



## Formas de fósforo em Latossolo sob Cerrado determinadas por espectroscopia baseada em Luz Síncrotron<sup>(1)</sup>

**Luiz Francisco da Silva Souza Filho<sup>(2)</sup>; Dean Hesterberg<sup>(3)</sup>; Takashi Muraoka<sup>(4)</sup>;  
Luciano da Silva Souza<sup>(5)</sup>; Diogo Néia Eberhardt<sup>(6)</sup>**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos do PPG em Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP, PPG em Solos e Qualidade de Ecossistemas da UFRB, Synchrotron Light Research Institute, CAPES e CNPq.

<sup>(2)</sup> Bolsista de Pós-Doutorado da CAPES – Projeto N° A105/2013; Universidade Federal de Viçosa; Viçosa-MG; lfsouzafilho@gmail.com; <sup>(3)</sup> Professor; North Carolina State University; Raleigh-NC-EUA; <sup>(4)</sup> Professor; Universidade de São Paulo – Centro de Energia Nuclear na Agricultura; Piracicaba-SP; <sup>(5)</sup> Professor; Universidade Federal do Recôncavo da Bahia; Cruz das Almas-BA; <sup>(6)</sup> Engenheiro Agrônomo; Companhia Nacional de Abastecimento; Cuiabá-MT.

**RESUMO:** O Cerrado caracteriza-se por possuir solos como baixo teor de fósforo (P) disponível às plantas. Devido às características desses solos, parte do P aplicado é retido em formas indisponíveis às plantas, resultando em acumulação no solo. Estudos objetivando avaliar a distribuição e as formas de acúmulo do P têm sido conduzidos com crescente intensidade, inclusive usando modernas técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia baseada em luz síncrotron. Objetivou-se avaliar as alterações nas formas de fósforo em solo de Cerrado com diferentes tempos de cultivo. Foram amostradas quatro áreas com diferentes tempos de uso e uma área com vegetação nativa no Cerrado Baiano sendo o solo do tipo Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico. As amostras foram analisadas por espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES), na linha de análise BL8, no Synchrotron Light Research Institute, situado em Nakhon Ratchasima, Tailândia. Para todas as amostras a contribuição das diferentes espécies de P em relação ao P total foi calculada por meio do ajuste de combinação linear. Esses ajustes indicaram a ampla predominância de P associado ao alumínio (P-Al) e ao ferro (P-Fe), em relação ao P associado ao cálcio (P-Ca) e P-orgânico, sobressaindo-se as maiores percentagens do P-Al. A participação conjunta das formas P-Al e P-Fe no solo variou de 59 a 74 %. A aplicação da técnica XANES evidenciou a seqüência P-Al > P-Fe > P-orgânico > P-Ca, compatível com a condição de solo ácido e desenvolvido que caracteriza o Latossolo do presente estudo.

**Termos de indexação:** X-ray absorption near edge structure, XANES, Semeadura direta.

### INTRODUÇÃO

O Cerrado brasileiro caracteriza-se, do ponto de vista edáfico, por possuir solos sem impedimentos de caráter físico ao crescimento das plantas, porém com impedimentos de caráter químico, como o baixo teor de fósforo (P) disponível às plantas (Lopes & Cox, 1977). Em função disso, tornaram-se

necessárias práticas de calagem e adubação, visando à correção do solo, de modo a possibilitar o satisfatório desenvolvimento das plantas.

Devido às características dos solos dessa região, parte do P aplicado é retido em formas que as plantas não conseguem absorver, resultando na acumulação de quantidades significativas do nutriente no solo, sob essas formas. Como consequência, são necessárias grandes quantidades de fertilizante fosfatado para que o solo passe a ser fonte de P ao invés de dreno (Novais & Smyth, 1999).

Estudos objetivando avaliar a distribuição do P nas diferentes frações do solo em função do manejo aplicado aos cultivos e, também, do tempo de cultivo têm sido conduzidos com crescente intensidade. Para esse tipo de avaliação os fracionamentos químicos são as técnicas utilizadas no Brasil com maior frequência nos últimos anos. Mais recentemente tem se recorrido ao uso de modernas técnicas espectroscópicas, como por exemplo a espectroscopia baseada em luz síncrotron, para identificar formas de acumulação de P no solo. Esta alternativa tem se revelado como uma boa ferramenta na identificação de tais compostos presentes no solo.

