em extrato oxalato ácido de amônio; Fe_d – teores de ferro determinados em extrato ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Gb – teores de gibbsita; Min. 2:1 – teores de minerais de argila do tipo 2:1; R² – coeficiente de determinação; p – probabilidade mínima para ser significativo; ns – não significativo em nível de 10% de probabilidade.

6.4.1.2.4 Atributos físicos, químicos e mineralógicos

Juntos, os atributos físicos, químicos e mineralógicos foram submetidos ao procedimento *stepwise* para a obtenção de FPTs com o objetivo de estimar a CMAPb, a CMAPb_c e a CMAPb_{cp} dos solos em estudo (Quadro 29).

A significância dos modelos foi alta ($p < 0,01$) e os coeficientes de determinação os maiores ($R^2 > 0,62$), se comparados aos atributos separadamente. As variáveis utilizadas para os modelos que incluem os atributos físicos, químicos e mineralógicos são semelhantes as que outros autores determinaram ter alta correlação com a adsorção de Pb (ARAÚJO; AMARAL SOBRINHO, 2000; PIERANGELI et al., 2001a; PIERANGELI et al., 2001b; FERNANDES, 2006; PIERANGELI et al., 2009).

No conjunto de amostras dos horizontes A e B, para a FPT determinada para estimar a CMAPb, as variáveis significativas foram o efeito linear e positivo da SB e do teor de silte ($R^2 = 0,72$, $p < 0,01$). O modelo significativo para a CMAPb_c inclui o efeito linear e positivo da capacidade de troca de cátions (T) da área superficial específica externa (ASE) e do teor de areia (Are) e negativo do teor de Gt ($R^2 = 0,90$, $p < 0,01$). Já para a FPT determinada para estimar a CMAPb_{cp}, foram significativos os coeficientes para o efeito linear e positivo da T e da ASE e negativo dos teores de Gb e Gt ($R^2 = 0,85$, $p < 0,01$).

Para as amostras do horizonte A, a FPT determinada para estimar a CMAPb foi significativa para os coeficientes do efeito linear e positivo da SB e do teor de silte ($R^2 = 0,62$, $p < 0,01$). Na estimativa da CMAPb_c, o efeito positivo da relação silte/argila e dos teores de cálcio trocável e o negativo do teor de Gb foram significativos ($R^2 = 0,90$, $p < 0,01$). No modelo significativo para se estimar a CMAPb_{cp}, os efeitos incluídos foram o linear e positivo da SB e do teor de Fe_d ($R^2 = 0,81$, $p < 0,01$).

Nas amostras do horizonte B, o modelo significativo para a CMAPb inclui o efeito linear e positivo do teor de K⁺ e do teor de Fe_d ($R^2 = 0,98$, $p < 0,01$). Para a FPT determinada para estimar a CMAPb_c, o efeito linear e positivo do teor de Al_t e da V % e negativo do teor de Gb ($R^2 = 0,85$, $p < 0,01$). Por último, o modelo encontrado para estimar a CMAPb_{cp} inclui o efeito linear e positivo do teor de Mg²⁺ e da SB e linear e negativo do teor de C e do V % ($R^2 = 0,95$, $p < 0,01$).

Quadro 29. Funções de pedotransferência para a capacidade máxima de adsorção de chumbo das amostras dos horizontes A, B e (A e B) sem tratamento (CMAP_b), tratadas com calcário (CMAP_{b_c}) e tratadas com fósforo após calagem (CMAP_{b_{cp}}), utilizando atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos

Horizonte	FPT	R ²	p
A e B	CMAP _b = -100,70 + 367,50SB + 4,49Sil	0,72	0,0001
A e B	CMAP _{b_c} = -8.970,07 + 601,12T - 630,69Gt + 177,33ASE + 6,24Are	0,90	0,0001
A e B	CMAP _{b_{cp}} = -2.411,94 + 622,95T - 474,53Gt - 97,35Gb + 61,59ASE	0,85	0,0001
A	CMAP _b = 1,54 + 299,26SB + 5,75Sil	0,62	0,0132
A	CMAP _{b_c} = -1.374,03 + 12,67Sil/Arg + 480,58Ca - 109,77Gb	0,90	0,0002
A	CMAP _{b_{cp}} = -3.523,21 + 933,63SB + 38,53Fe _d	0,81	0,0006
B	CMAP _b = 229,87 + 8.317,53K + 4,48Fe _d	0,98	0,0001
B	CMAP _{b_c} = 751,92 + 20,43Alt - 130,50Gb + 229,03V	0,85	0,0012
B	CMAP _{b_{cp}} = 1.249,73 + 4.655,38Mg + 857,94SB - 410,58C - 143,01V	0,95	0,0001

SB – soma de bases; Arg, Sil e Are – teores de argila, silte e areia; Fe_d – teores de ferro determinados em extrato ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Alt – teores de alumínio determinados em extrato sulfúrico; T – capacidade de troca de cátions; Gt – teor de goethita; ASE – área superficial específica externa determinada pelo método BET; Gb – teor de gibbsita; K – teores de potássio trocáveis; Mg – teores de magnésio trocáveis; Ca – teores de cálcio trocáveis; V – saturação por bases; C – teores de carbono; R² – coeficiente de determinação; p – probabilidade mínima para ser significativo.

