

Dinâmica do Fósforo no Solo

Perspectiva Agronômica e Ambiental

Maria do Carmo Horta e José Torrent



Edições
IPCB

Dinâmica do Fósforo no Solo **Perspectiva Agronómica e Ambiental**

Maria do Carmo e Josá Torrent



© do texto: Maria do Carmo Horta e José Torrent

© das imagens: os seus autores

Ficha Técnica

Edições IPCB

Março 2010

Instituto Politécnico de Castelo Branco

Av. Pedro Álvares Cabral n.º 12

6000-084 Castelo Branco

Portugal

www.ipcb.pt

Título

Dinâmica do Fósforo no Solo, Perspectiva Agronómica e Ambiental

Autores

Maria do Carmo Horta e José Torrent

Capa

Rui Tomás Monteiro

Projecto gráfico e paginação

Rui Tomás Monteiro

Tiragem

500 ex.

ISBN: 978-989-8196-10-1

Registo de Depósito Legal

Castelo Branco, Março de 2010

Arte Final, impressão e acabamentos

Todos os direitos reservados. Salvo o previsto na Lei, não é permitida a reprodução total ou parcial deste livro que ultrapasse o permitido pelo Código de Direitos de Autor, como a sua recompilação em sistema informático, nem a sua transformação por meios electrónicos, mecânicos, por fotocópias, por registo ou por outros métodos presentes ou futuros, mediante qualquer meio para fins lucrativos ou privados, sem a autorização dos titulares do copyright e do autor que detêm a propriedade intelectual da obra. Nenhum texto, imagem ou marca é usado com o intuito de lesar direitos, autoria, reputação ou imagem de terceiros.

Nota Prévia

O livro que se apresenta pretende ser um documento de apoio a todos os interessados no tema da dinâmica do P no solo. Este livro é uma adaptação da tese de doutoramento da autora que tem por título “ La disponibilidad de fósforo evaluado por el método de Olsen en suelos ácidos de Portugal: significado agronómico y ambiental”, que foi realizada na Universidade de Córdoba sob a direção do Professor Catedrático José Torrent Castellet.

O livro apresenta-se estruturado em seis capítulos, cada um sob um aspecto específico da dinâmica do P a nível dos agro-ecossistemas, e um último capítulo com a bibliografia consultada. Cada capítulo, é constituído por um enquadramento teórico sobre o tema em análise, e um conjunto de resultados recentes relativos a ensaios realizados em solos de Portugal pelos autores, ou pelos autores e outros investigadores com quem têm trabalhado nos últimos anos. Pensa-se assim, que o livro oferece não só uma abordagem teórica, como também um conjunto de informação relativa a resultados práticos, que poderão constituir um importante auxílio para uma melhor gestão do fósforo no solo quer a nível agronómico quer a nível ambiental, numa perspectiva de optimização da produção agrícola e de economia de recursos.

Índice

Conceitos e definições	5
1. Introdução	11
2. Conteúdo e formas de Fósforo no solo	15
Ciclo do fósforo	18
Métodos de Análise das diversas formas de P no solo	23
Resultados das propriedades básicas e formas de P em solos de Portugal	24
Conclusões	33
3. Dinâmica do fósforo no solo	35
3.1. Sorção	35
Avaliação da sorção	40
Descrição da sorção	41
Modelos de Complexação Superficial	43
Resultados da sorção de fosfato em solos de Portugal	47
Conclusões	49
3.2. Desorção	49
Cinética de desorção	51
Equações da cinética de desorção	52
Resultados da cinética de desorção de P em solos de Portugal	54
Conclusões	57

4. Índices de disponibilidade de P	59
4.1. Índices de disponibilidade com significado agronómico	60
Significado agronómico de um método	64
Correlação	65
Calibração	65
Resultados de fitodisponibilidade de P e correlação com o método de Olsen em solos de Portugal	66
Conclusões	69
4.2. Índices de disponibilidade com significado ambiental	69
Change-point	70
Grau de saturação em P	71
Resultados de desorção de P em meios aquosos	73
Conclusões	76
5. Fertilizantes Fosfatados	79
Resíduos orgânicos	82
Adubos fosfatados e novos desafios	84
6. Bibliografia	85

Conceitos e definições:

Adsorção

É a adesão de moléculas ou iões (adsorvato) a uma superfície sólida (adsorvente). As forças que atraem o adsorvato podem ser de natureza química ou física. As primeiras originam uma atracção na qual o adsorvato se une à superfície do adsorvente por ligações químicas, geralmente ligações covalentes. No segundo caso, o processo de adsorção é fundamentalmente devido a interacções electrostáticas devido a forças de Van der Waals. Nesta situação a espécie química adsorvida mantém a sua identidade.

Camada de Stern

É uma “fracção” da camada dupla eléctrica que contém apenas os iões adsorvidos à superfície da partícula coloidal. Não engloba os iões que constituem a camada difusa.

Capacidade tampão do solo

Resistência que o solo oferece a alterações no teor num determinado ião da solução do solo, como por exemplo o fósforo. Uma elevada capacidade tampão, significa que o solo consegue manter constante em solução uma determinada quantidade de P à medida que ele vai sendo retirado ou adicionado à solução do solo, devido à absorção das plantas ou a transferência para as águas de escoamento superficial ou de drenagem,

ou aplicado sob a forma de fertilizantes. Para efeitos de comparação entre solos, pode ser calculada através da derivada da equação da isoterma de adsorção de Langmuir ou de Freundlich para um determinado valor de P em solução.

Change-point

O “change-point” é o valor do método agronómico correspondente ao ponto de inflexão do declive entre duas relações lineares, que relacionam a quantidade de P desorvido e a quantidade de P quantificada por um determinado método de extração. Indica que para valores superiores a ele, o risco de perda de P é significativamente mais elevado por cada unidade de incremento no P do solo

Complexos

Diz respeito a uma espécie química formada por um ião metálico, que funciona como receptor de electrões, ligado covalentemente, a uma ou várias moléculas de outra substância que se denomina ligante.

Desorção

Processo de remoção de uma substância adsorvida. Processo inverso ao de adsorção, i.e., transferência para a solução do solo de uma molécula/ião anteriormente adsorvido.

Dupla camada difusa

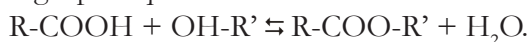
A carga eléctrica superficial das partículas coloidais, origina uma acumulação de iões de carga oposta (contra iões) à da superfície da partícula. Devido ao movimento Browniano destes iões forma-se uma zona difusa à volta da partícula. A dupla camada eléctrica é formada pela superfície da partícula mais a camada difusa e o meio líquido adjacente.

Eluvial

Horizonte caracterizado pela saída de constituintes (Ex: argila, matéria orgânica) para camadas inferiores do solo.

Éster

Um éster é originado a partir da reacção de um ácido, geralmente orgânico (R-COOH) com um álcool (OH-R'), no qual o H do ácido é substituído por um grupo alquilo R' do álcool:



Eutrofização

Enriquecimento em nutrientes, principalmente N e P, das águas superficiais. Conduz a um desenvolvimento excessivo de algas que, por decomposição, diminuem o teor em O₂ do meio aquático, ocasionando a morte dos peixes, a formação de gases tóxicos e de odores desagradáveis. Algumas algas produzem toxinas o que diminui a qualidade destas águas para consumo humano. A eutrofização origina uma perda de qualidade das

águas superficiais relativamente aos seus potenciais usos: água potável, piscicultura e recreativo e lazer. Em termos ecológicos conduz a uma diminuição da biodiversidade e a alterações na composição dos ecossistemas aquáticos. A eutrofização é um processo natural dos sistemas aquáticos, que é acelerado e intensificado por acções antrópicas.

Fosforite

Sedimento o qual tem como constituinte principal um mineral fosfatado.

Fosfatases

Grupo de enzimas (hidrolases) que catalisam a reacção de hidrólise entre um ester, ou outras moléculas (como por ex. nucleótidos) e o P inorgânico. As fosfatases ácidas são activas em meios ácidos e as alcalinas em meios alcalinos. As plantas produzem apenas fosfatases ácidas, os microorganismos produzem também fosfatases alcalinas.

Fosfatos naturais

Designa um conjunto variado de minerais fosfatados de diferentes origens e composição, que apresentam pelo menos uma característica comum, são constituídos principalmente por minerais do grupo da apatite - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, onde X pode ser flúor, cloro, oxidrilo ou carbonato. “Fosfatos de Gafsa” são fosfatos obtidos em jazidas naturais situadas na Tunísia.

Fosfohidrolases

O mesmo que fosfatases

Goetite

Mineral de óxido de ferro hidratado ($\text{FeO}(\text{OH})$), cristaliza no sistema ortorrômbico.

Gipsite

É uma forma mineral de hidróxido de Alumínio ($\text{Al}(\text{OH}_3)$), cristaliza no sistema monoclinico.

Hematite

É o mais abundante minério de ferro, é uma forma mineral de óxido de Fe^{III} (Fe_2O_3), cristaliza no sistema romboédrico.

Horizonte

Corresponde à camada de solo aproximadamente paralela à superfície do solo, contendo características devidas à acção dos processos de formação do solo.

São sub partes do “indivíduo solo” que se estendem lateralmente em direcção X e Y e, verticalmente na direcção Z.

Iluvial

Horizonte de acumulação de constituintes provenientes de camadas mais superficiais do solo.

Pédone

A mais pequena unidade ($\pm 1 \text{ m}^2$ de área superficial) tridimensional de solo que contém todas as camadas ou horizontes que constituem aquela unidade solo, e que se desenvolve desde a superfície até ao material originário. É a mais pequena unidade da paisagem à qual se pode chamar solo.

Pedogénese

Processos de alteração física e química do material litológico que originam o solo. São vários os processos pedogenéticos, mas os três processos pedogenéticos seguintes estão sempre presentes: Meteorização do material originário; Acumulação e transformação da matéria orgânica; Migração ao longo do perfil e reorganização dos constituintes do solo.

Perfil de solo

Corresponde a uma superfície exposta da crosta terrestre que inclui todas as camadas ou horizontes pedogeneticamente formados durante o período de formação do solo, incluindo também as camadas mais profundas que influenciaram a pedogénese (material originário).

Potencial eléctrico

É a capacidade que um corpo com energia tem de realizar trabalho, ou seja de atrair ou repelir outras cargas eléctricas.

Superfície específica

É a área da superfície de um determinado material por unidade de massa ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$). Por ex. quanto mais finamente moído se encontrar esse material ($<$ diâmetro) maior é a sua superfície específica, como acontece com o carvão activado e, nos solos, com a argila ou com o húmus (constituintes de dimensão coloidal).

Rocha fosfatada

Termo que designa uma rocha com apatite de conteúdo em P suficientemente elevado para ser usada directamente como fertilizante, ou para obtenção de P elementar.

Sink

Qualquer processo metabólico, forma ou reservatório natural que utiliza, absorve ou remove de um sistema (source) um dado nutriente, substância ou forma de energia. Está intimamente relacionada com uma ou mais “sources”, existindo mecanismos de regulação dos fluxos que se estabelecem entre a source e a sink.

Sorção de fosfato

Designa a transferência de P da fase líquida para a fase sólida do solo, independentemente do processo que ocorra ser de adsorção ou de pre-

cipitação.

Source

Fonte ou sistema que fornece nutrientes, substâncias ou formas de energia a uma sink.

Sorvato

Substância que apresenta capacidade para ser adsorvida.

Sorvente

Substância de elevada superfície específica, que apresenta grande capacidade para adsorver algumas substâncias, fundamentalmente de natureza polar, ou iões.

1-Introdução

O fósforo (P) é um elemento essencial a qualquer forma de vida, e está presente em todos os ecossistemas. A quantidade de P biodisponível presente no solo é muito variável e está dependente do equilíbrio que se estabelece entre o P sorvido na fase sólida e o P em solução na fase líquida do solo. A capacidade do solo em sorver P está fundamentalmente relacionada com o tipo e quantidade dos constituintes da fase sólida, com a presença de determinados iões em solução e com o pH da solução do solo. De um modo geral, uma concentração de P na fase sólida do solo em equilíbrio com uma concentração em solução de 0.3 mg P L^{-1} , é suficiente para a nutrição da maior parte das culturas. De uma forma natural os níveis de P disponível no solo são baixos, o que tem conduzido a uma utilização repetida de adubos fosfatados, e de resíduos orgânicos provenientes da actividade pecuária com o objectivo de aumentar a disponibilidade em nutrientes no solo aumentando assim a produção agrícola. Em muitas áreas do globo, principalmente na Europa e América do Norte, a adição de P ao solo tem sido superior à sua remoção sendo o balanço amplamente positivo e, situando-se os níveis de P no solo acima dos requeridos pelas culturas. Esta sobrefertilização origina durante um longo intervalo de tempo, elevadas e contínuas perdas de P por escoamento superficial e drenagem. Estas perdas são devidas às elevadas concentrações de P na solução destes solos, que apresentam a sua capacidade para a sorção de P saturada. Uma concen-

tração de P total nas águas superficiais tão baixa quanto 0.02-0.035 mg L⁻¹, ou um teor superior a 0.05 mg L⁻¹ em águas de escoamento superficial é ecologicamente indesejável pois pode conduzir à eutrofização dos sistemas aquáticos. Encontra-se actualmente bem estabelecido que a actual eutrofização acelerada das águas superficiais, é atribuída em parte à poluição difusa causada pelo P presente nas águas de escoamento superficial e de drenagem em áreas agrícolas.

Valores de P total de cerca de 0.1 mg L⁻¹ são actualmente utilizados na Europa e outros países como valor standard da qualidade da água subterrânea. No entanto, a nova Directiva Quadro da Água (2000/60/CE de 23 de Outubro) indica que o valor limite de P na água superficial deve ser fixado pelos estados membros a fim de possibilitar um bom estado trófico das suas águas superficiais e um bom estado químico das suas águas subterrâneas, incluindo-se o fosfato na lista dos principais contaminantes.

Por estes motivos a gestão do P no solo deve considerar não só aspectos agronómicos como também ambientais. Assim, o estudo da dinâmica do P nos solos, a selecção da metodologia mais apropriada para quantificar o P disponível, e o uso racional dos fertilizantes sob o ponto de vista agronómico e ambiental, são hoje em dia de elevado interesse pois contribuem não só para i) economia dos factores de produção, ii) diminuição da contaminação e riscos de eutrofização dos cursos de água e iii) economia de energia relativamente à exploração e produção de adubos fosfatados bem como à protecção do recurso natural constituído pelas jazidas de fosfatos naturais.

Nos capítulos seguintes far-se-á uma abordagem a todos estes aspectos.

O fósforo

A descoberta do elemento P foi efectuada pelo alquimista Alemão Hennig Brand (1630-1710) que por destilação, quando procurava a pedra filosofal, isolou um elemento que brilhava na escuridão – o P. O sueco Karl Scheele (1724-1786) descobriu o processo de fabricar P em larga escala. O P é um não metal, representativo, de número atómico 15 e massa atómica de 30.973762 u. Na sua configuração electrónica apresenta apenas o último nível de energia incompleto: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$, possui 2, 8 e 5 electrões por nível de energia e apresenta um estado de oxidação de $\pm 3, 5, 4$. É um sólido à temperatura ambiente, é muito reactivo não se encontrando por isso no estado nativo, oxida-se espontaneamente em contacto com o oxigénio do ar com emissão de luz (fosforescência). Não existe na atmosfera e na natureza existe na forma de diversos minerais como por exemplo a apatite (fosfato de cálcio). É um elemento essencial a todos os seres vivos, entra na cadeia trófica após mineralizar-se no solo, sendo absorvido pelas plantas e incorporado na sua biomassa. Faz parte de moléculas com funções estruturais (DNA, RNA e fosfolípidos), energéticas (ATP), e de reserva (fitatos). Nos vertebrados é também fundamental na constituição dos ossos e dos dentes.

2 - Conteúdo e formas de fósforo no solo

A concentração total de P no solo varia entre 200 a 5000 mg P kg⁻¹, com um valor médio de 600 mg P kg⁻¹. O fósforo total (P) no solo pode encontrar-se na forma inorgânica e na forma orgânica. Este teor é bastante variável e é em parte determinado pelos materiais parentais do solo. Em geral os horizontes superficiais contêm mais P que os sub-superficiais (Tabela 2.1). Isto acontece fundamentalmente devido à pedogénese, pois os horizontes superficiais vão acumulando P orgânico ao longo do desenvolvimento do solo. São também estes horizontes que recebem directamente os fertilizantes. As formas orgânicas de P no solo constituem 15 a 80 % do P total do solo e, dependem do seu uso e composição. Dizem respeito fundamentalmente a formas orgânicas de P de baixo peso molecular, tais como: fosfatos de inositol (podem corresponder a 50 % do P orgânico do solo), outros açúcares fosfatados, fosfolípidos, ácidos nucleicos e fosfonatos estão também presentes no solo mas, em menor quantidade. A composição do P orgânico (P_o) no solo é quantitativamente diferente da dos organismos vivos, o que indica a existência de processos específicos no solo que conduzem a uma estabilização selectiva de alguns compostos orgânicos de P.

O P inorgânico (P_i) nativo do solo encontra-se em diversos minerais (Tabela 2.1). Cerca de 90 % do P no solo provém da apatite, que se pode encontrar na fracção da areia fina. No decurso da pedogénese vai lentamente

desaparecendo dos horizontes superficiais do solo (Figura 2.1). Outros fosfatos primários são a monacite e a xenotima, que são muito estáveis e pouco abundantes no solo. Uma fracção do fosfato primário do solo encontra-se na malha dos silicatos primários, substituindo por exemplo o Si em coordenação tetraédrica em feldspatos, micas e inclusivamente no quartzo.

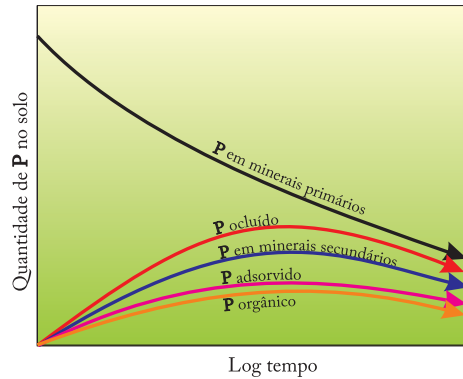


Figura 2.1- Evolução das formas de fósforo com a pedogénese (adaptado, Walker e Syers, 1976)

Tabela 2.1- Teor em fósforo em rochas e em solos e exemplos de minerais fosfatados

Rocha ¹	%P	Solos ²	Horizontes		Minerais com P	Fórmula
			Superf. %P	Sub-sup. %P		
Granito Alcalino	0.06	Aluviosolos	0.045	0.03	Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Granodiorito	0.09	Leptosolos	0.045	0.03	Hidroxiapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Diorito	0.15	Arenosolos	0.014	0.01	Monacite	$(\text{Ce, La, Th})\text{PO}_4$
Peridotito	0.02	Chernozems	0.078	0.079	Xenotima	YPO_4
Dacite	0.07	Rendzinas	0.078	0.079	Plumbogomite	$\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$
Andesite	0.15	“Terra Rossa”	0.013	0.023	Gorceixite	$\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$
Basalto Alcalino	0.17	Podzol	0.011	0.006	Vivianite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Micaxisto	0.09	Calcários	0.036	0.027	—	—
Xisto	0.07	—	—	—	—	—
Anfibolite	0.13	—	—	—	—	—
Rochas Carbonatadas	0.03	—	—	—	—	—

1- McKelvey, 1973; 2-Solos Australianos (Stace *et al.*, 1968)

Os fosfatos pedogenéticos, isto é, os fosfatos formados nas condições ambientais do solo, são difíceis de identificar, por razões de tamanho, cris-

talidade e concentração. Parte dos minerais associados às formas de P inorgânico pedogenético derivam de reacções dos fertilizantes com componentes do solo. Exemplos de fosfatos pedogenéticos são a hidroxiapatite, que é uma forma pedogénica de apatite, assim como a plumbogomite, a gorceixite e em ambientes saturados a vivianite (Tabela 2.1).

O balanço entre formas orgânicas e inorgânicas do P no solo, parece ser em parte controlado pela produção da enzima fosfohidrolase, libertada pelas raízes das plantas, e que catalisa a mineralização do P_o . A síntese desta enzima por parte das plantas é controlada pelo teor em P lábil do solo. Dados indicam, que a fosfohidrolase é produzida como resposta à necessidade em P, e é reprimida quando existe um adequado fornecimento deste nutriente. Este facto conduz também a que a razão C/ P_o da matéria orgânica do solo, seja afectada pela taxa relativa da mineralização do C e do P_o . Em solos com elevado teor em P lábil, a produção da enzima é reprimida o que ocasiona a que durante a oxidação da M.O. o P_o tenha tendência a acumular-se relativamente ao C, resultando uma MO com baixa razão C/ P_o , geralmente inferior a 100. Por outro lado, em solos com baixo teor em P lábil a produção da enzima é induzida, resultando um aumento de P_i pela hidrólise dos esteres de fosfato, que ocorre mais rapidamente que a oxidação do carbono. Neste caso, a M.O. manifestará uma razão C/ P_o superior a 200. Este processo é denominado “mineralização bioquímica” pelo facto de ser o produto final, o P lábil, que controla a taxa da reacção de mineralização do P_o .