Objetivou-se assim avaliar as alterações nas formas de fósforo em solo de Cerrado submetido ao manejo em semeadura direta, com diferentes tempos de cultivo.

### MATERIAL E MÉTODOS

As áreas utilizadas no estudo estão localizadas no Município de São Desidério – BA, situada a 890 m de altitude, na latitude de 13°17'26.50"S e longitude 46°1'17.60"O. O solo é do tipo Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (Santos, 2013), textura franco-arenosa. Foram amostradas quatro áreas com diferentes tempos de uso (5, 8, 12 e 18 anos), desde a conversão de vegetação nativa para uso agrícola em sistema de semeadura direta, além de uma área de Cerrado com vegetação nativa (VN) próxima a elas. Para cada área foram coletadas



cinco amostras compostas na camada de 0–0,10 m. O P disponível foi extraído pela resina trocadora de íons (Raij et al., 2001) e pela solução Mehlich-1 (Silva et al., 2009) e o P total por digestão em ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) e ácido fluorídrico (HF) seguindo método adaptado por Muraoka (1984). Os teores de P foram determinados por meio da espectroscopia de absorção molecular. Os resultados estão apresentados na **tabela 1**.

**Tabela – 1** Fósforo disponível pelos extratores Mehlich-1 e Resina, fósforo total e pH na camada de 0-0,10 m de um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico sob vegetação nativa de Cerrado e cultivado por 5, 8, 12 e 18 anos

Área	Fósforo (P)			pH	
	Mehlich 1	Resina	Total	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>
	mg kg <sup>-1</sup>				
Vegetação nativa	1,2	3,5	195	5,3	4,1
5 anos	49,2	48,1	300	7,4	6,7
8 anos	76,9	63,0	435	7,0	6,3
12 anos	60,8	63,4	418	6,8	6,0
18 anos	68,9	49,0	429	6,5	5,7

### Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES - X-ray absorption near edge structure)

Todas as amostras foram analisadas na borda da camada K do P, por espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES), na linha de análise oito (BL8), no Synchrotron Light Research Institute (SLRI) situado em Nakhon Ratchasima, Tailândia. O acelerador de partículas do SLRI é operado a 1,2 GeV com corrente entre 60-130 mA. Os dados foram coletados por fluorescência, com a coleta dos sinais mediante um detector Ge fase sólida de 13 canais, com câmara de coleta enriquecida com gás hélio durante as medidas. A linha de análise foi calibrada utilizando P elementar. Após a calibração, foram efetuadas as medidas nos padrões e nas amostras. Para todas as amostras a contribuição das diferentes espécies de P em relação ao P total foi calculada por meio do ajuste de combinação linear (LCF – Linear Combination Fitting), na faixa de energia de -7 a 35 eV relativo ao E0 utilizando o software Athena<sup>®</sup> (Ravel & Newville, 2005). As análises foram realizadas nos espectros, após a fusão dos cinco espectros coletados, correção da linha de base e normalização.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

De maneira geral, os ajustes de combinação linear (LCF) indicaram a ampla predominância de P associado ao alumínio (P-Al) e ao ferro (P-Fe), em

relação ao P associado ao cálcio (P-Ca) e P-orgânico, sobressaindo-se as maiores percentagens do P-Al. A participação conjunta das formas P-Al e P-Fe no solo variou de 59 a 74 %. O P-Al variou de 39 a 59 % enquanto que o P-Fe variou de 22 a 35 % (**Tabela 2**). Não foi possível detectar, em nenhum dos espectros das áreas estudadas, picos na região da pré-borda de absorção (**Figura 1**). A não detecção desse pico indica a predominância de fenômenos de adsorção na associação entre o P e o Fe, nas áreas estudadas. Observou-se que o espectro da VN apresentou pico mais intenso, em relação aos picos das demais áreas, corroborando o resultado do LCF, que mostrou que a VN apresenta mais P-Al do que as demais áreas.