6.4.2 Comparação entre os valores de capacidade máxima de adsorção de fósforo obtidos neste trabalho (CMAP e CMAP_c) e os estimados pelas funções de pedotransferência de outros autores (CMAP_e)

Vários autores têm elaborado modelos para a predição da CMAP. Para tanto, têm utilizado atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos em que estudam. Para o presente trabalho, foram enumeradas 30 FPTs de outros autores, que trabalharam com diversas classes de solos, diferentes atributos, metodologias e denominações para a CMAP (Quadro 21).

A capacidade máxima de adsorção de P foi estimada para os solos deste trabalho utilizando as FPT sugeridas pelos autores (CMAP_e) e correlacionadas com a CMAP e a CMAP_c determinadas no presente trabalho (Quadro 30).

De modo geral, a CMAP_e correlacionou-se significativamente com todas as FPTs estudadas. As exceções foram as FPTs número 9, 22 e 29 (item

introdução) que não se correlacionaram com a adsorção de P determinada em nenhum horizonte.

Para o conjunto de amostras dos horizontes A e B, a $CMAP_e$ apresentou maior coeficiente de correlação com a CMAP para a FPT número 14 (Fontes & Weed, 1996) ($r = 0,80$, $p < 0,01$). Para o mesmo conjunto de amostras, a adsorção de P estimada apresentou maior coeficiente de correlação de Pearson com a $CMAP_c$ para o modelo número 5 (BORGGAARD et al., 1990) ($r = 0,86$, $p < 0,01$).

No horizonte A, os modelos 1 (Lopes & Cox, 1979), 14 (Fontes & Weed, 1996) e 24 (BORGGAARD et al., 2002 e 2004) resultaram em $CMAP_e$ que apresentaram os maiores coeficientes de correlação com a CMAP ($r = 0,96$, $p < 0,01$). Já para a $CMAP_c$, o modelo número 5 (BORGGAARD et al., 1990) se destacou, apresentando o maior coeficiente de correlação entre a $CMAP_e$ e a $CMAP_c$ ($r = 0,97$, $p < 0,01$).

Para o horizonte B, a FPT que promoveu a melhor correlação entre a $CMAP_e$ e a CMAP foi a número 5 (BORGGAARD et al., 1990) ($r = 0,83$, $p < 0,01$). Para o mesmo horizonte, no entanto para a $CMAP_c$, a melhor FPT foi a número 3 (Lopes & Cox, 1979) ($r = 0,85$, $p < 0,01$).

As maiores correlações aconteceram para os trabalhos acima citados possivelmente por que estes utilizaram, em seus estudos, solos altamente intemperizados, como é o caso dos solos do presente trabalho. Embora o reduzido número de amostras não seja o ideal para este tipo de estudo, as tendências podem ser suprimidas pelo elevado número de amostras (KER et al., 1996).

Quadro 30. Correlação entre os valores de capacidade máxima de adsorção de fósforo estimados (CMAP_e) e os valores determinados nos horizontes A, B e (A e B) para as amostras sem tratamento (CMAP) e tratadas com calcário (CMAP_c)