A forma estável do P inorgânico na solução do solo diz respeito ao ião ortofosfato que é originado a partir da protólise do ácido ortofosfórico (ácido triprótido) de acordo com as seguintes reacções (Tabela 2.2 e Fig. 2.2 e 2.3).

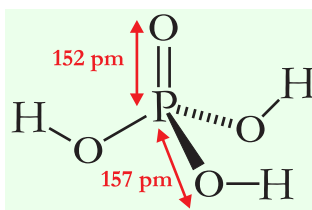


Figura 2.2 - Fórmula estrutural do ácido ortofosfórico.

Tabela 2.2- Reacções de protólise do ácido ortofosfórico

Reacção de protólise	Log K_a
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^-$	-2.15
$H_3PO_4 \rightleftharpoons HPO_4^{2-}$	-7.20
$H_3PO_4 \rightleftharpoons PO_4^{3-}$	-12.35

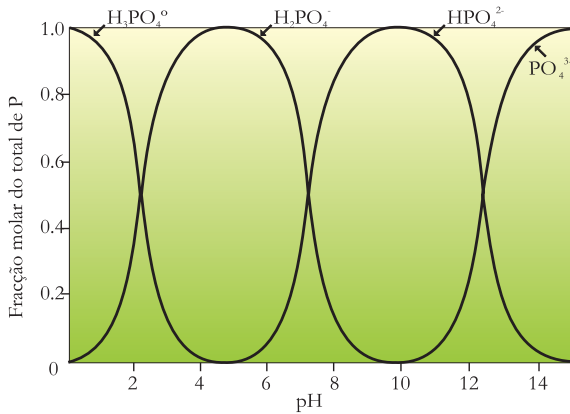


Figura 2.3 - Efeito do pH nas proporções de íões ortofosfato na solução do solo.

Como se pode observar, o ortofosfato primário (H_2PO_4^-) é o íão fosfato que predomina para a generalidade das condições de pH do solo (pH 5-7). Esta é também a espécie química preferencialmente absorvida pelas plantas.

Ciclo do P

A Figura 2.4 a) e b) ilustra a transformação do P e a sua regulação no sistema solo-planta. A dinâmica do P neste sistema é caracterizada por:

- i) regulações abióticas;
- ii) regulações bióticas.

No primeiro caso a concentração em P da solução é regulada por equilíbrio químico e interações electroquímicas, que dizem respeito à dissolução/precipitação de formas de P no solo e à desorção/adsorção do P retido na fase sólida do solo. Relativamente ao segundo caso a mineralização ou transformação em formas orgânicas mais simples do P orgânico do solo ou a sua imobilização em compostos orgânicos na matéria viva (fauna e flora do solo) regulam essa dinâmica.

No que diz respeito à absorção do P pela planta, este desloca-se em direcção à raiz fundamentalmente por difusão (i.e., através de um gradiente de concentração), sendo a sua concentração junto à raiz inferior àquela que existe no restante solo. Essa zona de menor concentração em P é denominada zona de depleção, e indica que a absorção de P pela planta se efectua a uma taxa superior àquela que é conseguida pela difusão do íão através da

solução do solo. Uma cultura retira em média $<10 \text{ mg P kg}^{-1}$ de solo, o que significa que a forma biodisponível é apenas uma pequena parte do teor em P total do solo ($> 100 \text{ mg P kg}^{-1}$ de solo). Por exemplo, uma concentração de P em solução entre 0.02 a 0.6 mg P L^{-1} , é suficiente para a nutrição do milho, observando-se que os solos com maior capacidade tampão costumam originar maiores produções, apesar de manterem uma concentração de P em solução mais baixa.

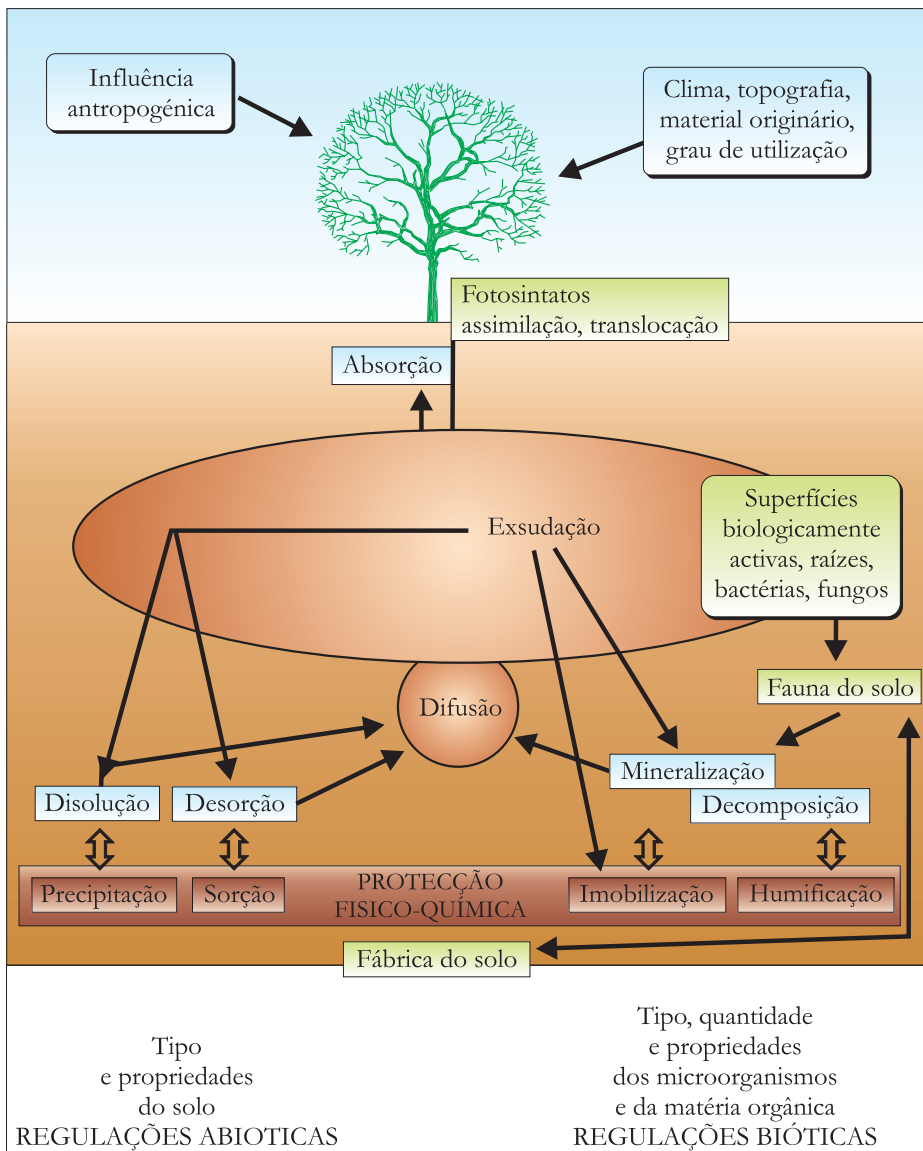


Figura 2.4 a)- Transformação do P e sua regulação no sistema solo-planta (adaptado de Frossard et al., 1995).

A concentração em fósforo na solução do solo situa-se em geral no intervalo entre $1 - 5 \mu\text{M}$ e no interior das células da raiz é de $5 - 7 \text{ mM}$. Isto significa que a absorção de P se efectua contra um gradiente de concentração e também contra um gradiente de carga, e só é possível através de um transporte activo de P do solo para o interior da raiz. A forma de P preferencialmente absorvida pelas plantas é o ortofosfato primário - H_2PO_4^- . O HPO_4^- que se encontra em maior concentração em solos alcalinos (Figura 2.3), possui maior carga negativa e conduz, para a sua absorção, a um maior dispêndio de energia por parte da planta. A concentração em P da planta varia entre 0.15-0.20% da matéria seca.

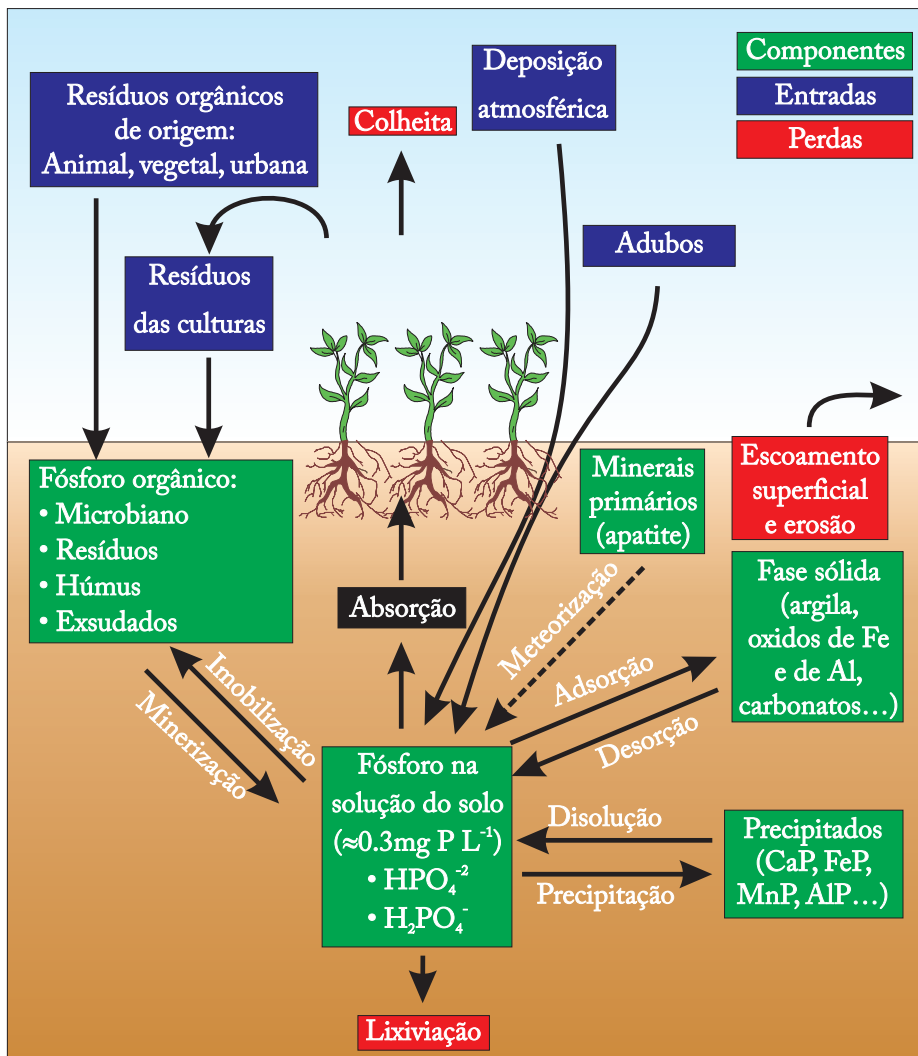


Figura 2.4 b) - Ciclo do Fósforo no sistema solo-planta com os seus diversos compartimentos (Adaptado de <http://msuacres.com/crops/soils/images/phosphorus.gif>, 25-01-2010).

Como se pode observar pela figura 2.4 b) as perdas de fósforo no sistema solo-planta são fortemente influenciadas pela capacidade de sorção de P no solo.

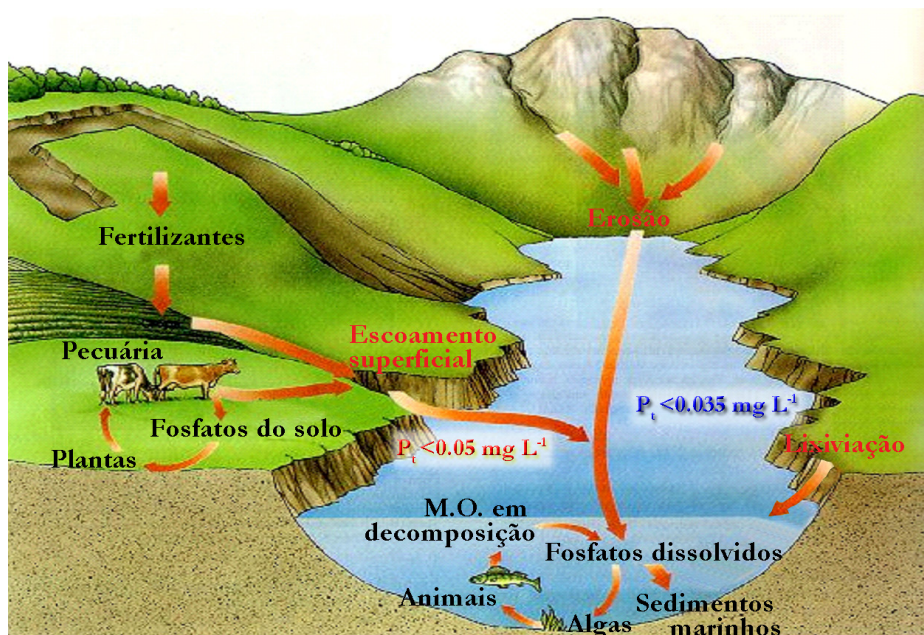


Figura 2.4 c) - Ciclo do Fósforo a nível da bacia hidrográfica.

(Adaptado de <http://mac122.icu.ac.jp/gen-ed/ecosystem-jpgs/phosphorus-cycle.jpg>, 25-01-2010)

A Figura 2.4 c) ilustra o ciclo do P a nível da bacia hidrográfica. Observa-se que sob o ponto de vista da conservação da qualidade das águas superficiais as entradas de P no sistema solo-planta e a gestão do solo a nível dos sistemas agrários e do pastoreio devem merecer uma atenção muito especial. Estes são os principais factores que afectam a transferência de P do solo para as águas de drenagem, de escoamento superficial ou através da erosão do solo para as águas superficiais. O clima e a localização topográfica são outros factores determinantes na perda de P para as águas superficiais.

Como se pode observar na Figura 2.5 a variabilidade espacial do P no solo ao nível de uma exploração agrícola pode ser elevada, e reflete fundamentalmente os sistemas agrários em uso nas diversas parcelas. Deste modo, nesta exploração as áreas ocupadas com sistemas mais extensivos e portanto com menor uso dos factores de produção como os adubos têm teores em P_2O_5 inferiores a 100 (classes de fertilidade média e baixa). No entanto nas parcelas com maior intensificação agrícola o valor situa-se entre os 200 e os 300 $mg P_2O_5 kg^{-1}$, reflectindo uma maior utilização de fertilizantes, em particular dos

fosfatados. As áreas com valores mais elevados de P (P_2O_5 : 300-563) correspondem no entanto, às parcelas com utilização de animais em pastoreio. A entrada de P nestas parcelas é quase exclusivamente devida às rações e aos dejectos dos animais. Esta figura ilustra claramente a influência que as práticas agrícolas e de manejo ocasionam na acumulação de P biodisponível no solo.

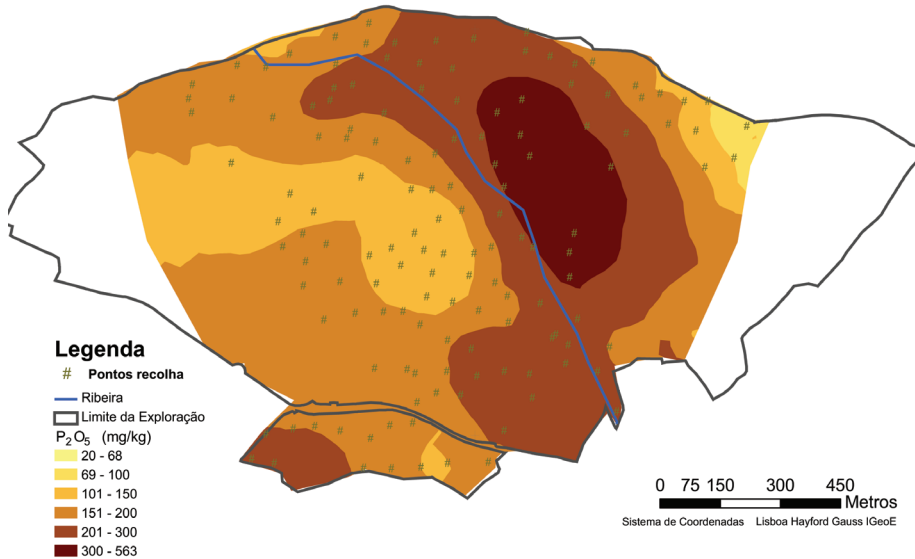


Figura 2.5 - Distribuição espacial do teor em fósforo do solo numa exploração agro-pequária situada na Beira Interior (Batista, 2009).

Os processos pedogenéticos que o solo sofre ao longo da sua formação podem ocasionar uma translocação do P dentro do perfil e também a nível da paisagem, aspectos evidenciados numa escala de tempo pedológica. Os perfis de solo podem conter horizontes eluviais e iluviais no que respeita ao fósforo. Smeck e Runge (1971) observaram em solos do EUA horizontes eluviais com perdas de P até 40 mg cm^{-3} , e horizontes iluviais com ganhos de P até 80 mg P cm^{-3} . Observaram também, um transporte lateral de P a nível da paisagem (unidade de amostragem 1.1 ha) apresentando alguns pédones ganhos até 493 g P m^{-2} , enquanto outros apresentavam perdas de cerca de 151 g P m^{-2} . O movimento do P a nível da paisagem segue a direcção do fluxo de água superficial e sub-superficial. Por isso, pédones em posição topográfica elevada tendem a perder P através do gradiente hidrológico, enquanto que pédones em posição topográfica de menor cota tendem a acumular/reter o P transportado por esse gradiente hidrológico. Num estudo efectuado por Monteiro (2004) em vários pédones da região

do Alentejo, pertencentes a Luvisolos, Solonetz e Cambisolos, observou-se nalguns pédonos um aumento de P ao longo do perfil, com um incremento na camada C até 15 mg P kg^{-1} e, nalgumas toposequências um aumento em P nas camadas A ou C nas zonas de baixa com incrementos até 12 mg P kg^{-1} . O transporte/acumulação de P a nível do perfil e da paisagem não é evidente em todos os pédonos estudados, fundamentalmente porque o seu teor em P reflecte, para além dos processos pedogenéticos em causa, as características do material originário e o uso agrícola do solo.

Métodos de Análise das diversas formas de P no solo

Existem metodologias analíticas que permitem não só quantificar as diversas formas de P no solo (P total, inorgânico e orgânico) como também, permitem quantificar o fósforo associado a determinadas superfícies ou espécies químicas. No primeiro caso, essas metodologias dizem respeito a digestão ácida (P-Total), extracção ácida com H_2SO_4 0.5 M (P-inorgânico) e extracção ácida após incineração (P-orgânico,) (Olsen e Sommers, 1982). No segundo caso, dizem respeito à utilização de soluções extractantes que removem selectivamente o P associado a determinadas superfícies. Assim uma solução extractiva de oxalato ácido de amónio (Schwertmann, 1964) extrai o P associado às superfícies dos óxidos/hidróxidos de Fe e de Al de baixa cristalinidade, enquanto que uma solução extractiva de ditionito de sódio extrai P ocluído em óxidos/hidróxidos de Fe cristalinos e pouco cristalinos (Mehra e Jackson, 1960). Também é possível efectuar o fraccionamento sequencial do P, através da utilização sucessiva de diversas soluções extractivas que vão quantificando sequencialmente o P associado a determinadas superfícies da fase sólida. Existem várias metodologias em uso para efectuar este fraccionamento sequencial. Uma delas diz respeito ao método proposto por Ruiz et al (1997). Nesta extracção usa-se (i) NaOH 0.1 M + NaCl 1 M (P_{NaOH}) para extrair o P não ocluído associado a compostos de Fe e Al e a complexos organo-metálicos, (ii) citrato de sódio 0.267 M + bicarbonato de sódio 0.111 M (P_{cb}) para extrair o P readsorvido na operação anterior e o P lábil em fosfatos de cálcio pedogénicos mais solúveis, (iii) citrato de sódio 0.2 M + ácido cítrico 0.2 M a pH 6.0 (P_{ca}) para extrair o P associado ao carbonato de cálcio pedogénico, (iv) citrato de sódio 0.2 M + ácido ascórbico a pH 6.0 (P_{ca}) para extrair o P ocluído em óxidos de Fe pouco cristalinos (v) citrato de sódio 0.267 M + bicarbonato de sódio 0.111 M + ditionito de sódio (P_{d}) para extrair o P ocluído nos óxidos de Fe cristalinos, (vi) ácido acético 1 M + acetato de

sódio a pH 4.0 (P_{aa}) para extrair fosfatos de cálcio, que apresentam baixa solubilidade e, finalmente (vii) HCl 1 M (PHCl) para extrair os fosfatos de cálcio que apresentam baixa solubilidade (normalmente apatite litogénica).