Em sequência à ampla predominância observada para o P-Al e P-Fe, situou-se o P-orgânico, cuja participação variou de 14 a 38 %. Esse resultado apresenta comportamento semelhante ao do carbono orgânico total (COT), no que diz respeito ao decréscimo dos seus teores com a conversão da área nativa para cultivo agrícola, o que reforça a associação entre o P-orgânico e o COT (**Tabela 2**).

Com menor participação entre todas as formas de P do solo, o P-Ca variou de 3 a 17 %. Ainda que as aplicações de calcário e fertilizante fosfatado tenham favorecido a formação de compostos entre o P e o Ca nas áreas cultivadas, não foram condição suficiente para permitir que as formas de P-Ca aumentassem a ponto de se aproximar dos percentuais de P-Al e P-Fe (**Tabela 2**).

Segundo Lindsay (1979), o Al é um dos principais constituintes do solo e junto com o Fe são considerados como elementos que controlam a dinâmica do P em solos ácidos, onde o Ca não exerce papel preponderante.

Beauchemin et al. (2003), avaliando as formas de P em áreas utilizadas para cultivos agrícolas, observaram, nos solos ácidos estudados, que a soma do P-Al com o P-Fe correspondeu a 88 % no solo com pH 5,8 e 82 % no solo com pH 6,2, enquanto que o P-Ca correspondeu a 12 % no solo com pH 5,8 e 18 % no solo com pH 6,2, indicando, assim como no presente estudo, a predominância de P-Al e P-Fe em solos ácidos.

Buscando avaliar as formas de P em solos ácidos explorados com diferentes culturas, Liu et al. (2013) observaram que 62 a 71 % do P estava associado ao ferro, enquanto 29 a 38 % estava associado ao alumínio.

Na **figura 1** estão apresentados os espectros referentes à área VN e ao seu LCF. O ruído observado no espectro da VN ocorreu devido à



baixa concentração de P na amostra e resultou em menor qualidade do ajuste ( $X^2 = 3,239$ ), quando comparado aos ajustes das demais áreas ( $X^2 = 0,020$  a  $0,027$ ). Esse resultado indica que a concentração de P da amostra é um fator que poderia limitar a aplicação da técnica XANES em solos altamente desenvolvidos e naturalmente pobres em P, no ambiente tropical.

Resultados semelhantes foram obtidos por Lombi et al. (2006), onde o solo do tratamento controle (onde não foi aplicado P) apresentou qualidade do ajuste ( $X^2 = 5,22$ ) inferior à qualidade observada para o solo dos tratamentos que receberam fertilizante fosfatado ( $X^2 = 0,06$  a  $0,38$ ). Buscando avaliar as formas de P em solos que receberam resíduos orgânicos e fertilizantes fosfatados, Ajiboye et al. (2008) também observaram que as amostras que apresentavam menor teor de P apresentaram ruído mais evidente do que as amostras com maior quantidade de P. Os autores ressaltaram que mais pesquisas devem ser desenvolvidas buscando aumentar a eficiência dos detectores. Tentando contornar essa limitação, Beauchemin et al. (2003) sugeriram que a concentração das amostras por meio da separação das frações do solo pode ser uma alternativa para avaliação daquelas com baixo teor de P.

O constante e rápido desenvolvimento que a técnica vem experimentando nos últimos anos como, por exemplo, no sistema de detecção, tem reduzido essa limitação e permitido que as análises sejam realizadas com razoável sucesso numa maior amplitude de teores de P no solo.

## CONCLUSÕES

A aplicação da técnica XANES evidenciou a seqüência P-Al > P-Fe > P-orgânico > P-Ca, perfeitamente compatível com a condição de solo ácido, altamente desenvolvido e pobre em P, que caracteriza o Latossolo de Cerrado do presente estudo.

A associação de fósforo com ferro ocorreu predominantemente por meio de fenômenos de adsorção, em detrimento de fenômenos de precipitação.

A aplicação da técnica XANES evidenciou nas áreas cultivadas percentuais do P-Ca maiores do que o observado na área VN, refletindo a influência positiva dos aportes do calcário e fertilizante fosfatado sobre tais percentuais nas AC.