Número da FPT	Autores	Horizontes A e B		Horizonte A		Horizonte B	
		CMAP (r)	CMAP _c (r)	CMAP (r)	CMAP _c (r)	CMAP (r)	CMAP _c (r)
1	Lopes & Cox (1979)	0,67**	0,70**	0,96**	0,90**	0,72**	0,78**
2	Lopes & Cox (1979)	0,44*	0,58**	0,23 ^{ns}	0,50°	0,66*	0,69*
3	Lopes & Cox (1979)	0,65**	0,77**	0,50 ^{ns}	0,70*	0,80**	0,85**
4	Peña & Torrent (1984)	0,34 ^{ns}	0,44*	0,02 ^{ns}	0,34 ^{ns}	0,57°	0,51°
5	Borggaard et al. (1990)	0,79**	0,86**	0,89**	0,97**	0,83**	0,83**
6	Agbenin & Tiessen (1994)	0,68**	0,80**	0,51°	0,74**	0,81**	0,84**
7	Agbenin & Tiessen (1994)	-0,61**	-0,73**	-0,40 ^{ns}	-0,64*	-0,74**	-0,78**
8	Simard et al. (1994)	0,59**	0,73**	0,79**	0,94	0,61°	0,72*
9	Simard et al. (1994)	-0,06 ^{ns}	-0,16 ^{ns}	0,22 ^{ns}	-0,08 ^{ns}	-0,36 ^{ns}	-0,32 ^{ns}
10	Lookman et al. (1995)	0,61**	0,74**	0,46 ^{ns}	0,69*	0,78**	0,83**
11	Ker et al. (1996)	0,62**	0,62**	0,72**	0,74**	0,73**	0,68*
12	Ker et al. (1996)	0,62**	0,62**	0,72**	0,74**	0,73**	0,68*
13	Ker et al. (1996)	-0,51*	-0,35°	-0,63*	-0,41 ^{ns}	-0,42 ^{ns}	-0,29 ^{ns}
14	Fontes & Weed (1996)	0,80**	0,82**	0,96**	0,92**	0,75**	0,80**
15	Fontes & Weed (1996)	0,62**	0,62**	0,72**	0,74**	0,74**	0,68*
16	Fontes & Weed (1996)	0,79**	0,80**	0,97**	0,90**	0,73**	0,76**
17	Fontes & Weed (1996)	0,57**	0,45*	0,73**	0,56°	0,46 ^{ns}	0,37 ^{ns}
18	Fontes & Weed (1996)	0,42*	0,56**	0,21 ^{ns}	0,48 ^{ns}	0,64*	0,68*
19	Hernández & Meurer (1998)	0,47*	0,65**	0,46 ^{ns}	0,79**	0,62*	0,61*
20	Guilherme et al. (2000)	0,48*	0,62**	0,78**	0,85**	0,59*	0,77**
21	Guilherme et al. (2000)	0,24 ^{ns}	0,32 ^{ns}	0,77**	0,80**	0,67*	0,76**
22	Guilherme et al. (2000)	-0,24 ^{ns}	-0,33 ^{ns}	0,10 ^{ns}	-0,22 ^{ns}	-0,49 ^{ns}	-0,40 ^{ns}
23	Guilherme et al. (2000)	0,35°	0,37°	0,71**	0,64*	0,23 ^{ns}	0,30 ^{ns}
24	Borggaard et al. (2002 e 2004)	0,82**	0,83**	0,96**	0,91**	0,79**	0,80**
25	Valladares et al. (2003)	0,51*	0,56**	0,45 ^{ns}	0,55°	0,56°	0,58*
26	Valladares et al. (2003)	-0,40°	-0,49*	-0,43 ^{ns}	-0,54°	-0,36 ^{ns}	-0,41 ^{ns}
27	Ranno et al. (2007)	0,64**	0,76**	0,44 ^{ns}	0,69*	0,78**	0,81**
28	Ranno et al. (2007)	0,24 ^{ns}	0,32 ^{ns}	0,77**	0,80**	0,67*	0,76**
29	Ranno et al. (2007)	0,24 ^{ns}	0,33 ^{ns}	-0,10 ^{ns}	0,23 ^{ns}	0,49 ^{ns}	0,40 ^{ns}
30	Ranno et al. (2007)	0,47*	0,65**	0,46 ^{ns}	0,79**	0,62*	0,61*

r – coeficiente de correlação de Pearson; ^{ns} – não significativo; ° - significativo em nível de 10% de probabilidade; * - significativo em nível de 5% de probabilidade e ** - significativo em nível de 1% de probabilidade.

6.5. CONCLUSÕES

1. De modo geral, os modelos matemáticos de regressão determinados com a utilização de todos os atributos estudados (químicos, físicos e mineralógicos) correlacionaram-se melhor com a adsorção de P, se comparados aos de atributos físicos, químicos ou mineralógicos separadamente. A utilização somente dos atributos mineralógicos para a obtenção das FPTs promoveu maiores coeficientes de determinação do que a de atributos físicos ou químicos separadamente.

2. Assim como para a CMAP, a CMAPb ajustou melhores modelos com a utilização de todos os atributos em estudo. Quando separados, os atributos químicos geraram FPTs com maior precisão que os físicos ou mineralógicos.