Resultados das propriedades básicas e formas de P em solos de Portugal

Apresentam-se de seguida os resultados relativamente ao teor das diversas formas de P no solo, obtidos numa amostra de 32 unidades pedológicas, representativas dos solos agrícolas de Portugal e pertencentes aos seguintes grupos de referência segundo a classificação WRB (FAO, 2006): Fluvisolos (3), Regosolos (3), Litosolos (1), Vertisolos (3), Luvisolos (8) e Cambisolos (14) (Estes solos apresentavam propriedades físico-químicas muito distintas (Tabelas 2.3 a 2.8). Verificou-se que o conteúdo em P total era muito variável, entre os 91 e 1430 mg kg⁻¹, mas no geral inferior a 1 000 mg kg⁻¹. Em termos gerais é referido que o valor médio do P total no solo é de 600 mg kg⁻¹. De uma forma geral os solos que apresentavam maior conteúdo em P total e P inorgânico eram os solos que receberam maiores quantidades de fertilizantes fosfatados. A relação $[(P_i + P_o)/P]$ dá uma ideia da proporção do fósforo residual, isto é, da fracção do P total mais resistente à alteração e menos biodisponível a curto e médio prazo. Nestes solos esta relação varia entre 0.49 e 1.0, valores menores indicam que existe proporcionalmente uma maior fracção de P residual e portanto uma menor biodisponibilidade das formas de P presentes nesses solos. O teor em P_o variou entre 5 e 348 mg kg⁻¹, que corresponde a uma percentagem entre os 6 e 55 % do P total. Alguns solos apresentam uma proporção considerável de $P_o \approx 40$ %. Em termos médios os solos apresentam 47 % do P total na fracção inorgânica, 30 % na orgânica e 23 % é P residual. Isto significa, que metade do P total desta amostra de solos está em formas inorgânicas de distinta disponibilidade e a outra metade reparte-se quase por igual entre P residual de muito baixa disponibilidade (a muito longo prazo) e P orgânico com uma biodisponibilidade controlada pela taxa de mineralização do solo. Nos solos sobrefertilizados a distribuição entre formas inorgânicas e orgânicas relativamente ao P total é de 60 % em P_i e 27 % em P_o , enquanto que nos solos pobres em P (valores de P Olsen < 4 mg kg⁻¹) a proporção é de 18 % em P_i para 40% em P_o . Este aspecto parece destacar a partição entre formas inorgânicas e orgânicas do P em solos de distinta fertilidade bem como, o papel que o P orgânico pode ter no fornecimento de P às cultu-

ras instalados em solos pobres em P. Para além deste aspecto, estes dados indicam também que a adubação fosfatada ocasionou um aumento do P total do solo causado principalmente pelo enriquecimento em P inorgânico e, um enriquecimento em P das fracções mais lábeis, principalmente P_{cb} e P_{cc} . As quantidades de P extraídas nas diferentes etapas do fraccionamento (Ruiz et al., 1997) revelam que estes solos são naturalmente pobres em P litogénico (herdado do material originário), apresentam um valor médio de 8 % para a fracção P_{HCl} (que quantifica o P presente em apatite litogénica, como se pode observar na Fig. 2.6).

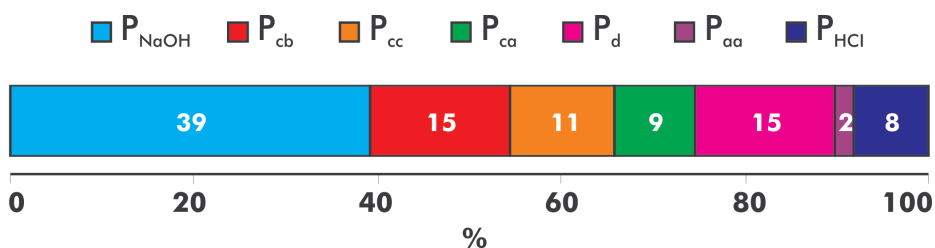


Figura 2.6 - Fósforo (%) nas distintas fracções quantificadas através da extracção sequencial.

Verifica-se que 65 % do P está nas três primeiras fracções: P_{NaOH} , P_{cb} e P_{cc} . Estas fracções correspondem em termos gerais a formas de P mais lábeis, associadas a formas não cristalinas de Fe e Al, fosfatos de Fe e Al, complexos organo-metálicos e fosfatos de cálcio mais solúveis. O P ocluído nos óxidos de Fe de baixa cristalinidade (estimado pelo P_{ca}) representa 9 %, e o ocluído nos óxidos de Fe cristalinos (P_d) 15 % do P total extraído. No entanto a razão molar P_{ca}/Fe_{ca} tem um valor médio de 5.2×10^{-2} enquanto que P_d/Fe_d apresenta um valor médio de 1.9×10^{-2} . Quer dizer que, apesar de em valor absoluto o P_d seja superior ao P_{ca} , os óxidos pouco cristalinos apresentam maior proporção de P ocluído. Verifica-se também, que os solos com maior valor de P biodisponível avaliado pelo método de Olsen, são também os solos que apresentam maior coeficiente molar P_{ca}/Fe_{ca} o que sugere que uma fracção do P do adubo foi ocluída nos óxidos de Fe de baixa cristalinidade em processos de sorção lenta. Por outro lado, o P ocluído nos óxidos cristalinos não apresenta uma relação consistente com o nível de aplicação da adubação fosfatada. De facto a razão molar P_d/Fe_d parece estar mais relacionada com a pedogénese. É referido noutros trabalhos que esta razão molar está relacionada, com a proporção hematite/goetite da fracção argila. A goetite parece possuir uma maior capacidade de adsorção de P que a hematite por causa da sua maior superfície específica (Fig 2.7), enquanto que a hematite parece possuir uma maior capacidade de ocluir P.

A escassa quantidade de P extraída na fracção P_{aa} , que quantifica os

fosfatos de cálcio pedogénicos de menor solubilidade, pode indicar que a maior parte dos fosfatos cálcicos de maior solubilidade já foram retirados nas fracções anteriores e que o P da adubação se acumulou em fosfatos mais solúveis. O efeito da fertilização fosfatada sobre o conteúdo e formas de P no solo é evidente e corresponde a (i) um aumento do valor do P total do solo, causado principalmente pelo enriquecimento em P inorgânico, e (ii) enriquecimento em P das fracções lábeis, principalmente P_{cb} e P_{cc} .

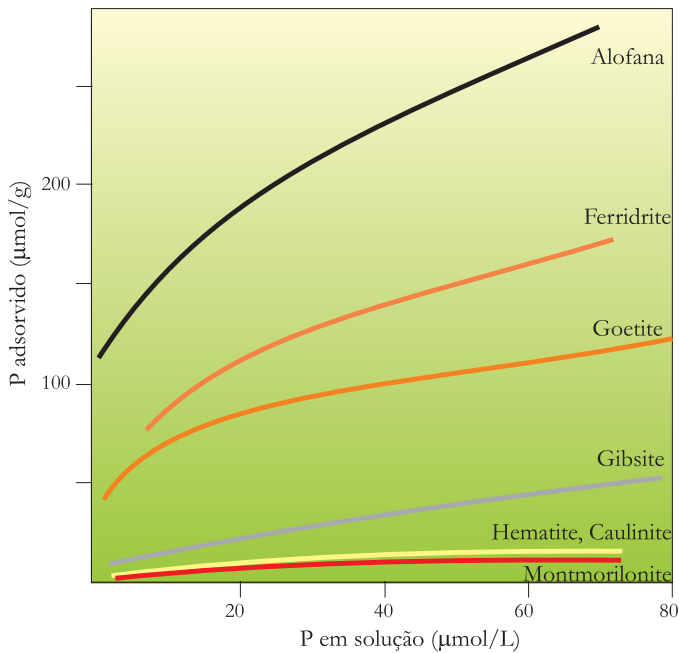


Figura 2.7 - Sorção de P em vários minerais (Sollins, 1991).

O P extraído e quantificado pelo método de Olsen (P-Olsen) e pelo método de Egnér et al. (P-Al) parece ser o P lábil ambos provenientes das mesmas fracções (P_{NaOH} e P_{cb}) mas com quantidades extraídas distintas, como evidenciam as Equações 2.1 e 2.2.

$$P\text{-Olsen (mg kg}^{-1}\text{)} = 8.1 + 0.09P_{NaOH} + 0.18P_{cb}$$

$$R^2_{aj} = 0.852, (p < 0.001) \quad n = 32 \quad [2.1]$$

$$P\text{-Al (mg kg}^{-1}\text{)} = 13.7 + 0.43P_{NaOH} + 0.68P_{cb}$$

$$R^2_{aj} = 0.908, (p < 0.001) \quad [2.2]$$

Tabela 2.3- Propriedades químicas dos solos.

Solo	C _o g kg ⁻¹	pH(H ₂ O)	pH(KCl)	CE _{1:5} ^c dS m ⁻¹	Carbonatos ^d g kg ⁻¹	Calcário activo ^d
CH-201	10.6 (1.7) ^a	7.9 (0.07)	6.7 (0.07)	0.13 (0.001)	61 (3)	–
CH-202	6.6 (0.9)	8.0 (0.07)	6.6 (0.07)	0.10 (0.001)	26 (1)	–
CH-203	6.5 (1.1)	6.7 (0.14)	5.4 (0.14)	0.05 (0.000)	–	–
CH-204	12.3 (1.3)	5.4 (0.28)	4.7 (0.14)	0.08 (0.001)	–	–
CH-205	7.0 (1.1)	6.3 (0.07)	5.6 (0.07)	0.06 (0.003)	–	–
CH-206	6.0 (0.1)	6.4 (0.14)	5.4 (0.07)	0.06 (0.003)	–	–
CH-207	7.4 (0.0)	5.0 (0.00)	4.0 (0.07)	0.04 (0.001)	–	–
CH-208	9.0 (1.5)	6.0 (0.00)	5.1 (0.07)	0.05 (0.001)	–	–
CH-209	5.1 (1.2)	5.0 (0.00)	4.2 (0.00)	0.05 (0.004)	–	–
CH-210	20.7 (1.7)	7.1 (0.21)	6.4 (0.14)	0.13 (0.003)	–	–
CH-211	7.9 (1.4)	8.0 (0.07)	7.0 (0.00)	0.13 (0.001)	165 (4)	53 (3)
CH-212	11.7 (1.6)	6.3 (0.00)	5.3 (0.07)	0.07 (0.001)	–	–
CH-213	6.9 (1.6)	5.2 (0.00)	4.4 (0.00)	0.11 (0.004)	–	–
CH-214	9.3 (1.8)	5.8 (0.07)	4.8 (0.07)	0.03 (0.000)	–	–
CH-215	6.0 (0.7)	5.2 (0.00)	4.0 (0.07)	0.02 (0.001)	–	–
CH-216	6.4 (1.6)	5.0 (0.07)	3.8 (0.00)	0.02 (0.001)	–	–
CH-217	9.3 (1.7)	5.9 (0.00)	4.3 (0.00)	0.02 (0.001)	–	–
CH-218	7.3 (0.3)	4.9 (0.00)	3.7 (0.07)	0.02 (0.001)	–	–
CH-219	5.3 (0.2)	5.3 (0.00)	4.0 (0.00)	0.02 (0.000)	–	–
CH-220	1.7 (0.0)	5.6 (0.00)	4.2 (0.07)	0.01 (0.000)	–	–
CH-221	21.1 (1.9)	5.7 (0.00)	5.1 (0.00)	0.04 (0.001)	–	–
CH-222	10.4 (0.9)	5.9 (0.00)	4.8 (0.00)	0.02 (0.001)	–	–
CH-223	12.7 (2.1)	5.6 (0.00)	4.6 (0.00)	0.06 (0.003)	–	–
CH-224	2.2 (0.3)	6.3 (0.00)	5.5 (0.07)	0.01 (0.001)	–	–
CH-225	30.5 (4.8)	5.7 (0.07)	5.1 (0.07)	0.07 (0.002)	–	–
CH-226	16.6 (2.6)	6.0 (0.07)	5.4 (0.00)	0.05 (0.000)	–	–
CH-227	15.5 (1.6)	6.8 (0.07)	6.2 (0.10)	0.08 (0.001)	–	–
CH-228	19.7 (1.7)	6.5 (0.21)	5.8 (0.14)	0.07 (0.001)	–	–
CH-229	12.1 (0.1)	5.6 (0.00)	5.3 (0.00)	0.04 (0.003)	–	–
CH-230	16.7 (1.8)	5.6 (0.00)	5.3 (0.00)	0.16 (0.005)	–	–
CH-231	4.7 (0.5)	5.3 (0.14)	3.7 (0.14)	0.01 (0.001)	–	–
CH-232	4.5 (1.1)	5.4 (0.07)	3.4 (0.14)	0.01 (0.001)	–	–
Media	10.3	5.9	5.0	0.06	–	–
s	6.2	0.83	0.93	0.04	–	–
CV ^b (%)	60	14	19	72	–	–

^a Média n = 2 (± desvio padrão, s); ^b Coeficiente de variação; ^c Condutividade eléctrica medida no extracto 1:5 (p/v); ^d Expresso em carbonato de cálcio equivalente.

Tabela 2.4 - Propriedades de troca catiónica dos solos.

Solo	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	CIC	CICE ^c	PSB %
	cmol _e kg ⁻¹							
CH-201	Sat.	4.95 (1.35)	0.55 (0.06)	0.64 (0.01)	<0.01	47.2 (0.64)	47.2	100
CH-202	Sat.	6.1 (0.71)	0.55 (0.01)	1.23 (0.10)	“	74.3 (1.06)	74.3	100
CH-203	19.2(0.00) ^a	10.35 (1.91)	0.23 (0.01)	1.22 (0.03)	“	32.1 (0.14)	31.0	97
CH-204	4.3 (0.81)	1.60 (0.28)	0.48 (0.21)	0.35 (0.05)	0.07 (0.003)	12.9 (0.10)	6.7	52
CH-205	3.9 (0.53)	0.92 (0.31)	0.80 (0.52)	0.31 (0.08)	<0.01	7.5 (0.09)	5.9	78
CH-206	5.4 (0.11)	2.20 (0.57)	0.22 (0.08)	0.29 (0.04)	“	9.1 (0.09)	8.1	89
CH-207	2.0 (0.49)	1.35 (0.07)	0.16 (0.01)	0.55 (0.10)	0.34 (0.057)	6.2 (1.20)	4.4	65
CH-208	11.4 (0.07)	3.10 (0.42)	0.42 (0.25)	0.35 (0.21)	<0.01	24.7 (0.07)	15.3	62
CH-209	2.1 (0.39)	1.30 (0.14)	0.24 (0.02)	0.57 (0.02)	0.11 (0.000)	5.6 (0.85)	4.3	74
CH-210	17.8 (1.41)	1.15 (0.21)	1.75 (0.92)	0.30 (0.14)	<0.01	21.6 (0.05)	21.0	97
CH-211	Sat.	1.60 (0.28)	0.46 (0.12)	0.52 (0.13)	“	22.8 (0.10)	22.8	100
CH-212	7.4 (0.07)	4.60 (0.28)	0.85 (0.35)	0.58 (0.25)	“	20.3 (0.06)	13.4	66
CH-213	2.9 (0.04)	1.65 (0.21)	0.27 (0.13)	0.25 (0.16)	0.06 (0.049)	11.8 (0.07)	5.1	43
CH-214	3.8 (0.14)	0.55 (0.12)	0.83 (0.40)	0.41 (0.30)	<0.01	12.0 (0.11)	5.6	47
CH-215	1.7 (0.17)	0.24 (0.03)	0.33 (0.17)	0.21 (0.16)	0.6 (0.007)	8.3 (0.15)	3.0	29
CH-216	1.1 (0.07)	0.24 (0.01)	0.22 (0.11)	0.19 (0.12)	1.6 (0.028)	8.4 (0.09)	3.4	21
CH-217	8.1 (0.60)	1.65 (0.07)	0.28 (0.15)	0.30 (0.28)	<0.01	14.0 (0.17)	10.3	73
CH-218	1.3 (0.11)	0.57 (0.47)	0.35 (0.24)	0.20 (0.14)	0.66 (0.014)	6.1 (0.09)	3.0	39
CH-219	1.8 (0.07)	0.69 (0.08)	0.55 (0.27)	0.34 (0.19)	0.44 (0.057)	6.6 (0.07)	3.8	51
CH-220	1.9 (0.04)	0.80 (0.28)	0.10 (0.00)	0.29 (0.21)	0.54 (0.509)	6.5 (0.07)	3.6	47
CH-221	4.9 (0.35)	0.92 (0.00)	0.96 (0.54)	0.40 (0.28)	<0.01	14.8 (0.10)	7.2	49
CH-222	4.5 (0.18)	0.60 (0.13)	0.69 (0.35)	0.25 (0.21)	“	11.6 (0.12)	6.0	52
CH-223	2.9 (0.28)	0.56 (0.08)	1.20 (0.35)	0.26 (0.23)	“	8.4 (0.07)	4.9	59
CH-224	0.4 (0.11)	0.13 (0.04)	0.04 (0.02)	0.20 (0.13)	“	0.8 (0.04)	0.7	88
CH-225	8.0 (0.04)	1.02 (0.54)	0.37 (0.02)	0.56 (0.08)	0.06 (0.014)	24.4 (0.35)	10.0	41
CH-226	4.2 (0.00)	1.41 (0.08)	0.38 (0.02)	0.58 (0.11)	0.07 (0.001)	21.4 (0.57)	6.6	31
CH-227	9.1 (0.53)	1.80 (0.42)	0.47 (0.04)	0.79 (0.04)	<0.01	14.0 (0.14)	12.1	86
CH-228	9.0 (0.78)	1.10 (0.42)	0.48 (0.23)	0.55 (0.29)	“	21.5 (0.28)	11.1	52
CH-229	2.7 (0.07)	0.17 (0.01)	0.08 (0.01)	0.30 (0.11)	“	7.6 (0.17)	3.3	43
CH-230	10.4 (0.24)	2.45 (0.64)	0.60 (0.10)	0.78 (0.08)	“	23.7 (0.21)	14.2	60
CH-231	2.5 (0.32)	1.20 (0.42)	0.16 (0.01)	0.55 (0.03)	1.89 (0.134)	10.0 (0.07)	6.3	44
CH-232	2.0 (0.35)	2.10 (1.13)	0.23 (0.00)	0.81 (0.01)	1.56 (0.035)	19.2 (0.28)	6.7	27
Media	8.9	1.84	0.48	0.47	0.26	16.7	11.9	61
s	13.1	2.05	0.35	0.26	0.50	13.9	23	
CV ^b (%)	147	111	74	56	194	83	122	38

^a Média n = 2 (± desvio padrão, s); ^b Coeficiente de variação; ^c Capacidade de troca efectiva, é igual à soma dos cationes de troca.

Tabela 2.5 - Fósforo extraído por oxalato e ferro e alumínio extraídos por oxalato e pirofosfato.

Solo	P _{ox} mg kg ⁻¹	Fe _{ox} g kg ⁻¹	Al _{ox}	Fe _p mg kg ⁻¹	Al _p
CH-201	170 (4) ^a	0.59 (0.00)	1336 (75)	85 (5)	53 (0)
CH-202	189 (20)	1.88 (0.04)	2144 (33)	154 (25)	84 (40)
CH-203	186 (3)	1.81 (0.01)	847 (37)	599 (69)	159 (76)
CH-204	27 (2)	0.95 (0.00)	569 (23)	547 (87)	435 (37)
CH-205	196 (4)	0.80 (0.01)	203 (3)	470 (25)	128 (36)
CH-206	71 (2)	0.81 (0.00)	203 (10)	289 (31)	102 (0)
CH-207	49 (3)	0.62 (0.02)	255 (16)	521 (60)	127 (34)
CH-208	195 (8)	2.56 (0.75)	606 (53)	897 (24)	234 (33)
CH-209	78 (2)	0.17 (0.02)	128 (10)	223 (9)	151 (0)
CH-210	769 (33)	2.10 (0.02)	424 (47)	878 (99)	52 (0)
CH-211	129 (13)	1.04 (0.04)	334 (71)	76 (4)	52 (1)
CH-212	94 (1)	1.06 (0.03)	159 (50)	1176 (52)	489 (103)
CH-213	46 (4)	0.96 (0.07)	355 (24)	497 (63)	229 (38)
CH-214	502 (12)	2.50 (0.04)	567 (33)	1324 (56)	259 (74)
CH-215	77 (1)	1.11 (0.02)	667 (46)	644 (2)	433 (35)
CH-216	15 (0)	0.49 (0.02)	593 (37)	312 (1)	430 (34)
CH-217	81 (2)	1.57 (0.04)	311 (48)	626 (62)	155 (73)
CH-218	44 (0)	0.87 (0.05)	260 (14)	813 (126)	254 (69)
CH-219	133 (2)	1.06 (0.05)	244 (50)	885 (30)	256 (1)
CH-220	45 (1)	0.95 (0.04)	249 (10)	602 (1)	256 (2)
CH-221	172 (6)	0.84 (0.01)	557 (18)	513 (34)	414 (72)
CH-222	184 (6)	0.82 (0.05)	626 (17)	518 (30)	432 (38)
CH-223	145 (7)	0.62 (0.02)	262 (4)	599 (64)	307 (68)
CH-224	38 (2)	0.07 (0.02)	66 (3)	40 (9)	ndc
CH-225	1100 (29)	2.72 (0.11)	3849 (114)	2463 (149)	3401 (27)
CH-226	331 (56)	2.61 (0.05)	7624 (222)	2166 (143)	3539 (109)
CH-227	363 (7)	2.52 (0.01)	1289 (11)	1947 (160)	842 (41)
CH-228	186 (23)	4.35 (0.03)	2861 (40)	4023 (54)	2337 (33)
CH-229	119 (6)	0.50 (0.03)	475 (12)	383 (2)	407 (75)
CH-230	316 (4)	4.62 (0.08)	1866 (26)	2142 (25)	894 (3)
CH-231	39 (1)	0.55 (0.01)	519 (37)	250 (3)	358 (4)
CH-232	32 (1)	1.55 (0.07)	775 (20)	840 (14)	565 (5)
Media	191	1.43	976	859	557
s	225	1.08	1452	838	857
CV ^b (%)	117	76	149	98	154

^a Média n = 2 (± desvio padrão, s); ^b Coeficiente de variação; ^c nd – Não determinado.