## REFERÊNCIAS

AJIBOYE, B.; AKINREMI, O.O.; HU, Y. & JURGENSEN, A.

XANES speciation of phosphorus in organically amended and fertilized Vertisol and Mollisol. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 72, n. 5, p. 1256-1262, 2008.

BEAUCHEMIN, S.; HESTERBERG, H.; CHOU, J.; BEAUCHEMIN, M.; SIMARD, R.R. & SAYERS, D.E. Speciation of phosphorus in phosphorus-enriched agricultural soils using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and chemical fractionation. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 32, n. 5, p. 1809-1819, 2003.

LINDSAY, W.L. *Chemical equilibria in soils*. New York: Wiley-Interscience, 1979. 449 p.

LIU, J.; CADE-MENUN, B.J.; LIANG, X.; HU, Y.; LIU, C.W.; ZHAO, Y.; LI, L. & SHI, J. Complementary phosphorus speciation in agricultural soils by sequential fractionation, solution  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance, and phosphorus K-edge X-ray absorption near edge structure spectroscopy. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 42, n. 6, p. 1763-1770, 2013.

LOMBI, E.; SCHECKEL, K.G.; ARMSTRONG, R.D.; FORRESTER, S.; CUTLER, J.N. & PATERSON, D. Speciation and distribution of phosphorus in a fertilized soil. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 70, n. 6, p. 2038-2048, 2006.

LOPES, A.S. & COX, F.R. A survey of the fertility status of surface soils under "Cerrado" vegetation in Brazil. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 41, n. 4, p. 742-747, 1977.

MURAOKA, T. Avaliação dos teores totais de zinco e manganês do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 8, p. 155-158, 1984.

NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. *Fósforo em solo e planta em condições tropicais*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399 p.

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

RAVEL, B. & NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, Copenhagen, v. 12, n. 2, p. 537-541, 2005.

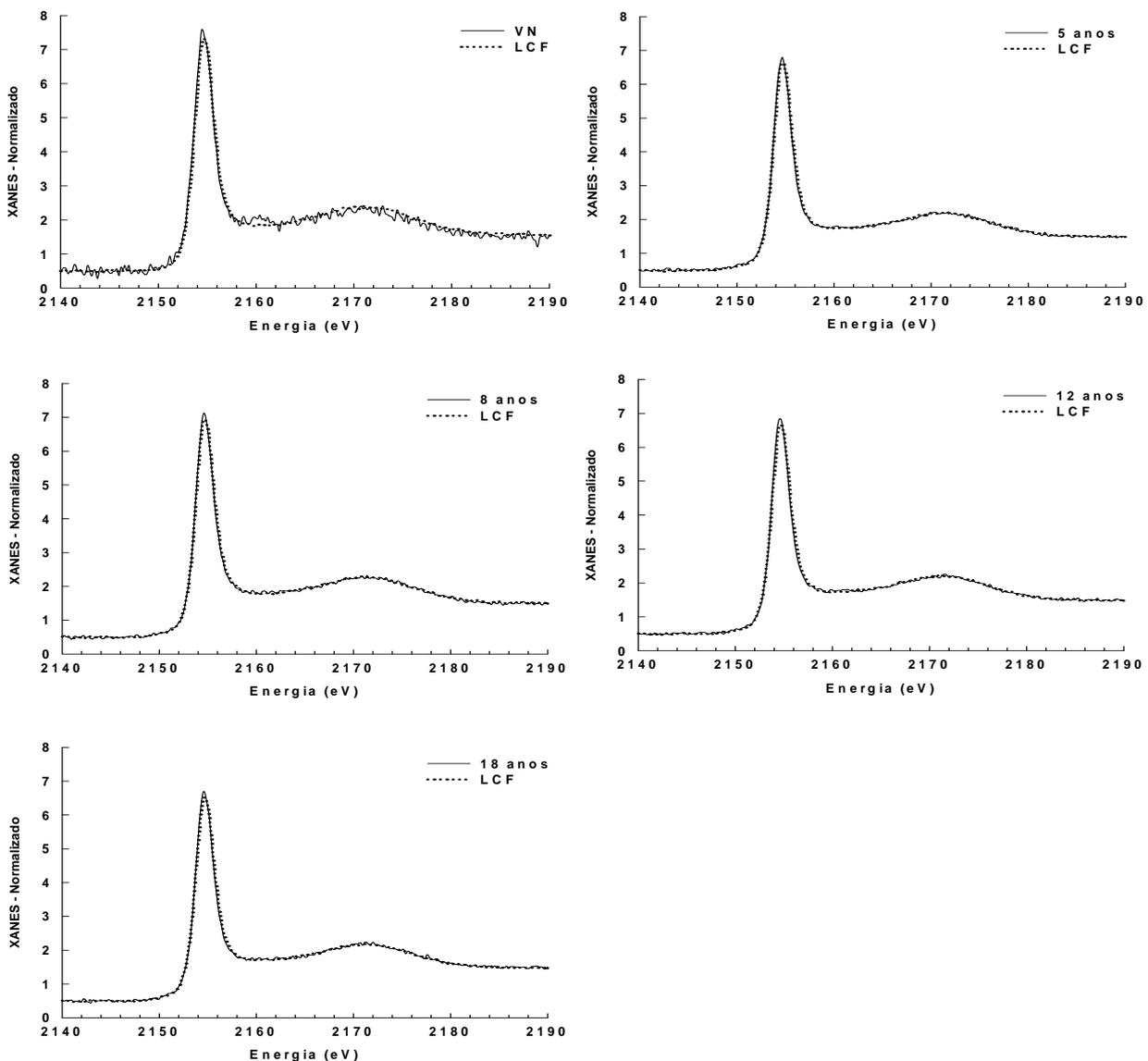
SANTOS, H.G. dos; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C. dos; OLIVEIRA, V.A. de; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A. de; CUNHA, T.J.F. & OLIVEIRA, J.B. de. (Ed.). *Sistema brasileiro de classificação de solos*. 3. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2013. 353 p.