3. Do ponto de vista da utilização prática, as melhores FPTs para a adsorção de fósforo de solos tratados e não tratados foram as seguintes:

$$\begin{aligned}\text{Horizonte A e B: CMAP} &= -36,25 + 187,72\text{Al}_o + 0,98\text{Arg} - 27,72\text{Alt}; \\ \text{CMAP}_c &= -477,92 + 10,17\text{ASE} + 96,59\text{Al}_o + 6,47\text{Ct}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Horizonte A: CMAP} &= -152,47 + 52,04(\text{Al}^{3+} + \text{H}^+); \\ \text{CMAP}_c &= -380,69 + 19,03\text{C} + 50,65(\text{Al}^{3+} + \text{H}^+).\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Horizonte B: CMAP} &= -245,54 + 1,93\text{Arg}; \\ \text{CMAP}_c &= 3,28 + 16,80\text{ASE}\end{aligned}$$

4. Para a adsorção de chumbo, as melhores FPT, do ponto de vista da utilização prática, foram:

$$\begin{aligned}\text{Horizonte A e B: CMAPb} &= -297,56 + 389,80\text{SB} + 82,23\text{T}; \\ \text{CMAPb}_c &= -3.628,69 + 433,16\text{T} + 1.118,79\text{Mg}; \\ \text{CMAPb}_{cp} &= 258,47 + 788,46\text{SB}.\end{aligned}$$

Horizonte A: $CMAP_b = 1,54 + 299,26SB + 5,75Sil$;

$CMAP_{bc} = -1.374,03 + 12,67Sil/Arg + 480,58Ca - 109,77Gb$;

$CMAP_{bcp} = -3.523,21 + 933,63SB + 38,53Fe_d$.

Horizonte B: $CMAP_b = 229,87 + 8.317,53K + 4,48Fe_d$;

$CMAP_{bc} = 751,92 + 20,43Alt - 130,50Gb + 229,03V$;

$CMAP_{bcp} = 1.249,73 + 4.655,38Mg + 857,94SB - 410,58C -$
143,01V

5. Ao comparar a $CMAP_e$ com a $CMAP$, as FPTs que possibilitaram maior correlação foram as obtidas com solos altamente intemperizados.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A capacidade máxima de adsorção de fósforo, tanto das amostras tratadas como das não tratadas com calcário, correlacionou-se com maiores coeficientes de correlação de Pearson para os atributos mineralógicos do solo quando comparados aos atributos físicos e químicos. Este fato nos leva a concluir que a adsorção do fósforo nesses solos ocorre, preferencialmente, pela formação de complexos de superfície de esfera interna com os óxidos de ferro e alumínio dos solos. A capacidade máxima de adsorção de chumbo dos solos não tratados, tratados com calcário e com fosfato após a calagem correlacionou-se com maior coeficiente de correlação de Pearson com os atributos químicos do solo, especialmente relacionados com a capacidade de troca de cátions. Este resultado sugere que a adsorção de chumbo, diferentemente da adsorção de fósforo, acontece com a formação de complexos de superfície de esfera externa. A adsorção de fósforo reduziu significativamente após a aplicação dos diferentes tratamentos, sendo que a CMAPc foi apenas 80% da CMAP, para o horizonte A. A adsorção de chumbo aumentou significativamente, tanto no horizonte A como no B, pelo efeito dos tratamentos, sendo, em média, a CMAPb (100%) < CMAPbc (220%) < CMAPbcp (270%).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGBENIN, J. O.; TIESSEN, H. The effects of soil properties on the differential phosphate sorption by semiarid soils from northeast Brazil. **Journal of Soil Science**, Oxford v. 157, p. 36-45, 1994.

AINSWORTH, C. C.; SUMNER, M. E.; HURST, V.J. Effect of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption: I. Adsorption and isotopic exchange. **Soil Science Society American Journal**, v. 49, p. 1142-1149, 1985.

ALLEN, B. L.; HAJEK, B. F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.). **Minerals in soil environments**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 199-278.

ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: VIDAL-TORRADO, P. et al. (Eds.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v. 4. p. 1-42.

ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 985-1002, 2003.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B., et al. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo Siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p. 9-16, 1997.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B., et al. Mobilidade de Metais Pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 345-353, 1998.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M. da. Lixiviação de Pb, Zn, Cd, e Ni em solo Podzólico Vermelho Amarelo tratado com resíduos siderúrgicos. **Floresta e ambiente**, v. 6, n. 1, p. 65-75, 1999.

ARAÚJO, W. S. de. AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. **Floresta e ambiente**, v. 7, n.1, p.167 - 180, 2000.

(ATSDR) Agency for toxic substances and disease registry. Chemical and physical information. p. 253-262, 2005. Disponível em:
<<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13-c4.pdf>> Acesso em 05/08/09.