Tabela 2.6 - Fósforo total, inorgânico, orgânico e residual dos solos.

Solo	P _t	P _i	P _o	P _r ^c
	mg kg ⁻¹			
CH-201	375(5) ^a	229(19)	97 (9)	50
CH-202	338(23)	190(16)	61 (15)	86
CH-203	940(38)	707(39)	71 (0)	163
CH-204	354(10)	54(1)	135 (4)	164
CH-205	415(5)	265(3)	105 (7)	46
CH-206	249(2)	143(3)	58 (8)	48
CH-207	177(1)	64(4)	66 (3)	47
CH-208	746(15)	299(1)	166 (26)	281
CH-209	147(2)	93(6)	29 (3)	25
CH-210	1430(25)	1110(81)	183 (101)	137
CH-211	452(4)	201(34)	127 (32)	124
CH-212	211(4)	115(2)	62 (8)	34
CH-213	355(27)	94(2)	79 (2)	181
CH-214	855(51)	562(2)	121 (19)	172
CH-215	333(10)	117(2)	100 (4)	115
CH-216	171(0)	26(0)	80 (0)	66
CH-217	223(4)	99(1)	70 (11)	55
CH-218	144(3)	49(2)	57 (8)	39
CH-219	299(5)	150(4)	57 (12)	92
CH-220	173(1)	55(2)	65 (1)	53
CH-221	583(13)	230(15)	247 (30)	106
CH-222	536(19)	262(11)	156 (30)	118
CH-223	400(1)	179(9)	151 (6)	70
CH-224	91(1)	86(17)	5 (3)	0
CH-225	1728(28)	1312(118)	332 (70)	84
CH-226	417(15)	202(9)	131 (19)	84
CH-227	753(0)	356(70)	325 (31)	72
CH-228	343(0)	108(0)	188 (18)	48
CH-229	230(6)	126(3)	118 (18)	0
CH-230	920(0)	385(74)	384 (17)	151
CH-231	405(35)	81(8)	162 (35)	162
CH-232	414(10)	84(0)	139 (20)	192
Media	475	251	129	96
s	364	289	87	62
CV ^b (%)	77	115	67	65

^a Média n = 2 (± desvio padrão, s); ^b Coeficiente de variação; ^c P_r = P_t - (P_i + P_o)

Tabela 2.7 - Índices de disponibilidade de fósforo.

Solo	P Olsen mg kg ⁻¹	P Egnér et al. ^c (P-Al)	Classe de fertilidade ^d
CH-201	11.4 (1) ^a	112 (0)	Muito alto
CH-202	10.6 (0)	74 (1)	Alto
CH-203	23.5 (1)	76 (0)	Alto
CH-204	6.0 (0)	7 (0)	Muito baixo
CH-205	44.7 (1)	108 (1)	Muito alto
CH-206	8.1 (0)	23 (0)	Médio
CH-207	18.9 (0)	27 (3)	Médio
CH-208	23.4 (1)	30 (1)	Médio
CH-209	40.7 (1)	64 (4)	Alto
CH-210	116.1 (15)	395 (7)	Muito alto
CH-211	10.5 (1)	85 (2)	Alto
CH-212	30.0 (2)	54 (0)	Alto
CH-213	7.7 (0)	6 (0)	Muito baixo
CH-214	76.3 (7)	123 (5)	Muito alto
CH-215	13.8 (0)	14 (0)	Baixo
CH-216	2.5 (0)	3 (0)	Muito baixo
CH-217	13.7 (1)	26 (1)	Médio
CH-218	15.7 (0)	28 (1)	Médio
CH-219	41.5 (2)	85 (4)	Alto
CH-220	6.2 (0.3)	9 (1)	Muito baixo
CH-221	35.4 (1)	84 (4)	Alto
CH-222	36.4 (1)	83 (2)	Alto
CH-223	45.8 (0)	106 (3)	Muito alto
CH-224	12.2 (4)	27 (1)	Médio
CH-225	114.3 (0)	542 (39)	Muito alto
CH-226	21.4 (2)	39 (1)	Médio
CH-227	65.0 (0)	260 (12)	Muito alto
CH-228	13.1 (0)	18 (2)	Baixo
CH-229	35.8 (0)	90 (4)	Muito alto
CH-230	33.0 (2)	54 (1)	Alto
CH-231	4.2 (0)	10 (2)	Muito baixo
CH-232	4.0 (0)	3 (0)	Muito baixo
Média	29.4	83	
s	28.3	0.49	
CV ^b (%)	96	126	

^a Média $n = 3$ (\pm desvio padrão, s); ^b Coeficiente de variação; ^c Método oficial em Portugal (Egnér et al., 1960). ^d Segundo Egnér et al.

Tabela 2.8 - Fracções de fósforo obtidas na extracção sequencial.

Solo	P _{NaOH}	P _{cb}	P _{cc}	P _{ca}	P _d mg kg ⁻¹	P _{za}	P _{HCl}	P _{oNaOH}	P _{ocb}
CH-201	2.3(0.4) ^a	55.5(3.9)	144.8(17.1)	20.7(0.4)	11.9(1.9)	8.2(0.4)	31.4(3.7)	10.4 (0.4)	5.9 (1.8)
CH-202	1.4(0.3)	50.5(0.1)	80.0(5.4)	42.8(4.3)	50.5(5.4)	7.5(1.2)	17.0(0.2)	4.4 (0.4)	3.3 (1.8)
CH-203	24.3(0.3)	83.1(1.8)	44.4(2.1)	67.2(4.2)	75.8(7.0)	46.7(2.5)	504.6(87.2)	8.4 (0.8)	8.2 (3.0)
CH-204	40.6(3.4)	6.6(0.7)	3.4(1.4)	20.7(1.9)	122.1(7.9)	7.6(0.6)	2.6(1.1)	34.0 (0.5)	3.4 (1.5)
CH-205	138.2(7.6)	59.1(2.7)	29.7(4.6)	34.4(3.4)	37.3(6.1)	8.3(1.3)	26.4(14.0)	13.6 (2.0)	4.7 (1.8)
CH-206	34.3(2.3)	19.2(1.2)	10.9(1.0)	26.4(1.3)	28.8(4.9)	7.0(0.3)	50.1(1.9)	11.0 (0.6)	5.0 (0.4)
CH-207	65.1(2.8)	5.3(0.8)	2.8(0.7)	10.2(0.1)	14.3(1.5)	1.1(0.2)	0.8(0.5)	27.9 (1.1)	1.2 (0.8)
CH-208	137.8(4.5)	68.2(7.5)	27.7(2.0)	107.1(6.7)	185.5(23.7)	18.2(1.1)	8.6(1.3)	13.5 (2.4)	8.3 (1.5)
CH-209	86.7(2.0)	6.9(0.5)	4.5(0.2)	5.0(1.2)	4.5(0.3)	0.6(0.02)	0.6(0.1)	11.8 (0.0)	1.3 (0.4)
CH-210	83.5(3.0)	549(27.7)	378(39.0)	130.4(8.8)	92.7(8.2)	15.0(0.3)	11.3(0.8)	23.6 (2.2)	42.3 (5.5)
CH-211	4.9(0.5)	66.2(3.2)	111.7(9.1)	31.9(5.9)	65.5(9.9)	7.2(0.6)	13.0(3.8)	6.3 (0.4)	5.9 (2.9)
CH-212	80.2(1.6)	21.7(2.0)	8.2(1.0)	6.5(0.3)	7.7(1.3)	2.7(0.9)	7.5(3.0)	17.6 (3.0)	3.5 (0.1)
CH-213	91.4(5.9)	5.1(0.8)	4.2(1.6)	26.6(3.9)	116.5(2.9)	7.6(0.5)	1.4(0.4)	21.2 (2.5)	1.6 (0.7)
CH-214	377(23.0)	80.0(8.4)	61.5(7.3)	44.7(5.8)	38.8(13.1)	6.0(0.8)	12.2(3.5)	56.4 (12.4)	12.0 (1.0)
CH-215	98.7(1.1)	5.4(0.7)	7.6(2.4)	22.8(2.0)	31.8(7.8)	3.9(1.1)	3.8(1.9)	26.8 (1.2)	3.5 (1.7)
CH-216	30.5(2.9)	1.7(0.1)	1.0(0.2)	8.3(1.7)	31.4(2.4)	2.4(0.2)	1.2(0.4)	30.2 (4.5)	1.2 (0.2)
CH-217	45.9(2.2)	23.9(0.3)	8.1(0.8)	26.6(1.8)	18.7(3.9)	3.4(0.2)	3.0(0.9)	12.8 (0.6)	5.5 (1.1)
CH-218	52.5(4.2)	3.8(0.4)	2.0(1.4)	4.5(1.2)	4.5(0.2)	0.6(0.04)	0.4(0.2)	24.7 (0.7)	0.6 (0.4)
CH-219	128.7(4.1)	9.1(0.6)	6.8(1.8)	8.7(1.9)	14.2(1.1)	2.0(0.6)	0.7(0.2)	28.1 (3.5)	4.4 (0.4)
CH-220	41.3(0.6)	4.3(0.4)	4.3(0.7)	13.2(2.4)	15.8(1.6)	1.5(0.5)	0.6(0.2)	10.5 (1.2)	4.4 (1.1)
CH-221	169.5(4.3)	42.9(2.7)	19.8(2.4)	33.7(1.6)	64.5(7.9)	7.3(0.6)	18.0(2.0)	54.2 (4.1)	11.7 (1.7)
CH-222	194.7(10)	32.7(1.0)	12.6(0.6)	31.2(1.9)	64.2(6.4)	6.6(0.1)	18.1(4.1)	32.8 (5.6)	11.4 (0.0)
CH-223	159.0(19)	19.2(1.5)	12.3(3.0)	14.9(1.9)	23.9(4.3)	2.4(0.4)	2.0(0.4)	49.0 (0.3)	10.3 (0.1)
CH-224	37.8(2.1)	5.5(0.5)	1.8(0.6)	1.9(0.6)	5.6(1.2)	2.4(0.6)	25.9(4.5)	4.0 (1.3)	0.4 (0.0)
CH-225	995(35.2)	137.9(5.9)	80.8(11.7)	31.7(1.2)	25.0(3.7)	4.0(0.5)	5.3(0.6)	141.6 (48.1)	14.4 (1.8)
CH-226	189.5(8.3)	15.0(1.7)	12.9(1.6)	11.8(2.4)	16.8(3.3)	2.6(0.05)	1.5(0.3)	45.9 (1.7)	2.3 (0.3)
CH-227	273.2(8.8)	110.7(4.3)	46.9(4.4)	27.6(1.7)	15.8(2.2)	3.1(0.6)	2.8(0.3)	64.2 (8.4)	28.6 (0.7)
CH-228	89.4(6.0)	31.9(2.2)	15.8(2.6)	12.7(2.5)	12.8(0.9)	2.4(0.2)	1.3(0.3)	37.3 (0.2)	7.5 (0.4)
CH-229	114.5(4.9)	21.3(2.9)	11.4(1.4)	5.5(1.7)	6.6(0.03)	0.7(0.09)	0.8(0.2)	36.0 (3.2)	7.8 (0.9)
CH-230	230.2(6.9)	64.8(2.5)	33.0(3.1)	60.6(4.4)	78.4(1.9)	16.5(1.0)	77.6(3.7)	66.2 (3.3)	14.5 (4.6)
CH-231	77.7(4.3)	3.4(0.5)	2.5(0.4)	22.9(1.7)	137.4(23.7)	6.8(0.9)	2.6(0.2)	22.8 (1.2)	2.6 (0.4)
CH-232	59.6(2.9)	1.8(0.5)	2.8(0.9)	33.3(3.5)	195.5(26.2)	11.8(0.05)	2.5(0.2)	36.4 (1.1)	2.3 (0.6)
Media	129.9	50.4	37.3	29.6	50.5	7.0	26.7	30.7	7.5
s	175.8	95.9	70.0	27.8	50.9	8.4	87.4	26.2	8.4
CV ^b (%)	135	190	188	94	101	120	327	85	112

^a Média n = 2 (± desvio padrão, s); ^b Coeficiente de variação.

Conclusões

As propriedades químicas básicas desta amostra de solos são típicas das observadas em solos agrícolas Portugueses. São solos na sua maioria ácidos (82%), de textura franco-arenosa, com baixo teor em C_o , baixa capacidade de troca catiónica e baixo teor em bases de troca. O Fe e o Al quantificado em diferentes extractos permite concluir que contém valores médios de Fe total, e que são as formas cristalinas de óxidos de ferro as que predominam nestes solos (média de 70%). Observa-se também que, apesar do baixo conteúdo em C_o , o Fe e Al em complexos organo-metálicos correspondem a metade das formas consideradas não cristalinas.

O P nestes solos está fundamentalmente associado às superfícies de carga variável, como os óxido-hidróxidos de ferro e alumínio e os seus complexos com a matéria orgânica, e em fosfatos de ferro, alumínio e cálcio de maior solubilidade. Estas parecem ser também as principais formas de P extraídas pelo bicarbonato do método de Olsen e pelo lactato de amónio do método de Egnér et al.. O conteúdo em P litogénico destes solos é baixo, pelo que o P dos adubos fosfatados e o P_o de origem antropogénica parecem constituir a principal fonte de P para a nutrição das plantas. A adubação fosfatada aumentou o conteúdo em P total do solo, principalmente o P inorgânico, e conduziu logicamente a um aumento de P nas fracções mais lábeis.

3-Dinâmica do P no solo

A disponibilidade do P no solo, tanto do ponto de vista da nutrição vegetal como das perdas de P em solução, está controlada fundamentalmente pelo equilíbrio que se estabelece entre a concentração de fosfato na fase sólida do solo (Q, factor quantidade) e a sua concentração na solução do solo (I, factor intensidade). A relação Q/I (factor capacidade) conduz a um equilíbrio dinâmico entre o P presente na fase sólida e na fase líquida do solo. À medida que o P é removido da solução do solo como por exemplo, através da absorção pelas plantas, o factor capacidade é o responsável pela manutenção de uma concentração adequada de P em solução através da desorção. Pelo contrário, sempre que a concentração do P na solução do solo aumenta, devido por exemplo à adubação, estabelece-se um novo equilíbrio, aumentando a quantidade de P associado à fase sólida através do processo de sorção. As características das superfícies adsorventes da fase sólida (quantidade e tipo) assim como o valor de pH e a concentração de outros iões em solução, são os factores mais relevantes nos processos de sorção/desorção de fosfato.

3.1 - Sorção

Os mecanismos de retenção de ortofosfato pela fase sólida do solo dizem respeito a reacções de adsorção/precipitação que incluem (i) adsorção

não específica (ou de esfera externa) que é devida maioritariamente a interacções electrostáticas, (ii) adsorção aniónica específica por troca de ligando ou de esfera interna, com formação de complexos de superfície mono-ou bidentados, Fig. 3.1 e 3.4), (iii) precipitação sobre a superfície adsorvente e (iv) precipitação na solução do solo em forma de fosfatos pouco cristalinos de Fe, Al, Ca, e outros elementos, Fig. 3.2. Esta retenção pode ocorrer em diversas superfícies minerais pertencentes a óxidos e hidróxidos de Fe e Al, bordos dos minerais de argila, camada (octaédrica) de Al, polímeros hidroxialumínicos, calcite e outras. A adsorção não específica ocorre fundamentalmente nos grupos reactivos de superfície $-\text{MeOH}_2$ enquanto que a adsorção específica costuma ocorrer em grupos $-\text{MeOH}$, (Me: ião metálico por ex. Fe) por troca de ligando, com formação de complexos mono ou bidentados (ligação a um ou a dois grupos OH que, por sua vez, podem estar mono- ou dicoordenados com o ião metálico, formando complexos mono- ou binucleares). As actuais técnicas de ressonância magnética e nuclear permitem observar por exemplo que a sorção de fosfato sugerida pelos espectros da boemite ($\gamma - \text{AlOOH}$) e de $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ocorria através de (i) precipitação do ortofosfato residual, (ii) adsorção de fosfato na superfície formando complexos de esfera interna e (iii) precipitação, na superfície, de fosfatos de Al. Também foi demonstrada a formação de um complexo de superfície binuclear entre o fosfato e a goetite ($\alpha - \text{FeOOH}$) enquanto que com a ferridrite ($\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$) ou com o hidróxido de Al ($\text{Al}(\text{OH})_3$) o fosfato parece formar um complexo mononuclear. Também os complexos húmicos com átomos de Fe e de Al possuem capacidade para reter o fosfato através de reacções de adsorção por troca de ligando entre os iões fosfatos e os grupos hidroxilo.

A capacidade de adsorção de aniões dos solos varia entre 1-5 % da capacidade de troca catiónica. De notar que a adsorção de fosfato caracteriza-se pela selectividade das superfícies adsorventes para este anião (adsorção aniónica específica), e é também influenciada pelo factores que condicionam o desenvolvimento das cargas eléctricas positivas: o pH (efeito do protão como determinante do potencial eléctrico das superfícies adsorventes) e a concentração do electrólito (a maior concentração menor valor absoluto do potencial eléctrico). Elevados valores de pH, baixa superfície específica dos minerais de argila e baixa concentração de fosfato na solução do solo, conduzem a uma pequena adsorção.

Deste modo, a capacidade máxima de sorção de fosfato está relacionada em termos gerais com a superfície específica do solo. De facto, a capacidade de sorção dos óxidos de Fe depende essencialmente da sua superfície espe-

cífica que se situa entre 1.5 e 3.5 $\mu\text{mol P m}^{-2}$. A goetite parece possuir uma maior capacidade de sorção de P (210 $\mu\text{mol g}^{-1}$) que a hematite de similar superfície específica (170 $\mu\text{mol g}^{-1}$ a pH 3.5). Nos minerais de argila cristalinos (silicatos), a sorção está relacionada com a proporção da superfície específica correspondente aos grupos reactivos Fe/Al-OH nas faces e nos bordos dos minerais. Assim, a caulinite normalmente adsorve mais fósforo por unidade de superfície que os minerais 2:1.

A retenção de fósforo nos carbonatos pode ocorrer através de adsorção específica ou de precipitação superficial de fosfatos de cálcio e apresenta valores de $\sim 0.15 \mu\text{mol P m}^{-2}$. No entanto nos solos calcários, e à semelhança do que acontece em solos não calcários, a sorção parece estar maioritariamente relacionada com os óxidos de Fe desde que o seu teor não seja muito baixo.

O processo de adsorção costuma acontecer quando a concentração de P na solução do solo é baixa ($< 10 - 100 \mu\text{M}$), enquanto que a precipitação de fosfatos de distinta solubilidade ocorre no intervalo de concentração milimolar a molar, como é frequente acontecer próximo dos grânulos de fertilizante. A retenção de P no solo deve ser entendida como um “continuum” entre reacções superficiais de adsorção e de precipitação. Na verdade é a concentração de P na solução do solo a que controla a quantidade de P sorvido, enquanto que é o produto de solubilidade do composto menos solúvel da fase sólida o que controla a dissolução das espécies precipitadas e a concentração final de fósforo em solução.

Admite-se que haja uma transição gradual entre formas de fósforo adsorvidas e precipitadas. O progressivo enriquecimento da solução do solo com fósforo e a conseguinte saturação da superfície dos óxidos com complexos binucleares pode conduzir à formação de partículas discretas de fósforo de Fe sobre a superfície dos óxidos. Apenas em ambientes com uma muito elevada concentração de fósforo, como acontece próximo dos grânulos de fertilizantes, ocorre a precipitação de fósforo directamente na solução do solo. Em solos ácidos predominarão, entre outros, os fosfatos de Fe e de Al formados por dissolução das respectivas fases sólidas (como por exemplo fosfatos do tipo da strengite $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ou da variscite $[\text{AlPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$) e, em solos calcários os fosfatos de cálcio. A disponibilidade das formas precipitadas é controlada, logicamente, pelo seu produto de solubilidade e pH. No entanto, alguns estudos indicam que quando o P é adicionado ao solo, dá-se uma repartição entre formas adsorvidas e precipitadas, que é fortemente influenciada pelo conteúdo em óxidos de Fe da fase sólida. Observou-se que em solos calcários a adsorção de fósforo em

óxidos de Fe ocasiona uma diminuição das formas precipitadas, devido em princípio a uma menor concentração de P na solução do solo. Também em solos ricos em matéria orgânica ocorre principalmente a precipitação do P adicionado quando domina o Fe e o Al em forma de complexos organometálicos, enquanto que quando as formas minerais de Fe e Al são as que dominam ocorre fundamentalmente a adsorção de fosfato.