SILVA, F.C. da; ABREU, M.F. de; PÉREZ, D.V.; EIRA, P.A. da; ABREU, C.A. de; RAIJ, B. van; GIANELLO, C.; COELHO, A.M.; QUAGGIO, J.A.; TEDESCO, M.J.; SILVA, C.A.; CANTARELLA, H. & BARRETO, W.O. Métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo. In: SILVA, F.C. (Ed.). *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. 2. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. p. 107-189.

**Tabela 2** – Distribuição relativa do fósforo estimada por meio do ajuste de combinação linear (LCF) na profundidade 0-0,10 m de um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico sob vegetação nativa de Cerrado (VN) e cultivado por 5, 8, 12 e 18 anos

Área	Fator R	$\chi^2$	SPP	P-Al	P-Fe	P-Ca	P-orgânico	COT
				%				
VN	0,011	3,239	1,086	59 ± 1	-	3 ± 4	38 ± 4	10,9
5 anos	0,002	0,020	1,003	39 ± 2	35 ± 2	10 ± 2	17 ± 2	5,3
8 anos	0,002	0,021	1,022	47 ± 2	22 ± 2	17 ± 2	14 ± 2	6,7
12 anos	0,003	0,027	0,996	43 ± 3	27 ± 3	11 ± 3	18 ± 3	10,6
18 anos	0,003	0,024	0,992	40 ± 2	30 ± 2	7 ± 2	23 ± 2	9,7

P-Al: fósforo associado ao alumínio; P-Fe: fósforo associado ao ferro; P-Ca: fósforo associado ao cálcio; P-orgânico: fósforo em formas orgânicas; Fator R: fator que indica a qualidade do ajuste;  $\chi^2$ : distribuição chi-quadrado que indica a qualidade do ajuste; SPP: soma dos pesos dos padrões utilizados no ajuste de combinação linear (LCF); COT: Carbono orgânico total.



**Figura 1** – Espectros normalizados de alta resolução da borda de absorção (XANES - X-ray absorption near edge structure) obtidos na camada K do fósforo em solo sob vegetação nativa (VN) e cultivado por 5, 8, 12 e 18 anos e os seus respectivos ajustes de combinação linear (LCF).