- AZEVEDO, A. C. de.; DALMOLIN, R. S. D.; ARAÚJO PEDRON, F. de. **Solos e ambiente –I Fórum**. Santa Maria, RS: Pallotti, 167p, 2004.
- BAHIA FILHO, A. F. C. Índices de disponibilidade de fósforo em Latossolo do planalto central com diferentes características texturais e mineralógicas. **Universidade Federal de Viçosa**, Viçosa, 1982. 179p. (Tese de Doutorado)
- BARROW, N. J. Reaction of anions and cátions with variable-charge soils. **Advanced in Agronomy**, v. 38 p. 183-230, 1985.
- BARRÓN, V.; HERRUZO, M.; TORRENT, J. Phosphate adsorption by aluminous hematites of different shapes. **Soil Science Society American Journal**, v. 52, p. 647-651, 1988.
- BIGHAM, J. M. et al. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: II. Influence on color, surface area, and phosphate retention. **Soil Science Society American Journal**, v. 42(5), p. 825-830, 1978.
- BORGES, R. C. Aplicação de resíduo URA na remediação química de solos contaminados por Cd, Pb e Zn, **Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 2007. 114p. (Dissertação de Mestrado)
- BORGGGAARD, O. K. et al. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides in sandy soils. **Journal of soil Science**. v. 41 p. 443-449, 1990.
- BORGGGAARD, O. K. et al. Pedotransfer function for estimation of phosphate adsorption and saturation in soils. In: **17th World Congress of soil science**. Bangkok, Thailand. 2002.
- BORGGGAARD, O. K. et al. Estimation of soil phosphate adsorption capacity by means of a pedotransfer function. **Geoderma**. v. 118 p. 55-61, 2004.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemistry Society*, v. 60 p. 309-319, 1938.
- CAMARGO, J. B. Geografia física, humana e econômica do Paraná. 2. ed. Paranavaí: **Clichetec**, 1998.
- CAMARGO, O.A. et al. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. B. Téc. nº 106. **Instituto Agrônômico de Campinas**. 1986. 94p.
- CANÁDAS, R. C., SANCHIDRIAN, J. R., RIVERO, V. C. Distribucion de Pb, Cd, Cu y Cr entre distintas fases sólidas em algunos tipos de suelos. **Anales de Edafologia y Agrobiologia**, Madrid, v. 45, p. 613-630, 1986.

- COLOMBO, C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58(4), p. 1261-1269, 1994.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The iron oxides. Weinheim: VCH, 1996.
- CORREA, M. M. et al. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1017-1031, 2008.
- CORRÊA, G.F. Modelo de evolução e mineralogia da fração argila de solos do planalto de Viçosa, MG. **Universidade Federal de Viçosa**, Viçosa, 1984. 87p. (Tese de mestrado)
- COSTA, A. C. S. da. Iron oxide mineralogy of soils derived from volcanic rocks in the Paraná River Basin, Brazil. The Ohio State University, Columbus, 1996. 1996. 243 f. (Thesis Ph. D)
- COSTA, A. C. S. da et al. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays Clay Miner.**, v. 47 p. 466-473, 1999.
- COSTA, A. C. S. da et al. Clay mineralogy and cation exchange capacity of Brazilian soils from water contents determined by thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 413 p. 73-79, 2004.
- CRANNELL, S.B. et al. C.A. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. **Waste Management**, v. 20 p. 135-148, 2000.
- CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. Toposequence of oxisols from central plateau of Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, p. 341-346, 1984.
- EBERHARDT, D. N. et al. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em latossolos sob pastagens no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32 p. 1009-1016, 2008.
- EMBRAPA. Mapa de Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná. Curitiba. Governo do Estado do Paraná: EMBRAPA: IAPAR: SNLCS: SUDERSUL, 1981. 1 mapa. Escala 1:600.000.
- EMBRAPA. **Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná**. (Boletim técnico 57). Curitiba: EMBRAPA: SNLCS: IAPAR, 1984.
- EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA - CNPS, 1997.

- EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2. ed. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro: EMBRAPA - CNPS, 2006.
- FADIGAS, F. S. et al. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas, v. 61, p. 151-159, 2002.
- FALCÃO, N. P. de S.; SILVA, J. R. A. da. Phosphorus adsorption characteristics in some Central Amazonian soils. *Acta Amazônica*, v. 34 p. 337-342. 2004.
- FERNANDES, J. D. Adsorção e mobilidade de chumbo em solos influenciadas pela adição de composto orgânico e carbonato de cálcio. Areia, **Universidade Federal da Paraíba**, 2006. 75p. (Dissertação de Mestrado)
- FERNANDES, L. A. et al. Argilominerais do grupo Caiuá. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 24, p. 90-96, 1994.
- FERREIRA, D. F. **Análise estatística por meio do SISVAR (Sistema para Análise de Variância) para Windows versão 4.0**. In: REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 45 2000, São Carlos. Anais... São Carlos: UFSCar. p. 255-258, 2000.
- FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 55(4), p. 1143-1155, 1991.
- FONTES, M. R. et al. Concreções ferruginosas de alguns solos brasileiros. II. Caracterização mineralógica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 9, p. 119-123, 1985.
- FONTES, M. P. F.; WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, v. 72, p. 37-51, 1996.
- FOX, R. L.; SEARLE, P. G. E. Phosphate adsorption by soils of the tropics. In: DROSDOFF, M. ed. Diversity of soils in the tropics. Madison, **American Society of Agronomy**, p. 97-119, 1978.
- FROSSARD, E. et al. A. Reactions controlling the cycling of P in soils. In: TIESSEN, H., ed. Phosphorus in the global environment, transfers, cycles and management. **Scope 54**. New York, John Wiley & Sons, p.107-137.1995.
- GOLDBERG, S.; SPOSITO, G. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: a review. **Communications in Soil Science Plant Analyses**, v. 16(8), p. 801-821, 1985.
- GUALBERTO, V.; RESENDE, R.; CURI. Química e mineralogia de latossolos, com altos teores de ferro, da Amazônia e do planalto central. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas v. 11 p. 245-252, 1987.