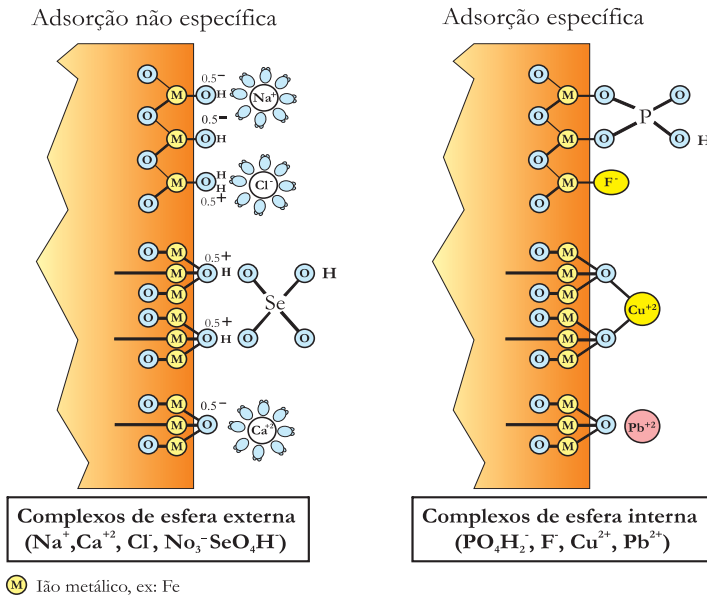


Figura 3. 1 a) - Representação esquemática da sorção de fosfato.

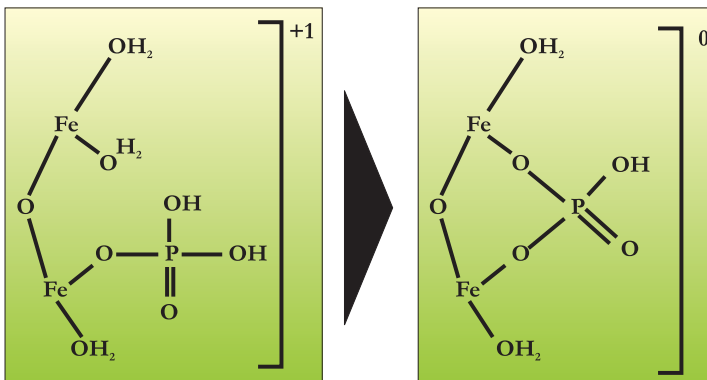


Figura 3. 1 b) - Sorção de fosfato na superfície de um hidróxido de ferro com a formação de um complexo binuclear.

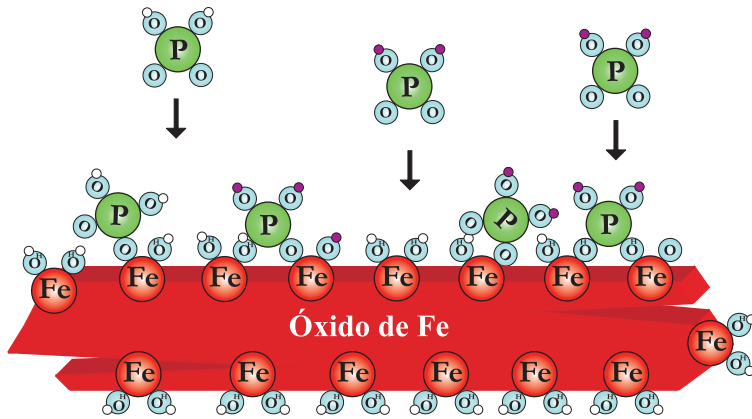


Figura 3.1 c) - Adsorção específica de fosfato na superfície de um óxido de ferro.

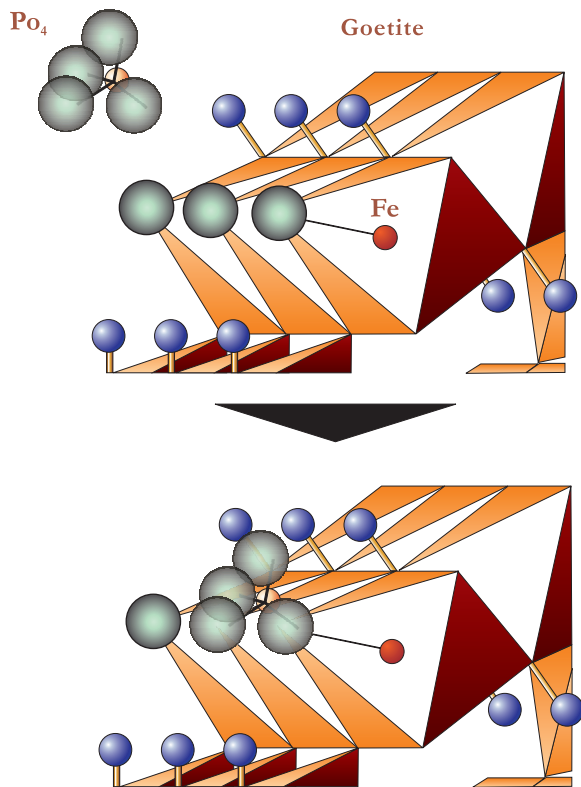


Figura 3.1 d) - Formação de um complexo binuclear de PO_4 com oxigênios monodentados na goetite.

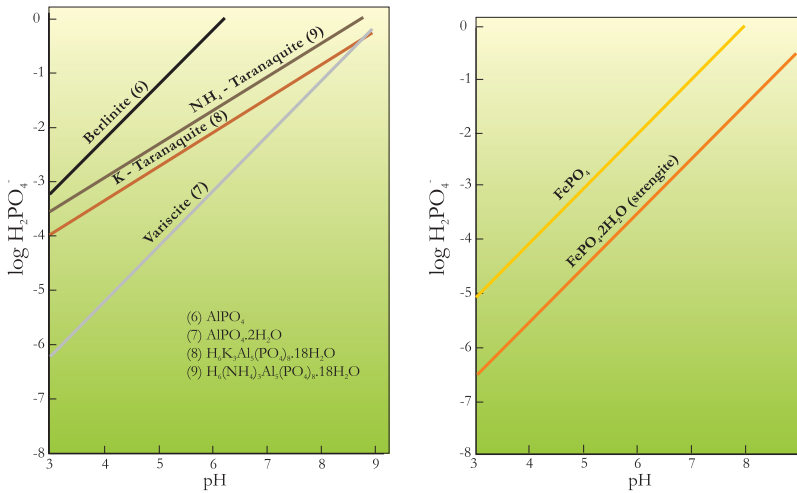


Figura 3.2 - Diagramas de solubilidade de diversas fosfatos.

Avaliação da sorção

Na avaliação da sorção têm sido utilizadas as curvas de sorção ou curvas Q/I.

Estas curvas Q/I permitem (i) ajudar a identificar os constituintes do solo envolvidos na sorção, (ii) quantificar as necessidades de adubação fosfatada para uma produção óptima, e (iii) obter informação acerca da natureza dos processos de sorção.

Nos ensaios de sorção, a quantidade de P removida da solução do solo após a adição de uma determinada quantidade de P é considerada a “quantidade” de P, ou seja a quantidade adsorvida na fase sólida: Q_{ad} , que em geral se expressa em $mmol\ kg^{-1}$ ou em $mg\ kg^{-1}$. Por seu lado, a quantidade de P que permanece em solução é considerado o factor intensidade: I. Deste modo, as curvas Q/I relacionam a quantidade de P sorvida por unidade de massa do solo com a concentração de P em solução (Q e I; em $mmol\ L^{-1}$ ou $mg\ L^{-1}$) e que está em equilíbrio com essa quantidade de P sorvida pela fase sólida, para uma temperatura constante durante o ensaio. Por este motivo também são denominadas isotermas de adsorção. As curvas Q/I expressam em resumo, o equilíbrio existente entre o P sorvido (Q, factor “quantidade”) e o P em solução (I, factor “intensidade”) para um determinado intervalo de concentração do P em solução. A capacidade tampão (CT) do solo para o fosfato é o valor de $[dQ_{ad} / dC]_c$, ou seja, o declive da curva Q/I para um determinado valor de C, ou a variação na quantidade P adsorvido por cada unidade de mudança na concentração de P na solução do solo. Apresenta em geral um valor máxi-

mo quando C tende para 0. Apesar da CT variar com a sua posição na curva Q/I , ou seja, com o valor de C , o seu valor para uma determinada C (por ex: 0.2 ou 1 mg L^{-1}) permite comparar diferentes solos sob o ponto de vista da nutrição vegetal (0.2 mg L^{-1}) ou de risco de perdas de P para as águas de drenagem interna ou de escoamento superficial (1 mg L^{-1}). A capacidade tampão do solo tem um significado prático importante. Ela indica a possibilidade de manter uma concentração adequada de P em solução ao longo do ciclo vegetativo e enquanto as plantas absorvem P . Deste modo, quando se pretende estimar as necessidades em adubo fosfatado e compatibilizar essa aplicação com o risco de perda de P , é importante considerar, para além do teor em P do solo a sua capacidade tampão.

Descrição da sorção

A descrição da sorção é baseada na equação $Q_{ad} = f(C)$, que traduz a existência de um equilíbrio entre Q_{ad} e C . Por este motivo, esta relação pode ser descrita por uma função matemática, sendo as equações de Langmuir e de Freundlich as mais utilizadas. A isoterma de adsorção de Langmuir expressa-se geralmente como:

$$Q_{ad} = (KQ_{max} C) / (1 + KC) \quad [3.1]$$

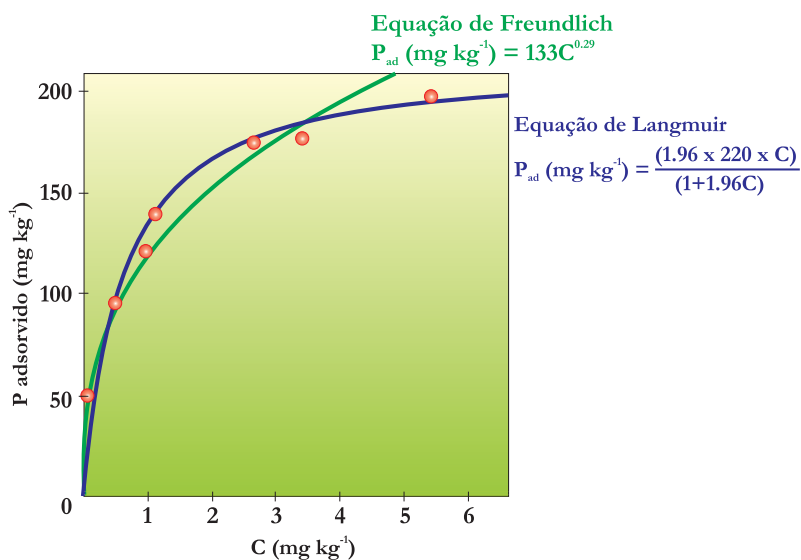


Figura 3.3 - Representação gráfica das equações de Langmuir e de Freundlich para um dado solo.

Sendo Q_{\max} (mmol kg^{-1} ou mg kg^{-1}) a quantidade máxima de P adsorvido, K (L mg^{-1}) uma constante relacionada com a energia da adsorção e Q_{ad} e C têm o significado referido anteriormente.

Esta equação foi inicialmente desenvolvida para descrever a adsorção de gases em superfícies sólidas e obedece a três postulados: (1) a energia de adsorção é constante, o que implica locais de adsorção de características iguais, e nula interação entre as moléculas / iões adsorvidos, (2) a adsorção é localizada, quer dizer sem translação das moléculas adsorvidas no plano da superfície adsorvente, e (3) a quantidade máxima adsorvida corresponde a uma camada monomolecular. Ainda que a sorção de P nos solos não obedeça a estes postulados, existe um bom ajuste dos dados à equação de Langmuir dentro de um determinado intervalo de valores. Para concentrações de equilíbrio superiores a 15 mg L^{-1} a linearidade observada na representação gráfica de $[C/Q_{\text{ad}}]$ relativamente a C não acontece, o que significa que a energia de sorção não é constante e é função da quantidade sorvida. Por outro lado, não há um valor máximo de sorção claramente definido. A observação desta falta de linearidade ao longo de um amplo intervalo de valores de C explica-se pela possível existência de distintos locais de adsorção, cada um com diferentes reactividades. Por isso, vários investigadores têm utilizado uma dupla equação de Langmuir:

$$Q_{\text{ad}} = (K'Q'_{\max} C) / (1 + K'C) + (K''Q''_{\max} C) / (1 + K''C) \quad [3.2]$$

na caracterização de locais distintos de sorção correspondentes cada um a uma determinada energia K e Q_{\max} . No entanto, os parâmetros da equação de Langmuir não permitem por si só uma interpretação sobre a natureza das reacções de retenção de P (adsorção ou precipitação).

Outra equação utilizada é a de Freundlich

$$Q_{\text{ad}} = AC^b \quad [3.3]$$

Na qual, A (mmol kg^{-1} ou mg kg^{-1}) e b são constantes e Q_{ad} e C têm significado igual ao anterior. Esta isoterma pressupõe que a energia de adsorção decresce exponencialmente com o aumento da saturação da superfície adsorvente, o que parece estar mais próximo da realidade que o primeiro postulado da equação da Langmuir. Apesar do seu bom ajuste aos dados experimentais em intervalos relativamente amplos, a sua forma matemática não permite calcular a sorção máxima de fosfato.

Em forma logarítmica, a equação de Freundlich costuma apresentar linearidade num intervalo de concentração em solução de 0.1 a $100 \mu\text{M}$ de P, o intervalo mais importante para a nutrição vegetal. O valor de A desta

equação está relacionado com os locais disponíveis para a sorção e, em termos práticos, corresponde à quantidade de P sorvida em equilíbrio com uma concentração unitária de P (geralmente 1 mg L^{-1}).

Um ajuste mais rigoroso dos dados experimentais à equação de Freundlich consegue-se quando se contabiliza o P nativo lábil (Q_{nat}) sorvido previamente pelo solo (P já existente no solo):

$$Q_{\text{ad}} + Q_{\text{nat}} = AC^b \quad [3.4]$$

Isto significa que o Q_{ad} total é igual ao P adsorvido durante o ensaio mais o P nativo lábil adsorvido anteriormente pelo solo.

Outra equação também utilizada em trabalhos de sorção é a de Temkin:

$$Q_{\text{ad}} = K_1 \ln(K_2 C) \quad [3.5]$$

A sorção de fosfato pelos solos é um processo rápido, de modo que, em geral, uma percentagem $> 95\%$ do P adicionado em quantidades pequenas (inferiores à capacidade de sorção) é sorvido nos primeiros 6 dias. Depois desta primeira fase, a decréscimo na concentração de P na solução do solo é devida à sorção “lenta” e está relacionada com: (i) a difusão lenta de fosfato nos micro e mesoporos, (ii) a formação de complexos binucleares a partir dos mononucleares formados inicialmente, e a consequente reordenação dos iões fosfato sobre as superfícies adsorventes, (iii) a sorção de fosfato através de troca com outros iões competidores adsorvidos, como os iões silicato e os orgânicos como o oxalato e malato, e (iv) a precipitação.

Para descrever a cinética de sorção, a equação de Freundlich modificada oferece bons resultados e tem sido uma das mais utilizadas:

$$Q_{\text{ad}} = AC^{bt^d} \quad [3.6]$$

A representação gráfica de $\log Q - \log C$ resulta num conjunto de linhas paralelas de declive b e com espaçamento igual a $\log t$, o que evidencia a sorção lenta.

Modelos de complexação superficial

Os modelos de complexação superficial são utilizados para descrever e prever a adsorção de iões nas superfícies activas da fase sólida do solo.

A teoria da complexação superficial foi desenvolvida a partir de 1960

e baseia-se no facto de que a adsorção de um ião numa superfície é uma combinação de uma reacção química e de interacções electrostáticas. As partículas coloidais, minerais e orgânicas, do solo apresentam carga eléctrica de superfície e uma elevada superfície específica, características que aumentam a sua reactividade química. Assim, os hidróxidos de Fe e de Al apresentam uma carga eléctrica variável com o pH devido à adsorção ou desorção de protões nos grupos reactivos de superfície, o que possibilita a adsorção específica de iões, que é uma propriedade importante destas superfícies. A carga eléctrica superficial origina também, uma diferença de potencial eléctrico entre a superfície do hidróxido e a solução do solo que também influencia fortemente a adsorção de cationes e de aniões. A adsorção de iões em superfícies com carga eléctrica pode ser descrita através da combinação de um modelo electrostático da interfase (zona de contacto entre a superfície do hidróxido e a dupla camada difusa) e um modelo de complexação superficial (Tabela 3.1 e Figura 3.4) Através do modelo electrostático a concentração dos iões próximo da superfície pode ser calculada e, com esse valor calcula-se o equilíbrio químico da reacção com os grupos reactivos da superfície. Os modelos apresentados na Tabela 3.1 são os principais modelos que têm sido utilizados em trabalhos de adsorção iónica com hidróxidos de Fe e Al puros. A reacção de iões fosfato com a superfície é descrita por uma equação de massa corrigida por um factor coulombico que inclui os efeitos electrostáticos: $\exp(\Delta ZF\Psi/RT)$, sendo ΔZ igual à mudança de carga no plano de adsorção, F a constante de Faraday, Ψ o potencial eléctrico de superfície, R a constante dos gases e T a temperatura. No modelo mais simples, o da dupla camada difusa, a relação entre a carga de superfície e o potencial deriva da teoria proposta por Gouy e Chapman na qual para valores baixos do Ψ , a carga de superfície é: $\sigma \text{ (C m}^{-2}\text{)} = 2.5 I^{1/2} \Psi$, sendo I a força iónica da solução. Os modelos de complexação superficial aqui apresentados descrevem o perfil do potencial electrostático e diferem no que diz respeito à descrição da interfase.

O facto de que na interfase dos hidróxidos (sólido / líquido) os diversos grupos reactivos da superfície (O(H) e (OH) (H)) apresentem distintas constantes de afinidade (K), ocasiona distinto comportamento (reactividade) para a adsorção. Isto deve-se fundamentalmente ao facto do valor de K estar relacionado com a estrutura do cristal, ou seja, com as ligações estruturais aos iões metálicos do hidróxido (em coordenação simples, dupla ou tripla), e distância Me - H da ligação. Também o sítio onde ocorre a adsorção, no plano da superfície num plano intermédio entre a superfície e a dupla camada difusa, e as características electrostáticas deste plano são fundamentalmente os pressupostos que distinguem uns modelos dos outros.

Tabela 3.1- Distintos modelos de complexação (colunas) e electrostáticos (linhas) (adaptado de Venema et al., 1996a).

Modelo de interfase	Sem “sítios” na superfície	Com “sítios” na superfície	
	$\Psi_0 = [RT/F(\log(e))] \times (PCZ - pH)$	Com 1 valor de pK • $MeOH^{1/2} + H^+ \rightleftharpoons MeOH^{+1/2}$ pK ₁	Com 2 valores de pK • $MeO^- + H^+ \rightleftharpoons MeOH^0$ pK ₁₁₁ • $MeOH^0 + H^+ \rightleftharpoons MeOH^+$ pK ₁₁₂
Dupla camada difusa			Modelo exclusivamente de difusão (PDM)
Dupla camada difusa + uma camada livre de carga	Modelo Nerstiano de Stern (NSM)	Modelo básico de Stern (BSM)	
Dupla camada difusa + duas camadas livres de carga		Modelo de três planos (TLM)	Modelo de três camadas (TPM)

¹- Ψ_0 = potencial à volta da superfície; R- constante dos gases; T - temperatura; F - constante de Faraday; log (e) = 0.43 y PCZ = pH do ponto de carga zero.

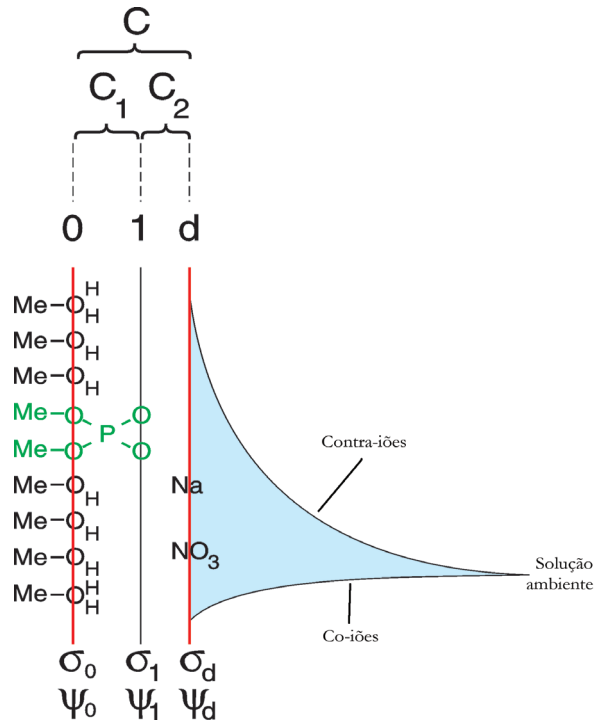


Figura 3.4 - Representação esquemática da interfase sólido-solução. Na adsorção específica de íons, a capa livre de carga está dividida em duas partes. Os íons adsorvidos estão localizados no plano de superfície (0) e orientados para o plano (1). Os pares de íons localizam-se no plano exterior (d). (adaptada de Venema et al., 1996b).