GUILHERME, L. R. G.; ANDERSON, S. J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): Effect of phosphate pretreatment. In: JENNE, E.A., ed Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanism, and model applications. San Diego, **Academic Press**, p.209-228, 1998.

GUILHERME, L. R. G. et al. Adsorção de fósforo em solos de várzea do estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24 p. 27-34, 2000.

HEDLEY, M. J.; HUSSIN, A.; BOLAN, M. S. New approaches to phosphorus fertilization. In: SYMPOSIUM OF PHOSPHORUS REQUIREMENTS FOR SUSTAINABLE AGRICULTURE IN ASIA AND OCEANIA, Manila, 1990. **Los Banos Procedure**. Manila, p.125-142, 1990.

HERNÁNDEZ, J.; MEURER, E. J. Adsorção de fósforo e sua relação com formas de ferro em dez solos do Uruguai. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22 p. 223-230, 1998.

HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.D. Anion adsorption goethite and gibbsite. I. The role of the proton determining adsorption envelopes. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 23 p. 177-191, 1971.

HSU, P. H. Fixation of phosphate by aluminium and iron in acidic soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 99 p. 398-402, 1965.

IAPAR. **Cartas Climáticas do Paraná**. Londrina: Instituto Agrônomo do Paraná, 2000.

IPCS, International Programme on Chemical Safety. **Lead Review**, 2003.

JUO, A. S. R.; FOX, R. L. Phosphate sorption characteristics of some benchmark soils of west Africa. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 124 p. 370-376, 1977.

KAFKAFI, U.; POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. Desorption of phosphate from kaolinite. **Soil Science Society American Procedures**, v. 31 p. 348-353, 1967.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Eds.). Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 1. p. 107-138, 2000.

KAMPRATH, E. J. Phosphorus fixation and availability in highly weathered soil. In: FERRI, M.G. (Coord.). SIMPÓSIO SOBRE O CERRADO: BASES PARA UTILIZAÇÃO AGROPECUÁRIA, Belo Horizonte, 1977. Anais. São Paulo: **Universidade de São Paulo**, p.333-347, 1977.

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

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

KER, J. C. et al. Adsorção de fósforo em alguns solos latossólicos: relação entre mineralogia e efeito da calagem. **Revista Ceres**, v. 43 p. 216-226, 1996.

KER, J. C. . Latossolos do Brasil: Uma Revisao. **Geonomos**, Belo Horizonte - MG, v. 5, n. 1, p. 17-40, 1997.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. **New York: John Wiley & Sons**, 1954.

KUO, S.; McNeal, B.L. Effects of pH and phosphate on cadmium sorption by hydrous ferric oxide. **Soil Science Society American Journal**, v. 48 p. 1040-1044, 1984.

LEAL, J. R.; VELLOSO, A. C. X. Dessorção do fosfato adsorvido em latossolos sob vegetação de cerrado. II. Reversibilidade da isoterma de adsorção de fosfato em relação ao pH da solução em equilíbrio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 8 p. 89-92, 1973.

LIMA, J. M.; ANDERSON, S. J.; CURI, N. Phosphate-induced clay dispersion as related to aggregate size and composition in Hapludoxs. **Soil Science Society American Journal**, v. 64 p. 892-897, 2000.

LINHARES, L. A. et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44 p. 291-299, 2009.

LOPES, A. S.; COX, F. R. Relação de características físicas, químicas e mineralógicas com fixação de fósforo em solos sob cerrados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 3 p. 82-88, 1979.

LOOKMAN, R. et al. Geostatistical assessment of the regional distribution of phosphate sorption capacity parameters (Feox and Alox) in northern Belgium. **Geoderma**. V. 66 p. 285-296, 1995.

MAACK, R. **Geografia física do Estado do Paraná**. 2. ed. Rio de Janeiro:J. Olympio; Curitiba: Secretaria da Cultura e do Esporte do Governo do Estado do Paraná, 1981.