No modelo NSM não são necessários “sítios” na superfície do hidróxido para descrever a carga eléctrica de superfície, já que esta é distribuída uniformemente. A camada de Stern é necessária para obter uma adequada descrição do comportamento da carga superficial e da adsorção iónica. O potencial de superfície está relacionado com o pH da solução. Neste modelo os iões adsorvidos estão localizados num plano separado da superfície pela camada de Stern. No modelo BSM são considerados dois planos electrostáticos separados por uma camada de Stern vazia com uma determinada capacidade ($C - \text{Stern}$). A carga dos protões localiza-se no plano superficial do hidróxido e os iões adsorvidos especificamente podem colocar-se no plano da superfície ou no plano de Stern. O modelo TPM, que consiste na introdução de um plano electrostático extra a partir do modelo BSM, oferece a possibilidade de colocar o ião adsorvido entre os dois planos e o valor da capacidade da camada exterior não é fixo. O modelo TLM é algo semelhante a este mas contempla duas constantes de protonização superficial (2 valores de pK), uma baixa capacidade fixa na camada livre de carga exterior ($C_2 = 0.2 \text{ F m}^{-2}$) e a presença de pares de iões entre os dois planos livres de carga. Por último, o modelo PDM, que também contempla 2 valores de pK, necessita, para obter resultados adequados, parâmetros que são fisicamente improváveis de acordo com os conhecimentos actuais sobre a estrutura dos hidróxidos, como por exemplo da goetite, e dos dados de adsorção. Ultimamente, o MUSIC (Multiple Site Complexation) que é um modelo TPM (Tabela 3.1) e, mais recentemente, o CD – MUSIC (Charge Distribution) oferecem bons resultados. O modelo MUSIC (Figura 3.4) foi desenvolvido a partir do modelo de dupla camada difusa (DDL, no qual os iões se encontram concentrados para compensar a carga de superfície), que foi extendido com duas camadas de Stern livres de carga. Este modelo unifica o modelo clássico de dois valores de pK e de um valor de pK, sendo ambos casos particulares deste modelo. Assim, toma em consideração a carga de superfície de cada grupo reactivo atribuindo a cada um a respectiva constante de afinidade (K). O modelo CD – MUSIC admite que a carga dos iões adsorvidos é distribuída sobre os dois planos interiores (superfície do hidróxido e o plano intermédio Figura 3.4). Esta distribuição não é simétrica introduzindo-se nos cálculos um parâmetro f que indica a fracção da carga do ião adsorvido que é distribuída sobre a superfície do hidróxido. A adsorção de fosfato, nestes dois últimos modelos é descrita como uma adsorção aniónica específica com formação de um complexo de superfície bidentado e binuclear, com grupos reactivos que podem possuir distinta constante de afinidade (com carga negativa, $-1/2$, modelo de um valor de

pK, e / ou também com grupos reactivos com carga 0, modelo de dois valores de pK). Este complexo situa-se num plano intermédio entre a superfície do hidróxido e a dupla camada difusa.

Apesar de que os modelos de complexação superficial, em especial o MUSIC e o CD – MUSIC descrevem com relativa aproximação a adsorção de iões em hidróxidos puros, é necessário conhecer um conjunto de parâmetros acerca da sua estrutura, distribuição da carga e constantes de protonação dos grupos reactivos, o que torna a sua utilização limitada em sistemas tão complexos como o solo.

Resultados da sorção de fosfato em solos de Portugal

A avaliação da capacidade de sorção de fosfato no conjunto dos solos anteriormente referido (Capítulo 2) efectuou-se de forma semelhante à metodologia descrita por Fox e Kamprath (1970). Usou-se como electrólito de suporte uma solução de $\text{CaCl}_2 \times 10^{-3}$ M. Colocaram-se 3g de solo em 30 ml desta solução com diferentes concentrações de P de forma a que não se exceda os 5 mg P L⁻¹ na solução de equilíbrio. Esta suspensão agitou-se durante 30 min por dia ao longo de 6 dias, num agitador de vai-vém com uma frequência de 2.5 Hz e a uma temperatura constante de 25°C. Ao fim dos 6 dias a suspensão foi centrifugada a 1.04×10^5 m s⁻² durante 15 min e analisou-se o P no sobrenadante segundo a metodologia de Murphy e Riley (1962). Na descrição da adsorção utilizaram-se as equações de Langmuir e Freundlich. A capacidade tampão do solo calculou-se através da derivada da equação de Freundlich para uma concentração de equilíbrio de $C = 0.2$ mg P L⁻¹ (valor de P em solução para uma adequada nutrição das plantas) e de $C = 1$ mg P L⁻¹ (valor de P em solução suficientemente elevado, para que exista risco potencial de perda de P do solo para as águas de drenagem ou de escoamento superficial). O ajuste dos dados experimentais à equações de adsorção melhora significativamente quando se inclui na equação a quantidade de P previamente adsorvida pelo solo. Isto é especialmente importante, na avaliação da adsorção de fosfato no caso de solos com teores iniciais de P elevados.

Essa quantidade de P adsorvida previamente é designada P nativo lábil do solo (Fitter e Sutton, 1975), e para o caso da equação de Freundlich a formula correcta é:

$$Q_{\text{ad}} + Q_{\text{nat}} = AC^b \quad [3.7]$$

O valor de Q_{nat} tem sido avaliado através do valor de P de troca isotópica (Beckett e White, 1964; Olsen e Khasawneh, 1986), do P desorvido com resinas de troca aniónica (Fitter e Sutton, 1975) ou do valor de P extraído com oxalato de amónio ácido (Freese et al., 1992). Para a amostra de solos de Portugal, testou-se o P quantificado pelo método de Olsen como o valor de P nativo lábil do solo. Verificou-se que a expressão:

$$Q_{\text{nat}} = 12.09(P\text{-Olsen}/\text{pH}) \text{ (unidades expressas em mmol kg}^{-1}\text{)} \quad [3.8]$$

se adequava à estimativa do P nativo lábil destes solos e que introduzida nas equações de adsorção melhorava a estimativa da sua capacidade de adsorção de P.

Na Tabela 3.2 apresentam-se os valores médios das constantes de adsorção e capacidade tampão deste conjunto de solos. Observa-se uma elevada variabilidade nos valores das constantes de adsorção destes solos. No entanto, a capacidade máxima de sorção e a quantidade de P sorvida para uma $C = 1 \text{ mg P L}^{-1}$ de uma forma geral não atingem valores muito elevados. Os valores de K e da constante b ($b < 0.5$) sugerem que nestes solos, e para as concentrações de equilíbrio avaliadas, o principal processo de sorção de P nestes solos é o da adsorção. Relativamente à capacidade tampão dos solos, $CT_{0.2}$, também em termos gerais é baixa a média e a CT_1 apresenta mesmo em média um valor bastante baixo. A diferença entre as duas CT sugere que o valor de 1 mg L^{-1} de P em solução é, para estes solos, um valor muito elevado relativamente à sua capacidade de sorção e indica que existirá nesta situação um elevado risco de transferência de P do solo para a água.

Tabela 3.2 Valores médios (\pm desvio padrão) e estatística descritiva das constantes de adsorção e capacidade tampão

Valor / / Parâmetro	Q_{max} (mg kg^{-1})	K (L mg^{-1})	A (mg kg^{-1})	b (L kg^{-1})	$CT_{0.2}$ (L kg^{-1})	CT_1
Média \pm dp	232 \pm 179	2.33 \pm 1.28	146 \pm 108	0.25 \pm 0.08	119 \pm 98	40 \pm 36
Mediana	183	2.07	109	0.26	92	29
3° Quartil	240	2.73	164	0.29	129	46
Max	932	6.43	580	0.45	507	157
Mín	36	0.72	25	0.07	18	5
CV (%)	77	55	74	33	82	88

Relativamente às superfícies da fase sólida que controlam a sorção de P nestes solos, observou-se que eram as superfícies de carga variável (superfícies de compostos de baixa cristalinidade e complexos organo-metálicos

de Fe e Al, avaliados como Fe_{ox} e Al_{ox}) em particular as formas de Al activas que dominavam a sorção de P. Os solos apresentam uma baixa a média necessidade em P como consequência do material original e do grau de meteorização (médio). A seguinte equação de regressão, permite estimar com uma boa aproximação o valor da capacidade máxima de sorção destes solos:

$$Q_{max} \text{ (mmol kg}^{-1}\text{)} = 2.40 + 0.085Al_{ox} + 0.080Fe_{ox}$$

$$R^2 = 0.922, (p < 0.001) \quad [3.9]$$

As formas de Al extraídas com oxalato de amónio ácido (Al_{ox}) explicam só por si, cerca de 86% da variância observada na capacidade máxima de sorção de P por estes solos.

Conclusões

Os dados obtidos sugerem que a sorção de P nestes solos e a sua dinâmica são controlados pelas superfícies de carga variável (quer dizer, superfícies de compostos de baixa cristalinidade e Fe e Al em complexos organometálicos) dominando fundamentalmente as formas de alumínio activas. As curvas de sorção põem a manifesto que os solos têm baixa a média necessidade em P ($Q_{0.2}$) como consequência do material parental e grau de meteorização. Os solos possuem uma capacidade tampão que, apesar de variável, é geralmente baixa ou média. O P-Olsen permite uma razoável estimação da quantidade total de P previamente sorvida por estes solos (Q_{nat}) através da expressão $[12.09(P \text{ Olsen}/pH)]$ (unidades em $mmol \text{ kg}^{-1}$).

3.2 - Desorção

A desorção pode ser definida como o processo inverso da sorção, quer dizer, a passagem para a solução do solo das moléculas / iões previamente sorvidos pela fase sólida. Observa-se em geral, um efeito de histeresis no processo de sorção/desorção de P, atribuído a uma aparente irreversibilidade da sorção. Esta irreversibilidade deve-se em parte à sorção lenta, já

que não se alcança o equilíbrio durante o processo de sorção. Uma consequência prática desta histeresis é que a utilização de curvas Q/I (sorção) como critério para a fertilização fosfatada conduz a uma sobreestimação da capacidade do solo em preencher a solução do solo a partir do P sorvido. Observa-se sistematicamente que para o mesmo valor de concentração de P em solução, a quantidade de P sorvida é maior para a curva de desorção que para a de sorção. No entanto, esta é uma questão cinética dado que, para um tempo suficientemente longo, as curvas de sorção e desorção tendem para uma única curva. Em todo o caso, o aumento de pH, a presença de aniões orgânicos e o grau de saturação em P são factores que favorecem a desorção de P.

Como método para estudar a desorção e avaliar a biodisponibilidade de P, Amer et al. (1955), propuseram a utilização de resinas de troca aniónica saturadas com o ião cloreto. O fundamento do método consiste em que a resina actua como uma “sink” para o ião fosfato, mantendo baixa a sua concentração em solução e simulando deste modo, a absorção deste ião pelas plantas. A adsorção de P pela resina é proporcional ao gradiente da sua concentração na solução, e a quantidade de P adsorvido e a velocidade de sorção podem ser consideradas, respectivamente, como as correspondentes quantidades de P desorvido e a taxa de desorção de fosfato do solo.

Apesar desta metodologia ter sido a mais utilizada nos estudos cinéticos de desorção, também se têm utilizado outras metodologias para estimar a quantidade de P desorvível pelos solos como sejam (i) os extractantes aniónicos, com OH^- , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e EDTA que actuam como aniões complexantes substituindo o P sorvido, (ii) ensaios com plantas, já que, a quantidade de P absorvido pelas plantas corresponde ao P desorvível biodisponível, (iii) água ou electrólitos diluídos com distintas relações solo:água simulando a desorção em diferentes ambientes aquosos, e (iv) a troca isotópica.

A troca isotópica é considerada uma técnica de referência, pela sua elegância conceptual na quantificação do P lábil do solo. Esta fracção lábil é definida usualmente como o P que está em solução mais o que pode ser desorvido e passar para a solução do solo num período de tempo até 24h. No entanto, a quantificação deste valor de P lábil varia com o procedimento analítico utilizado, nomeadamente com o electrólito de suporte e o tempo de extracção. A troca isotópica fundamenta-se na troca homoiónica entre o $^{32}\text{PO}_4$ radioactivo, introduzido na solução e o $^{31}\text{PO}_4$ localizado na fase sólida do solo ($^{31}\text{PO}_4$ de troca + $^{32}\text{PO}_4$ solução \leftrightarrow $^{32}\text{PO}_4$ troca + $^{31}\text{PO}_4$ solução). Quando os iões $^{32}\text{PO}_4$ são introduzidos numa suspensão solo:solução que está em equilíbrio, a actividade específica do ião fosfato na solução [$^{32}\text{PO}_4$

/ $^{31}\text{PO}_4$] é igual, em qualquer momento do período de troca, à actividade específica do fosfato de troca da fase sólida.

Na Equação [3.10] E é o P de troca isotópico (mg kg^{-1}), também denominado valor de E (calculado ao fim de 48 h de equilíbrio).

$$R_t / 10 C = (R_0 - R_t) / (E - 10C) \quad [3.10]$$

R_0 é a radioactividade total introduzida (MBq), R_t a radioactividade que permanece na solução após t minutos de troca, C é a concentração de P na solução (mg L^{-1}). O factor 10 representa a razão solo:solução (1:10) de forma que $10C$ representa a transformação das unidades de concentração de P na solução (mg L^{-1}) em mg kg^{-1} . Fardeau et al. (1985) demonstraram que há um decréscimo da radioactividade com o tempo de troca. Deste modo, conclui-se que todo o P isotopicamente de troca presente na fase sólida pode sofrer desorção para a solução do solo (Equação [3.11]) e ser portanto biodisponível. Assim, o P do solo não pertence a dois stocks, um de P disponível e outro de P não disponível, mas sim todo o P é disponível ao longo do tempo mas velocidades de troca diferentes

$$E = 10C/A, \text{ em que } A = R_1/R_0 [t + (R_1/R_0)^{1/n}]^{-n} + R_\infty/R_0 \quad [3.11]$$

R_1 é a quantidade de radioactividade que permanece na solução após 1 minuto de troca isotópica, R_∞ após um período infinito e n um factor experimental que varia entre 0 e 0.5.

Outra forma de determinar o P de troca isotópica é calcular o valor de L através de medição na planta, no final do ciclo vegetativo, respeitante à actividade do $^{32}\text{PO}_4$, procedente do que foi adicionado ao solo antes da sementeira.

Cinética de desorção

Apesar da cinética química se referir *sensu strictu* ao estudo da velocidade das reacções químicas e processos moleculares, considerando que o transporte não é limitante, na cinética de desorção de P no solo não ocorrem apenas reacções químicas mas também processos de difusão e/ou outros fenómenos de transporte microscópicos.

A desorção de P deve-se a reacções que se podem classificar em rápidas e lentas. Nas reacções rápidas, os processos de transporte em fase líquida

são os que maioritariamente determinam a taxa da reacção e incluem (i) transporte na solução do solo, (ii) transporte através da película líquida na interfase sólido – líquido, e (iii) transporte no líquido presente nos macroporos e espaços entre as partículas da fase sólida. Para explicar os mecanismos das reacções rápidas utilizam-se as equações de Fick ou a de Nernst – Planck nas quais a difusão em meio líquido determina a velocidade de desorção. Por outro lado, uma reacção é lenta quando a sua cinética está associada com uma determinada energia de activação. Neste caso, os processos que ocorrem na fase sólida, e que determinam a taxa, são processos de transporte activados, como (i) difusão do sorbato na superfície do sólido, (ii) difusão do sorbato ocluído nos microporos, (iii) difusão no interior da partícula sólida, e (iv) interacções químicas.

Nos ensaios de desorção, a agitação da suspensão solo + resina + solução impede que o processo de difusão em meio líquido seja limitante. Portanto, a cinética de desorção é controlada fundamentalmente pelas reacções lentas. Para descrever a cinética têm-se utilizado principalmente modelos simples de natureza empírica (Aharoni et al., 1991; Aharoni e Sparks, 1991; Sparks, 1989), alguns dos quais se apresentam de seguida.

Equações da cinética de desorção

Uma das mais simples, a potencial, tem a seguinte forma

$$Q_{\text{des}} = K_d t^v \quad [3.12]$$

E é em essência, uma equação do tipo Freundlich modificada, onde K_d e v são constantes e $v < 1$. Q_{des} (em mmol kg^{-1} ou mg kg^{-1}) é a quantidade de sorbato desorvido (sorvido) no tempo t . K_d corresponde a uma taxa de desorção inicial (no tempo unitário) e v é o parâmetro que caracteriza a forma da curva da cinética.

Quando $v = 0.5$, a equação coincide com a de difusão parabólica, que opera quando a desorção é controlada maioritariamente por fenómenos de difusão intrapartícula.

A equação potencial tem sido muito utilizada para descrever tanto a cinética de desorção como a de sorção de P.

Também se utiliza a equação

$$Q_{\text{des}} = K_d C_0 t^{1/d} \quad [3.13]$$

Adaptada da de Freundlich, admitindo que o expoente é independente da concentração e K não o é. Esta equação foi utilizada por Kuo e Lotse (1974, a b) no estudo da cinética de desorção e adsorção de P em hematites, gibbsite e sedimentos.

A equação de Elovich, que se expressa como

$$Q_{des} = (1/Y)\ln(XY) + 1/(Y\ln(t + t_0)) \quad [3.14]$$

Fundamenta-se no facto de a energia de activação da sorção aumentar linearmente com a proporção da superfície sólida coberta com P. Nesta equação X , Y e t_0 são constantes e, normalmente, t_0 é suficientemente pequeno no intervalo de aplicação da equação de forma que pode ser ignorado. X representa a velocidade inicial de desorção. Esta equação tem sido utilizada para descrever as velocidades de diversas reacções químicas no solo e para descrever a dissolução de apatite. No entanto, não é aplicável, em todas as situações uma vez que, por vezes há uma parte considerável de P que é desorvido a uma velocidade superior ou inferior à descrita pela equação (que indica uma velocidade logaritmicamente uniforme). De facto, a desorção inicia-se geralmente a uma taxa maior e segue a uma taxa intermédia, completando-se a uma taxa mais lenta.

A equação de primeira ordem aparente tem a forma

$$Q_{des}/Q_{\infty} = 1 - \beta \exp(-\alpha t) \quad [3.15]$$

Onde β e α são constantes. Esta equação, ao contrário da de Elovich permite calcular Q_{∞} , isto é, a quantidade desorvida (sorvida) quando $t \rightarrow \infty$.

Na realidade, muitas reacções de desorção (sorção) dependem do sorbato e do sorbente presentes no sistema e são, portanto, de segunda ordem. No entanto, se o sorbato presente ocorre em quantidade substancialmente menor que o número de sítios de sorção, a velocidade da reacção é proporcional à concentração do sorbato e a reacção ocorre como se fosse de primeira ordem. Por este motivo denomina-se de “primeira ordem aparente”.

Nas reacções lentas observa-se frequentemente que a representação gráfica da recíproca da taxa de desorção, $Z = (dQ_{des}/dt)^{-1}$, em relação ao tempo tem a forma de um S. Deste modo, a cinética pode ser explicada através de uma sequência de equações simples, cada uma delas válida para um determinado intervalo: a equação potencial no início (desorção controlada essencialmente por difusão intrapartícula), a equação de Elovich no intervalo de

tempo posterior e, no final, a equação de primeira ordem aparente (cinética controlada fundamentalmente por processos de transporte na fase sólida). Os gráficos assim obtidos ajudam a compreender se a taxa da reacção é determinada maioritariamente por um processo de difusão em meio homogéneo, o que significa superfícies de desorção com energia de activação semelhante (forma em S mais pronunciada), ou pelo contrário em meio heterogéneo (forma em S com uma zona linear mais pronunciada).

O facto de que o processo de desorção diga respeito não só a reacções químicas mas também a processos de transporte de moléculas ou de iões, para além da existência habitual de interacções químicas entre a fase sólida e o sorbato que globalmente afectam a cinética, dificulta a interpretação dos resultados. São estes os principais motivos que levam a que não exista normalmente uma relação consistente entre os coeficientes cinéticos da equação que apresenta o melhor ajuste aos dados experimentais, e as propriedades físicas, químicas e mineralógicas do sistema solo-solução. Apesar destas limitações, a cinética de desorção permite avaliar até certo ponto a capacidade, a taxa e, com restrições, a natureza da desorção do P no solo.

Resultados da Cinética de desorção de P em solos de Portugal

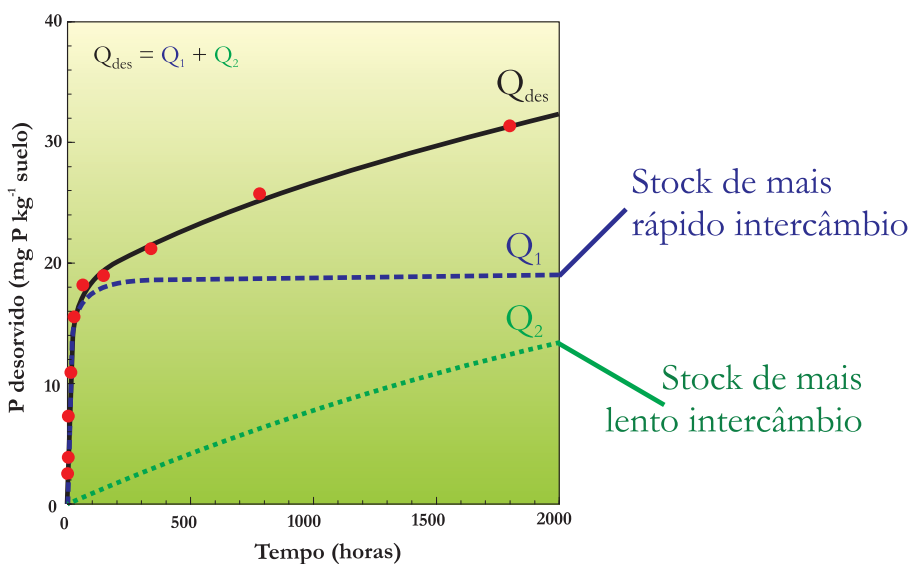
Para avaliar a cinética de desorção de P no conjunto das 32 unidades pedológicas, utilizou-se como “sink” de P uma resina de troca aniónica em forma de Cl. A cinética de desorção seguiu uma metodologia similar a utilizada por Delgado e Torrent (1997). Colocou-se o solo num frasco de polietileno de 120 ml, adicionando-se 100 ml de $\text{CaCl}_2 \times 10^{-3} \text{ M}$ e uma bolsa de nylon contendo 2.2 g da resina. Esta suspensão manteve-se em agitação rotatória (1.3 Hz) a 25 °C. A bolsa de resina com o P adsorvido era substituída por outra a intervalos previamente definidos, e que foram os correspondentes a potencias de base 2.3 (1; 2.3; 5.29; 12.17; 27.98; 64.36; 148.04; 340.5; 783.1; 1801.2 horas). A quantidade de solo utilizado neste ensaio foi calculada através de um ensaio preliminar de desorção ao final de 24h, com a finalidade de conhecer a quantidade de solo que libertava aproximadamente 5 mg P kg^{-1} . A quantidade de solo utilizada no ensaio da cinética de desorção variou entre 0.2 e 6 g.

Para libertar o P adsorvido pela resina, efectuaram-se três lavagens de 20 min cada com uma solução de HCl 0.25 M, agitando-se a bolsa com a resina num agitador de vai-vém a 1.3 Hz. O volume final das três lavagens foi de

100 ml e a concentração de P desorvido quantificou-se nesta solução pelo método de Murphy e Riley (1962). A resina foi regenerada após lavagem por duas vezes com HCl 0.5 M, e duas vezes com NaCl a 10% durante 30 min cada lavagem e, agitando-se a 1.3 Hz em agitador de vai-vém, deixando-a posteriormente em água desionizada que se mudava periodicamente até o pH estabilizar no valor de 5.5.

No final do ensaio de desorção os solos tinham desorvido quantidades muito distintas de P, desde os 0.6 mg P kg^{-1} até 601 mg P kg^{-1} . Desorveram entre 0.7 a 58% do valor de P_i (média de 18%). O melhor ajuste dos dados da cinética de desorção foi obtido com um modelo constituído pela soma de duas equações tipo Michaelis-Menten (TMM, Equação 3.16 e Fig. 3.5):

$$P_{\text{des}} = [(Q_1 + K_1 t)/(1 + K_1 t)] + [(Q_2 + K_2 t)/(1 + K_2 t)] \quad [3.16]$$



Exemplo da quantidade de fósforo desorvido total (mg kg^{-1}) para o solo n.º 219

$$Q_{\text{des}} = [(19 \times 0.12t)/(1+0.12t)] + [(47 \times 0.0002t)/(1+0.0002t)]$$

Figura 3.5 - Representação gráfica da desorção de P segundo o modelo de duas equações tipo Michaelis-Menten.

Esta equação e a Figura 3.5 exemplificam que a quantidade de P desorvida ao longo do tempo pode ser avaliada como a soma de uma determinada quantidade de P libertada ao fim de pouco tempo e com um coeficiente cinético elevado (desorção a curto prazo) que se completa nas primeiras $\approx 24 \text{ h}$ e de outra quantidade de P libertada lentamente (longo prazo) até ao

equilíbrio ou quasi-equilíbrio (75 dias). Estas quantidades corresponderão a dois stocks, sendo o primeiro o mais lábil e de mais rápido intercâmbio.

A quantidade de fósforo desorvido após 24 horas por este conjunto de solos corresponde em média a 50% do fósforo desorvido total.

Como se pode observar na tabela 3.3 o valor médio do P desorvido com uma cinética mais rápida é de $25 \pm 37 \text{ mg kg}^{-1}$ e apresenta elevada variabilidade (CV = 148 %). Enquanto que o valor médio do P desorvido com uma cinética mais lenta é de $54 \pm 105 \text{ mg kg}^{-1}$, apresentando um coeficiente de variabilidade superior (CV = 194 %). Observa-se também que o P desorvido nas primeiras 24 h provém fundamentalmente do stock de cinética mais lábil, e neste intervalo de tempo liberta-se em média cerca de 50% da quantidade total de P que o solo pode libertar. Este aspecto tem importância não só a nível agronómico, como também ambiental. Em termos gerais as raízes das plantas exploram uma determinada zona do solo durante cerca de 1 a 2 dias, após o qual irão explorar outra zona. Por outro lado, a libertação de P a curto prazo constitui um risco potencial de perda deste nutriente para os sistemas aquáticos. Tem-se observado que a concentração em P nas águas de escoamento superficial e de drenagem sub-superficial está correlacionada, respectivamente, com as quantidades de P desorvidas numa cinética de desorção muito rápida (a 1 min) ou a “curto prazo” (<24 h). Nesta amostra observou-se também que naqueles solos que possuíam valores mais elevados de matéria orgânica, de P orgânico e valores altos a muito altos de P Olsen a desorção lenta contribuía com uns 70 % do total de P desorvido. A quantidade de P desorvido por estes solos provém maioritariamente do P sorvido na superfície de minerais de distinta cristalinidade ou ocluído em minerais pouco cristalinos, em complexos organo-metálicos e em fosfatos de elevada solubilidade. A dissolução de fosfatos, a difusão intra- e interagregados e, possivelmente a mineralização do P orgânico parecem contribuir para uma cinética mais lenta.

Tabela 3.3 - Constantes da equação TMM e estatística descritiva dos dados de desorção de P

Valor / Parâmetro	Q_1 (mg kg^{-1})	K_1 (h^{-1})	Q_2 (mg kg^{-1})	K_2 (h^{-1})
Média \pm dp	25 ± 37	0.29 ± 0.21	54 ± 105	0.007 ± 0.013
Mediana	12	0.25	12	0.002
3º Quartil	28	0.35	52	0.006
Max	166	1.16	477	0.03
Min	0.34	0.10	0.36	0.26×10^{-4}
CV (%)	148	69	194	143

Conclusões

A avaliação da cinética de desorção por resina permite concluir que a quantidade de P desorvido por estes solos provém maioritariamente do P sorvido na superfície de minerais de distinta cristalinidade ou ocluído em minerais pouco cristalinos, em complexos organo-metálicos e em fosfatos de relativa alta solubilidade. A dissolução de fosfatos, a difusão intra- e interagregados e, possivelmente, a mineralização do P orgânico parecem contribuir para uma desorção mais lenta. Os dados indicam que o método de Olsen está bem correlacionado com a quantidade de P desorvida pelo solo e quantifica parte do P sorvido nas superfícies de fases sólidas activas de ferro e alumínio, de rápido intercâmbio e parte do P num stock de mais lento intercâmbio, cuja desorção depende da dissolução de fosfatos, da difusão do P intra- e interagregados e da taxa de mineralização do P_o. Estes solos libertam, em geral, cerca de 50% do P desorvível total nas primeiras 24h de desorção.

4 - Índices de disponibilidade de P

A avaliação do fósforo disponível no solo tem como objectivo a quantificação do P presente no stock mais lábil do solo, isto é, do P que está em equilíbrio num curto espaço de tempo com a solução do solo. Sob o ponto de vista da nutrição das plantas, será o P presente na solução do solo mais o P do solo associado à fase sólida libertado num intervalo de tempo de cerca de 24 h, uma vez que as raízes das plantas estão em contínuo crescimento e vão explorando novas zonas do solo. A quantificação do P desta fracção mais lábil (mais móvel) é um tema de grande importância em termos da gestão do P no solo. O que se pretende saber, é na verdade, qual a fracção “lábil” que um determinado método extrai, e qual a sua correlação com a produção das plantas e/ou com a sua potencial mobilidade para os cursos de água.

A figura 4.1 a) e b) ilustra esta situação: no solo o stock de P pouco lábil está em equilíbrio com o stock lábil e este com a fase líquida (do solo ou dos sistemas aquáticos). A questão que se coloca é se esta capacidade de transferência de P do solo para a solução se altera consoante se considerar o sistema solo-planta ou solo-águas superficiais. Com o objectivo duma gestão do P no solo adequada a fins agronómicos e minimizando possíveis impactes ambientais negativos, ou seja, sob o ponto de vista duma gestão agro-ambiental do P no solo, interessa saber se os métodos em uso para quantificar o P biodisponível no solo terão também a capacidade para quantificar o P que é transferido do solo para as águas superficiais. Neste

capítulo far-se-á uma abordagem a este tema.

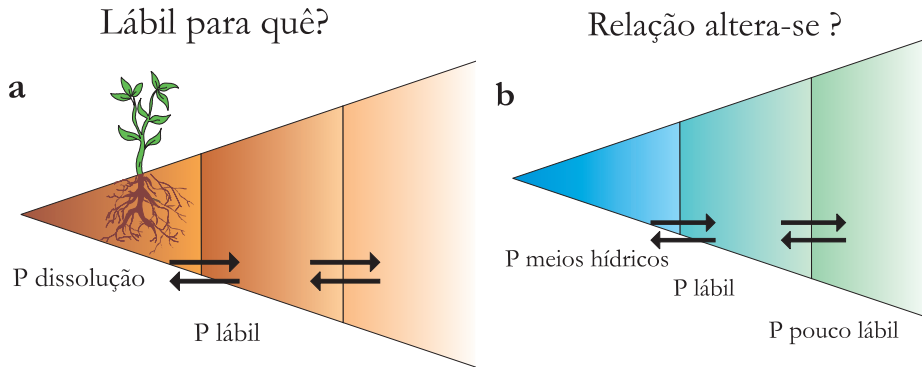


Figura 4.1 - Transferência do fósforo entre os diversos compartimentos

a) no sistema solo-planta, b) em sistemas aquáticos

4.1 Índices de disponibilidade com significado agronómico

A quantificação do P disponível para as culturas tem sido o principal objectivo dos métodos laboratoriais utilizados até agora na análise de P do solo. Existem actualmente numerosos métodos de extracção. Num trabalho efectuado por Tunney et al. (1998), é referido que existem cerca de 20 métodos para a quantificação do P do solo, e que só na Europa estão actualmente em uso cerca de 10 métodos diferentes. Este facto tem conduzido a alguma confusão e a diversas dificuldades, quando se comparam resultados e também quando se pretende adoptar uma estratégia comum, de gestão agro-ambiental do P no solo. Por outro lado, verifica-se também a existência de uma elevada variabilidade inter-laboratorial nos valores de P quantificado pelo mesmo método. Num estudo realizado sobre este assunto verificou-se que o método de Olsen era o que apresentava menor variabilidade inter-laboratorial ($CV = 0.22$). Estes factos levam a concluir ser urgente adoptar procedimentos analíticos comuns, e cumprir rigorosamente o protocolo analítico tendo em vista a diminuição da variabilidade, tornando possível a comparação de resultados. Para além deste facto, acontece que mesmo para igual método, são diferentes as classes de fertilidade estabelecidas em cada país e, conseqüentemente variam as doses de fertilizantes fosfatados recomendadas

Tabela 4.1 - Exemplos de métodos agronómicos de quantificação de P no solo.

Método	Extractante	Solo: solução e tempo	Referência
A			
Olsen	0.5 M NaHCO ₃ pH 8.5	1:20; 30 min	Olsen et al. (1954)
Colwell	0.5 M NaHCO ₃ pH 8.5	1:100; 16 h	Colwell (1963)
Bray I	0.025 M HCl + 0.03 M NH ₄ F (solos ácidos)	1:7; 1 min	Bray y Kurtz (1945)
Bray II	0.10 M HCl + 0.03 M NH ₄ F (solos neutros e alcalinos)	1:7; 40 seg.	Bray y Kurtz (1945)
Dyer	2% ácido cítrico pH 2	1:5; 4 h	Dyer (1894)
Truog	0.002 M H ₂ SO ₄ tamponizado a pH 3 com (NH ₄) ₂ SO ₄	1:200; 30 min	Truog (1930)
Morgan y Morgan modificado	0.5 M HOAc + 0.7 M NaOAc pH 4.8;	6:30; 30 min	Morgan (1941)
	1.25 M NH ₄ OAc + 0.03 M NH ₄ F pH 4.8	5:25; 15min	McIntosh (1969)
Mehlich-3	0.2 M HOAc + 0.25 M NH ₄ NO ₃ + 0.015 M NH ₄ F + 0.013 M HNO ₃ + 0.001 M EDTA pH 2.5	1:10; 5 min	Mehlich (1984)
Egnér et al.	3.5 M lactato de amónio + ácido acético, pH 3.75	1 :20, 120 min	Egnér et al. (1960)
B			
Fracionamento de P			Chang y Jakson (1957); Hedley et al (1982); Ruiz et al (1997).
Resinas ou membranas de troca iónica	1 - aniónica, 2 - aniónica+catiónica, y 3 - membranas aniónica+catiónica		Amer et al ¹ . (1955); Saunders ¹ (1964); van Raij ² (1986); Saggar et al ³ (1990); Fernandes y Coutinho ³ (1997).
Bandas de papel impregnadas con óxidos de Fe			van der Zee et al. (1987); Menon et al. (1988); Lin et al. (1991).
Goetite			Delgado (1996).
Electro-ultra- -filtración (EUF)			Neméth (1979, 1985).
Dilución isotópica ³² P			Olsen y Dean, 1965
C			
P _{H2O}	H ₂ O	1:20 (v/v), 22h + 1:60 60 min ⁴ ; 1:5, 30 min ⁵	Bingham ⁴ (1962); Sissingh ⁴ (1971); McDowell y Sharpley ⁵ (2001).
P _{CaCl2}	0.01 M CaCl ₂	1:5, 30 min	Schofield (1955).

Na Tabela 4.1 e na categoria A listam-se alguns métodos oficiais de extração de P do solo, usados como base de recomendações agronómicas. O fundamento destes métodos baseia-se na utilização de extractantes químicos que possuem, em princípio, uma capacidade de extracção de P similar ou “proporcional” ao das raízes das plantas. No entanto, a quantidade de P absorvida, excluindo os factores inerentes à própria planta, depende dos factores quantidade, intensidade e capacidade dos solos, assim como da cinética de desorção de P. Por este motivo, um método químico, por si só, não consegue integrar o conjunto de todos estes factores, sendo esta a principal razão da existência de uma tão grande diversidade de métodos analíticos. Estes métodos têm sido seleccionados, em princípio, por demonstrarem uma boa correlação com as extracções das culturas e a sua produção. Por este motivo, têm sido calibrados em classes de fertilidade válidas para determinadas condições edafo-climáticas. Na verdade, cada método extrai, com maior ou menor eficácia, determinadas formas de P do solo através de diversas reacções químicas: (i) solubilização de fosfatos de Ca, Fe, Al e outros catiões por ácidos diluídos (métodos de Bray, Dyer, Truog, Mehlich e Egnér et al.), (ii) precipitação ou complexação dos catiões que fixam o P, como o Ca, Fe e Al, juntamente com a desorção de P das superfícies de carbonato de cálcio ou de hidróxidos de Fe e Al através da utilização de aniões como o acetato (Morgan e Mehlich), fluoreto (Bray e Mehlich) e lactato (Egnér et al.) (iii) hidrólise da ligação entre o P e o catião fixador (Olsen et al.). O pH e os iões presentes no extractante determinam, por tanto, as formas e a quantidade de P extraído.

Dentro dos métodos da Categoria A, os que utilizam extractantes ácidos (Bray I, Dyer, Truog, Mehlich e Egnér et al.) costumam ser usados em solos ácidos. Por outro lado, o método de Olsen et al. (1954) ainda que tenha sido desenvolvido para um grupo de solos com características químicas e físicas muito distintas, tem sido usado habitualmente em solos neutros e alcalinos. Vários investigadores referem a independência dos resultados deste método relativamente ao tipo de solo, facto que não acontece nos métodos baseados em extractantes ácidos. O método de Olsen mostra ser adequado para a avaliação da biodisponibilidade de P, tanto em solos calcários como em solos ácidos medianamente meteorizados. É também o método analítico mais conhecido e mais utilizado estando actualmente em uso na Austrália, Canadá, Dinamarca, Espanha, Escócia, França, Grécia, Inglaterra, Itália, América do Norte e Nova Zelândia, entre outros países.

Quanto à natureza do P sorvido e extraído pelo NaHCO_3 (método de Olsen) alguns trabalhos indicam que em solos calcários parte do P quanti-

ficado corresponde fundamentalmente a fosfato adsorvido não especificamente, enquanto que em solos não calcários quantifica também uma fracção do P sorvido especificamente. O método de Olsen extrai as formas de P associadas à fase sólida em complexos com o Ca, ou com o Fe ou o Al e os fosfatos de cálcio mais solúveis. De facto, em solos ácidos e neutros, devido ao pH da solução extractante (8.5) ser superior ao da solução do solo há alguma remoção de P por troca de ligando com os iões OH^- . Nos solos calcários, o pH da solução do solo e da solução extractante são similares, facto que ocasiona apenas uma remoção do P adsorvido não especificamente através da substituição pelo HCO_3^- . Por outro lado, há solubilização dos fosfatos de cálcio mais lábeis, através da libertação de P, que acontece devido à formação de CaCO_3 entre os iões Ca^{2+} presentes na solução do solo e os iões CO_3^{2-} provenientes da protólise do HCO_3^- . Desta forma, o método de Olsen, devido à acção conjunta dos iões HCO_3^- e OH^- desorve P a partir do CaCO_3 e das superfícies dos hidróxidos de Fe e de Al. No entanto, em solos francamente meteorizados e com o P fortemente associado aos hidróxidos de Fe e de Al, solos nos quais as interacções biológicas (exsudação de ácidos orgânicos, micorrizas entre outras) são importantes na nutrição fosfatada das culturas, os métodos com extractantes ácidos como o de Truog e o de Bray I parecem quantificar com mais fidelidade o P desorvível dessas superfícies. O método de Olsen parece pois quantificar o P lábil (P em solução, factor intensidade e parte do P associado à fase sólida, factor quantidade), em distintos grupos de solos, e está também, relacionado com a capacidade tampão (factor capacidade) constituindo assim, em princípio, uma medida fiável do P biodisponível.

Na Categoria B da Tabela 4.1 listam-se os métodos que, apesar da sua reconhecida utilidade agronómica, não têm até agora classes de fertilidade atribuídas, e portanto, não são oficialmente utilizados como métodos suporte de recomendações agronómicas. O P quantificado por extracção com resinas (em grânulos ou em membranas), bandas de papel impregnadas com óxidos de Fe ou goetite, quer dizer, com superfícies que têm elevada afinidade para o fosfato e constituem assim “sinks, infinitos” oferecem boas correlações com o P extraído pelas culturas e são também geralmente independentes do tipo de solo. O P Olsen tem demonstrado uma elevada correlação ($r = 0.94$) com o P quantificado em bandas de papel impregnadas com óxidos de Fe ou com resinas ($R^2 = 0.85$).

A electro-ultrafiltração (EUF) está relacionada com a biodisponibilidade de P a curto e médio prazo, mas a sua utilidade parece ser boa unicamente em grupos de solos com propriedades semelhantes. Este será o principal

motivo pelo qual alguns investigadores referem não encontrar correlações significativas entre o P biodisponível e o P quantificado por EUF para um tempo de 30 minutos. Referem-se dificuldades analíticas no processo de extracção, nomeadamente modificações no gradiente de pressão.

Todos estes métodos, além da sua correlação com as extracções também permitem quantificar no mesmo extracto outros nutrientes. Necessitam todavia de melhorar alguns procedimentos analíticos e ser calibrados para a atribuição de classes de fertilidade até que possam ser utilizados para trabalho técnico e de aconselhamento.

O fraccionamento de P, para além de permitir a sua quantificação, permite principalmente associar o P a determinadas fases sólidas do solo. O método da diluição isotópica requer equipamento sofisticado, e apesar de não poder ser considerado como um método de rotina, é universalmente utilizado em investigação pelo seu elevado rigor na quantificação de P lábil, como já foi referido anteriormente, e também na avaliação da dinâmica do P no sistema solo-planta e solo-água.