MARQUES, J. J. et al. Major element geochemistry and geomorphic relationship in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 119, p. 179-185, 2004.

- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994. 153p.
- MAVROPOULOS, E. A hidroxiapatita como absorvedor de metais. Fundação Oswaldo Cruz, **Escola Nacional de Saúde Pública**. Rio de Janeiro. 1999, 105p (Dissertação de Mestrado)
- MAZUR, N. Biossignificância de níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduo sólido urbano. **Universidade Federal de Viçosa**, Viçosa (MG), 1997. 135p. (Tese de doutorado)
- MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 7, p. 317-327, 1960.
- MEURER, E. J.; RHEINHEIMER, R. D.; BISSANI, C. A. Fenômeno de sorção em solos. In: Meurer, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Gênese, 2006. p.117-162.
- McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York. Oxford University Press, 1994. 406p.
- MINEROPAR. **Mapa Geológico do Estado do Paraná**. Curitiba: Minerais do Paraná S.A., 2001. 1 mapa. Escala 1:650.000.
- MINEROPAR. **Minas do Paraná**. Curitiba: Minerais do Paraná S.A., 2006. 105 p.
- MOREIRA, L. F. L. M. et al. Adsorção de fósforo em solos do Estado do Ceará. **Revista Ciência Agronômica**, v. 37 p. 7-12, 2006.
- NETTO, A. R.; FONTES, M. P. F. Processo de cálculo do ângulo entre planos hkl de hematita e goethita. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., 1995, Viçosa. **Anais...** Viçosa: UFV, 1995, v. 1, p. 277-279.
- NETTO, A. R. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros - **Universidade Federal de Viçosa**, Viçosa, 1996. 144 f. (Dissertação Mestrado)
- NIAGRU, J. O. **Formation and stability of base metal phosphates in soil and sediments**. In NIAGRU, J. O.; MOORE, P. B., eds. Phosphates minerals. London. Springer, 1984. P.318-329.
- NORRISH, K.; TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 12, p. 294-306, 1961.
- NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.

NOVAIS, R. F. et al. Fósforo. In: **Fertilidade do solo**. Viçosa:Viçosa, 2007. p.472-537.

OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Science Society American Procedures**, v. 21 p. 144-149, 1957.

PALMIERI, F. **A study of climosequence of soils derived from volcanic rock parent material in Santa Catarina e Rio Grande do Sul States, Brazil**. - Purdue University, Purdue, 1986. 259 f. (Tese Doutorado)

PARFITT, R. L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advanced Agronomy**, v. 30 p. 1-50, 1978.

PEÑA, F.; TORRENT, J. Relationships between phosphate sorption and iron oxides in alfisols from a river terrace sequence of Mediterranean Spain. **Geoderma**, v. 33, p. 283-296, 1984.

PEREIRA, M.G. **Formas de Fe, Al e Mn como índices de pedogênese e adsorção de fósforo em solos do estado do Rio de Janeiro**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1996. (Dissertação de Mestrado)

PIERANGELI, M. A. P. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa. v. 25 p. 269-277, 2001a.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 25 p. 279-288, 2001b.

PIERANGELI, M. A. P et al. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de Latossolos pré-tratadas com fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 28 p. 377-384, 2004.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa. v. 31 p. 819-826, 2007.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**. V. 4 p. 42-47, 2009.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Ceres, 1991. 343 p.

RAIJ, B. van. et al. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: **Instituto Agrônomo de Campinas**, 2001.

RANNO, S. K. et al. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31 p. 21-28, 2007.

REIS, C. et al. Cinética de sorção de fósforo em alguns solos de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 19, p. 337-344, 1995.

RESENDE, M.; ALLAN, J.; COEY, J. M. D. **The magnetic soils of Brazil. Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 138, p. 322-326, 1986.

ROLIM NETO, F. C., SCHAEFER, C. E. G. R.; COSTA, L. M. Phosphorus adsorption, specific surface, and mineralogical attributes of soils developed from volcanic rocks from the Upper Paranaíba, MG (Brazil). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28 p. 953-964, 2004.

SAMBATTI, J.A. **Adsorção de fósforo em minerais ferrimagnéticos sintetizados com diferentes graus de substituição isomórfica.** - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2000. 123 p. (Dissertação Mestrado)

SAMBATTI, J. A. et al. Relações entre a substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26 p. 117-124, 2002.

SAMBATTI, J. A. **Mineralogia e adsorção de fósforo da fração argila de Latossolos provenientes do intemperismo de rochas vulcânicas do Terceiro Planalto Paranaense.** Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004. 211 p. (Tese Doutorado)

SAS INSTITUTE. **SAS/STAT Procedure guide for personal computers.** 5. ed. Cary, NC: SAS Inst, 1999.

SCHEINOST, A. C.; SCHWERTMANN, U. Predicting phosphate adsorption-desorption in a soilscape. **Soil Science Society American Journal.** v. 59 p. 1575-1580, 1995.

SCHWERTMANN, U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A.; SCHWERTMANN, U. (Eds.). **Iron in soils and clay minerals.** Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1988. p. 267-302.

SCHWERTMANN, U. et al. The influence of aluminum substitution on iron oxides: II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 27, p. 105-122, 1979.

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

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

SCHULZE, D. G. **The identification of iron oxides by differential x-ray diffraction and the influence of aluminum substitution on the structure of goethite**. Weihenstephan, Lehrstuhl für Bodenkunde der Technischen Universität München, 1982. 167p. (Tese Ph.D.)

SCHULZE, D. G. The influence of aluminium on iron oxides. VIII. Unit – cell dimensions of Al – substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 32, p. 36-44, 1984.

SHEPPARD, S. C.; SHEPPARD, M. I. Lead in boreal soils. **Water, Air and Soil Pollution, Dordrecht**, v. 58, p.79-91, 1981.

SIMARD, R. R. et al. Phosphorus sorption and desorption indices in soil. **Communication in Soil Science Olant Anal**, v. 25 p. 1483-1494, 1994.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5M NaOH treatment: the complete removal of sodalite and kaolin. **Clay Minerals**, London, v. 26, p. 463-472, 1991.

SINGH, R.; MULLER, M. R. F.; FERREIRA, W. A. Cinética da sorção de fósforo em solos dos trópicos úmidos da Amazônia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 7 p. 227-231, 1983.

SOUZA, R. F. de et al. Calagem e adubação orgânica: influência na adsorção de fósforo em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30(6), 2006.

SOUZA JUNIOR, I. G.de. **Contribuição dos minerais de argila expansíveis na área superficial específica e na fixação de potássio em solos da Bacia do rio Paraná**. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002. 89 f. (Dissertação de Mestrado)

SOUZA JUNIOR, I. G. de et al. Contribuição dos constituintes da fração argila de solos subtropicais à área superficial específica e à capacidade de troca catiônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31 p. 1355-1365, 2007.

SOUZA JUNIOR, I. G. de. **Mineralogia da fração argila e a distribuição de elementos-traço associados aos óxidos de ferro do horizonte B de solos do estado do Paraná**. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009. 168 p. (Tese de Doutorado)

STRAUSS, R.; BRÜMMER, G.W.; BARROW, N.J. Effects of crystallinity of goethite: II. rates of sorption and desorption of phosphate. **European Journal Soil Science**, v. 48, p. 101-114, 1997.

TORRENT, J. Rapid and slow phosphate sorption by mediterranean soils: effect of iron oxides. **Soil Science Society American Journal**, v. 51, p. 78-82, 1987.

TORRENT, J.; BARRON, V.; SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. **Soil Science Society American Journal**, v. 54, p. 1007-1012, 1990.

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

TRECOMOLDI, W. A. Mineralogia dos silicatos e dos óxidos de ferro da fração argila de solos desenvolvidos de rochas básicas no estado de são Paulo. **Revista de Biociência**, Taubaté, v. 9(1), p.15-22, 2003.

UDO, E.J.; UZU, F. O. Characteristics of phosphorus adsorption by some Nigerian soils. **Soil Science American Procedures**, v. 36 p. 879-883, 1972.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. dos. Phosphate sorption in low activity clay soils. **Bragantia**, v. 62 p. 111-118, 2003.

VOLKSWEISS, S.; RAIJ, B. van. **Retenção e disponibilidade de fósforo em solos**. In: FERRI, M.G., (Coord.) SIMPÓSIO SOBRE O CERRADO: BASES PARA UTILIZAÇÃO AGROPECUÁRIA, Belo Horizonte, 1977. Anais. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1977. p. 317-332.

WEAVER, R. M. **Soil of the Central Plateau of Brazil. Chemical and mineralogical properties**. Ithaca, Cornell University, 1974. 74-78p. (Agronomy mimeo.).

WHITTING, L. D.; ALLARDICE, W. R. X-ray diffraction techniques In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Part I. Physical and mineralogical methods. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p. 331-362.

WHITE, G.N.; DIXON, J.B. KAOLIN-SERPENTINE MINERALS IN: AMONETTE, J.E.; BLEAM, W.F.; SCHULZE, D.G. & DIXON, J.B. (EDS.). **Soil Mineralogy With Environmental Applications**. MADISON; SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA, 2002. P.389-414.

WU, Z. et al. Effects of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acid. **Environmental Pollution**, v. 121, n. 3, p.469-475, 2003.

XIAN, X. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soil and their uptake by cabbage plants. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.113, p.257-264, 1989.