Enquanto que os métodos anteriores (Categorias A e B) se relacionam basicamente com o factor quantidade (P sorvido), os métodos da categoria C estão mais relacionados com o factor intensidade (P em solução). O P quantificado numa solução aquosa, ainda que mostre ser independente do tipo de solo, apresenta valores normalmente baixos, o que torna o método inadequado para solos pobres em P. Como exemplo, podemos referir o valor de 1.6 mg kg^{-1} como um valor considerado elevado segundo este método. Neste método há uma diluição elevada do solo, o que ocasiona a dissolução de fosfatos de cálcio e desorção de P, obtendo-se valores baixos mas bem relacionados com o P em solução (factor intensidade). Para além do seu significado agronómico, observa-se que o P desorvido em água ou em CaCl_2 para as relações solo:solução indicadas na Tabela 4.1, isto é, 1:5, está também relacionado com a quantidade de P em solução que foi libertado pelo solo e transferido para as águas de escoamento superficial ou de drenagem sub-superficial.

Significado agronómico de um método

A atribuição de um significado agronómico a um índice de disponibilidade de P requer um conjunto de procedimentos que para além de demorados são bastante dispendiosos. A selecção de um método com significado agronómico passa pelos procedimentos de (i) correlação e de (ii) calibração.

Correlação

Este procedimento é efectuado de forma a testar se a quantidade de P extraída pelo método em avaliação está ou não significativamente correlacionado com as extracções em P da planta. Pode ser efectuado através de ensaios em vasos, com a máxima heterogeneidade em termos de disponibilidade de P, e sem que ocorram deficiências noutros nutrientes ou factores de produção. Após a quantificação do teor em P do solo extraído através desse método, correlacionam-se esses valores com as respectivas extracções de P pelas culturas. Uma correlação significativa indica que o método extrai uma quantidade de P que é proporcional à quantidade de P extraída pelas culturas. Nesta situação, pode ser obtida uma equação de regressão que permite estimar a quantidade de P extraída pela cultura, a partir de um determinado nível de P no solo que é extraído pelo método em apreciação.

Calibração

A fase de calibração pretende dar um significado agronómico ao método. Tem como objectivo avaliar a probabilidade de resposta sobre a produção da cultura decorrente da aplicação do nutriente em causa. A calibração do método deve ser realizada através de numerosos ensaios de campo, instalados nas distintas unidades solo da região em estudo. Envolve, deste modo, recursos materiais e humanos consideráveis sendo realizada pelos laboratórios oficiais. Em Portugal o método considerado oficial de quantificação do P “assimilável” no solo é o método de Egnér et. al. - P-Al (1960), para o qual estão definidas cinco classes de fertilidade (Tabelas 4.2 e 4.3) com o seguinte significado agronómico:

Tabela 4.2 - Significado agronómico das classes de fertilidade (P-Al).

Classes de Fertilidade	Significado agronómico
Muito baixa	Produção relativa sem adição de P < 50 %
Baixa	Produção relativa sem adição de P de 50 a 75 %
Média	Produção relativa sem adição de P de 75 a 95 %
Alta	Produção relativa sem adição de P de 95 a 99 %
Muito Alta	Produção relativa sem adição de P > 99%

Tabela 4.3 - Classificação dos solos quanto ao teor em P quantificado pelo método Egnér et. al. (1960)

P_2O_5 - Al (P_2O_5 , mg kg ⁻¹)	P- Al (P, mg kg ⁻¹)	Classes de fertilidade
≤ 25	≤ 11	Muito baixa
26 - 50	12 - 22	Baixa
51 - 100	23 - 44	Média
101 - 200	45 - 87	Alta
> 200	> 87	Muito Alta

Fonte: Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva

Como se pode observar, para a classe de fertilidade muito baixa considera-se que valores de P-Al ≤ 11 mg kg⁻¹ conduzam a uma também baixa produção relativa. Neste caso a adição de P ao solo conduzirá a um aumento significativo na produção. Esta classificação, (Tabelas 4.2 e 4.3) indica pois, que em termos agronômicos, e para a generalidade das culturas, a aplicação de P ao solo apenas será de aconselhar até à classe de fertilidade média, ou seja até valores de P-Al de 44 mg kg⁻¹ ou de P-Olsen de 23 mg kg⁻¹ (Tabela 4.4).

Resultados de fitodisponibilidade de P e correlação com o método de Olsen em solos de Portugal

Para o grupo de solos já referido testou-se a correlação entre o P extraído pelo método de Olsen e o P total absorvido pelas plantas, de forma a vaiar a capacidade do método de Olsen como um método com significado agronómico para os solos ácidos de Portugal. Para isso, realizou-se um ensaio em vasos, com três culturas sucessivas até completa extracção do P considerado biodisponível do solo, tendo-se verificado existir uma elevada correlação ($r = 0.930$, $p < 0.001$) entre o P quantificado pelo método de Olsen e o P extraído pelas plantas. A equação de regressão entre o P extraído pelas culturas (PDT, mg kg⁻¹) e o teor em P-Olsen do solo toma, neste caso, a seguinte forma (Equação 4.1, figura 4.2a):

$$PDT = -6.25 + 1.38P\text{-Olsen} + 0.018(P\text{-Olsen})^2$$

$$R^2 = 0.840 \quad (p < 0.001) \quad [4.1]$$

O ajuste dos resultados ao modelo change-point (Figura 4.2b) indica um ponto de inflexão correspondente ao valor de P-Olsen de 52.9 mg kg⁻¹, de acordo com as seguintes Equações:

$$\begin{aligned} \text{PDT}_1 &= -12.5 + 2.3 \text{P-Olsen} \\ \text{P-Olsen} &< 52.9 \text{ mg kg}^{-1} \end{aligned} \quad [4.2]$$

e

$$\begin{aligned} \text{PDT}_2 &= 109.2 + 8.6(\text{P-Olsen} - 52.9) \\ \text{P-Olsen} &> 52.9 \text{ mg kg}^{-1} \end{aligned} \quad [4.3]$$

$R^2 = 0.918$

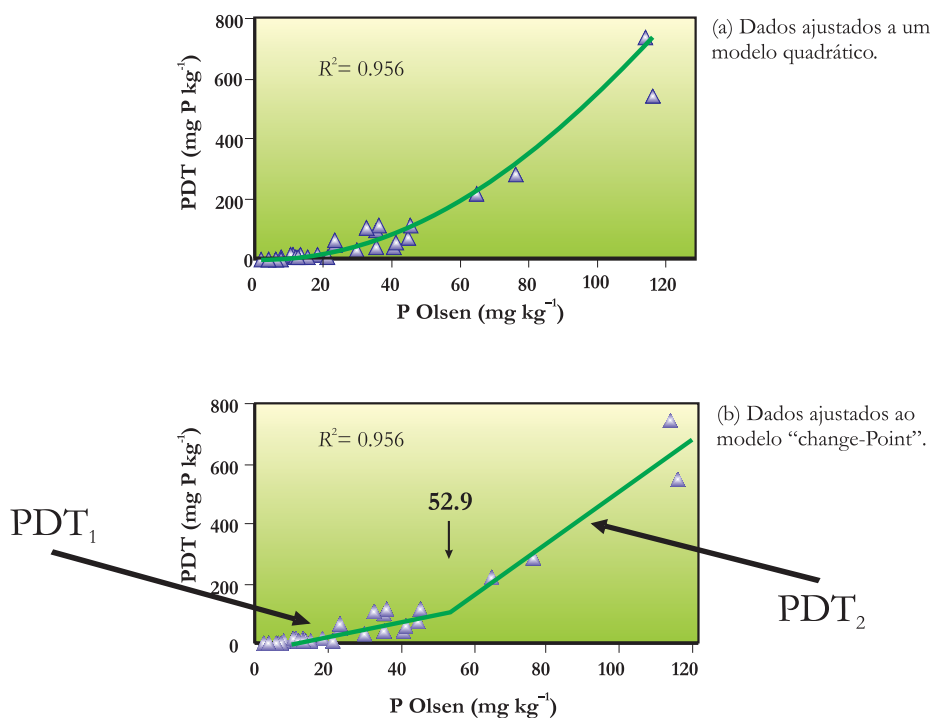


Figura 4.2 - Relação entre o fósforo disponível total (PDT) e o teor em fósforo do solo quantificado pelo método de Olsen.

Estes resultados indicam que o método de Olsen pode servir como um método com interesse agronómico em solos de reacção ácida. Os resultados indicam também que para valores de P-Olsen ≥ 53 mg kg⁻¹ a capacidade de de-

sorção de P do solo para as plantas aumenta significativamente, sugerindo que a em termos médios a capacidade de retenção de P pelo solo foi excedida.

De forma a obter alguma informação sobre um possível significado agronómico para os valores de P extraídos pelo método de Olsen, efectuou-se a correlação entre os dois métodos de extracção para solos com valores de pH <6.5: o método considerado oficial, e para o qual estão definidas classes de fertilidade (Egnér et al., 1960) e o método de Olsen (Olsen et al., 1954). A correlação entre os dois métodos foi muito elevada obtendo-se uma equação de regressão com a forma:

$$P\text{-Olsen}=2.35+0.45P\text{-Al} \quad [4.4]$$

$$(R^2=0.908, p < 0.001)$$

A partir desta equação de regressão, estimaram-se os valores de P-Olsen correspondentes às várias classes de fertilidade actualmente estabelecidas para o método de Egnér et al. (P-Al, tabela 4.4).

Tabela 4.4 – Classes de fertilidade do solo para o método de Olsen (P-Olsen) estimado pela Equação 4.4.

P-Al (P, mg kg ⁻¹)	Classes de fertilidade	P-Olsen (P, mg kg ⁻¹)
≤ 11	Muito baixa	≤ 8
12 - 22	Baixa	9 – 13
23 - 44	Média	14 - 23
45 - 87	Alta	24 - 41
> 87	Muito alta	> 41

Fonte: Horta et al. (2010)

Apesar de não ter sido efectuada a fase de calibração para o método de Olsen é possível ter uma aproximação ao significado agronómico dos valores de P-Olsen para os nossos solos ácidos e, com certa reserva uma predição de valores de P-Olsen a partir de valores de P-Al, tornando possível uma melhor interpretação e comparação com valores encontrados na bibliografia para outras regiões geográficas. Um valor de P-Olsen entre 20 a 25 mg kg⁻¹ é considerado um valor correspondente a uma classe de fertilidade elevada em solos de outras regiões do Mundo. Para os nossos solos um valor de P Olsen de 23 mg kg⁻¹ será o valor a partir do qual em termos agronómicos a probabilidade de resposta das culturas a aplicação de fertilizantes fosfatados é baixa.

A equação 4.5 dá uma ideia sobre as formas de P extraídas pelas plantas. Como se observa estas formas provêm das mesmas fracções, extraídas quer

pelo método de Olsen (Equação 2.1), quer pelo método de Egnér et al. (Equação 2.2)

$$\text{PDT (mg kg}^{-1}\text{)} = 46.4 + 0.64P_{\text{NaOH}} + 0.97P_{\text{cb}} \quad (\text{R}^2_{\text{aj}} = 0.974, p < 0.001) \quad [4.5]$$

Conclusões

Os resultados deste ensaio indicam que o método de Olsen, nestes solos, tem um claro valor agronómico. Sugerem também que o método de Olsen quantifica o P associado às superfícies mais activas na dinâmica do P, quer dizer, a superfícies de compostos pouco cristalinos de Fe e de Al, e a complexos organo-metálicos, que maioritariamente constituem também as formas de P biodisponíveis. O ajuste de duas relações lineares a estes resultados permite calcular um valor de “change point” que se situa em valores de P Olsen de cerca de 50 mg kg⁻¹. Para valores superiores a este há um rápido aumento do P absorvido pelas plantas e, por tanto, desorvido pelo solo. O P-Olsen tende, portanto, a infraestimar o P fitodisponível à medida que o seu valor aumenta.

4.2. Índices de disponibilidade com significado ambiental

O conhecimento do risco de perda de P e, em concreto, da quantidade de P que um solo pode libertar para as águas de escoamento superficial ou de drenagem interna, é fundamental quando se pretende estimar o efeito sobre os sistemas aquáticos (rios e albufeiras) e águas subterrâneas decorrentes de certas práticas agrícolas, como sejam a adubação, a incorporação de resíduos orgânicos e a mobilização do solo.

A avaliação da capacidade de desorção do P do solo para as águas em diversos ambientes pode ser efectuada em laboratório. Para isso, alguns investigadores utilizaram várias relações solo:solução, simulando o que poderá ocorrer na natureza em sistemas mais diluídos como cursos de água ou albufeiras (relações elevadas como, por exemplo, 1:10 000), em águas de escoamento superficial (1:1 000) ou de drenagem (1:100) e em equilíbrio com a solução do solo (1:1). A quantidade de P que um solo pode transferir

para a água está relacionada em geral, não só com a quantidade sorvida, mas também, e fundamentalmente com a saturação em P das superfícies sorventes. De facto, nos solos saturados (sobrefertilizados) o P encontra-se retido com menor energia, o que aumenta a capacidade de libertação e transferência de P da fase sólida do solo para a água. No entanto, a relação solo:solução e o tempo de desorção demonstram também influenciar significativamente e positivamente a quantidade de P desorvida de acordo com a seguinte expressão

$$P_{des} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = KP_0 W^a t^b \quad [4.6]$$

K, a e b, são constantes características do solo, P_0 é o conteúdo em P do solo considerado disponível, W é a relação solo:água e t o tempo de desorção.

Esta expressão permite quantificar as perdas de P para a água, conhecendo o valor dos expoentes a e b, específicos logicamente para distintos grupos de solos.

A existência de uma relação entre o conteúdo em P do solo e a concentração em P da água de escoamento superficial ou de drenagem tem levado a que se tentem estabelecer níveis críticos de P no solo com significado ambiental. Deste modo, tem-se avaliado o risco de perda de P através de (i) relações entre o P quantificado por um método agronómico e a concentração em P na água de drenagem, obtendo-se um valor crítico que foi chamado de “change-point” (Heckrath *et al.*, 1995), ou (ii) um valor crítico para o grau de saturação em fósforo (GSF), ou seja, a relação entre o P sorvido pelo solo e a sua capacidade máxima de sorção.

Change-point

O “change-point” ou “ponto de inflexão” do declive é quantificado através de uma curva Q/I “invertida” que relaciona um método agronómico (factor quantidade) com a concentração de P nas águas de escoamento ou de drenagem (factor intensidade). Recordemos que o P_{H_2O} ou o P_{CaCl_2} estão relacionados com as perdas de P para as águas de escoamento superficial ou de drenagem interna respectivamente, e são normalmente utilizados quando faltam valores em condições reais.

Esta relação Q/I descreve-se, em geral, bem através de uma simples equação quadrática. No entanto, para a determinação do “change-point”

procede-se ao ajuste dos dados a duas relações lineares de declive significativamente diferente. O “change-point” é o valor do método agronómico correspondente ao ponto de inflexão do declive entre essas duas relações lineares e indica que para valores superiores a ele o risco de perda de P é significativamente mais elevado por cada unidade de incremento no P do solo (factor quantidade).

O “change-point” indica pois, que a capacidade de sorção de P pelo solo foi em essência excedida, e em consequência, aumenta significativamente a desorção de P. Permite assim identificar uma quantidade de P avaliada por um método agronómico com um risco potencial de libertação de P, conferindo um significado ambiental a estes métodos. O método de Olsen e de Mehlich-3 têm sido os mais utilizados para este fim. No entanto, esta avaliação e utilidade agro-ambiental apresenta algumas limitações, como sejam: (i) quando a relação solo:solução é elevada e/ou é pequeno o intervalo de valores de P dos solos, as relações Q/I são lineares e não há identificação do “change-point”, (ii) amplos intervalos de valores de P no solo podem resultar em mais de um valor de change-point, (iii) em geral, o valor do indicador agronómico correspondente ao “change-point” é excessivo, e é frequente que o valor de P em solução que lhe corresponde seja superior ao valor admissível em termos ecológicos para a qualidade da água subterrânea de 0.1 mg L^{-1} . Por outro lado, nem sempre existe correlação entre o método agronómico e a quantidade de P (kg ha^{-1}) perdido para os sistemas aquáticos. Este facto deve-se, fundamentalmente, à grande variabilidade no volume de água de escoamento superficial gerado em distintas condições edafo-climáticas. Também, as perdas de P (kg ha^{-1}) ao nível da bacia hidrográfica são fortemente influenciadas pelo conteúdo em P da área que está imediatamente adjacente aos cursos de água ou albufeiras e da existência ou não de zonas ripícolas. Apesar destes factos, alguns investigadores referem que uma equação exponencial descreve bem a relação entre as perdas de P (por ha e ano) e a concentração em P da água de drenagem em solos alemães de distinta textura e sobrefertilizados.

Grau de Saturação em Fósforo

O Grau de Saturação em Fósforo (GSF) calculado como

$$\text{GSF}(\%) = \left(\frac{P_{\text{ox}}}{0.5(\text{Fe}_{\text{ox}} + \text{Al}_{\text{ox}})} \right) \quad (\text{mmol kg}^{-1}) \quad [4.7]$$

Permite identificar um nível de saturação em P no solo acima do qual as

perdas de P originam níveis deste elemento na água considerados indesejáveis em termos ambientais. Existe uma correlação significativa entre o grau de saturação em P e o P desorvido e solúvel na água de drenagem.

Este índice foi inicialmente desenvolvido para solos ácidos e arenosos holandeses, nos quais os óxidos e hidróxidos de Fe e Al pouco cristalinos são as principais superfícies adsorventes de P. Valores do índice superiores a 25 % indicam risco elevado de perda de P por escoamento ou drenagem relativamente ao valor standard de qualidade da água subterrânea de 0.1 mg L⁻¹. Este enfoque tem também algumas limitações uma vez que o valor crítico de GSF varia também com outras características do solo. Deste modo, é conveniente agrupar os solos com características semelhantes de pH, de processos pedogenéticos e de textura e, identificar para cada grupo os respectivos “níveis críticos”. Outra limitação é a utilização para todos os solos do valor 0.5 (Equação 4.7) como factor de saturação o que conduz em alguns casos a uma sobreestimação. Por este motivo alguns investigadores aconselham que no cálculo do GSF se omita esse factor. Também não é correcto admitir que os óxidos pouco cristalinos de (Fe_{ox} e Al_{ox}) são as únicas e melhores variáveis explicativas na predição da capacidade de sorção de P em todos os solos. Borggaard (2004b) sugere o uso da seguinte equação para o cálculo da capacidade de adsorção de fósforo (P_{calc})

$$P_{\text{calc}} = 0.22Al_{\text{ox}} + 0.12Fe_{\text{ox}} + 0.02(Fe_{\text{d}} - Fe_{\text{ox}}) \quad R^2 = 0.82 \quad [4.8]$$

Na qual P_{calc}, Al_{ox}, Fe_{ox} e Fe_d são expressos em mmol kg⁻¹.

Alguns investigadores referem um valor de P Olsen de 85 mg kg⁻¹ como correspondendo a um GSF de 25 %, (valor limite em termos ambientais) e, indicam 70 mg kg⁻¹ como um valor excessivo em termos agronómicos. Assim, estas duas abordagens não conseguem dar uma resposta universalmente aceitável para predizer a capacidade potencial de libertação de P. Isto é devido, fundamentalmente, ao facto de que a transferência de P do solo para a água depende de factores edáficos mas, quando se pretende contabilizar a quantidade transferida por escoamento ou erosão, depende também de factores climáticos e topográficos. No caso das perdas de P por drenagem interna, depende também, dos processos dominantes no transporte de água no solo e das características do solo sub-superficial.

Até agora, os métodos agronómicos não têm sido muito utilizados na sua capacidade para predizer a capacidade de desorção de P do solo para a água, com excepção dos de Olsen e de Mehlich que têm demonstrado poder

quantificar a transferência de P para as águas de drenagem e de escoamento superficial. A utilidade do método depende das propriedades do solo (como por ex. do teor em Al e C orgânico) e da sua capacidade tampão. Isto é, para que um método agronómico seja capaz de prever a transferência de P para a água é necessário que traduza a influência dos factores edáficos na desorção de P. Tendo em conta estas considerações, o método de Olsen evidencia diferenças significativas nas perdas de P em solos com características distintas e é sensível à capacidade tampão dos solos, Por isso foi testado na sua capacidade para desorver P, quer para as plantas quer para as águas.

Resultados de desorção de P em meio aquosos

O potencial de libertação de P em sistemas aquosos e em condições estáticas foi avaliado para este conjunto de solos, simulando-se em laboratório o que pode acontecer nos sistemas aquáticos naturais.

A metodologia seguida neste ensaio, baseou-se na utilização de três relações solo:solução (1:100; 1:1000 e 1:10000). Usou-se $\text{CaCl}_2 \times 10^{-3}$ M como solução, dado que pode ser uma aproximação aos electrólitos que se podem encontrar em ambientes naturais (sistemas aquáticos e solução do solo). O solo (finamente moído) e a solução colocaram-se em frascos de polietileno que se agitaram por vaivém a 2 Hz durante 30 min nos primeiros dias e depois uma vez por semana. A amostragem efectuou-se depois da agitação durante 2 min, tomando 2ml (1:100), 4 ml (1:1000) ou 6 ml (1:10000) da suspensão. A primeira amostragem foi efectuada aos 14 dias, a segunda aos 29 dias, depois a intervalos de 30 dias até aos 180 dias, e a última aos 218 dias. Esta amostra foi centrifugada a $\approx 1.04 \times 10^5 \text{ m s}^{-2}$ durante 15 min, determinando-se posteriormente o P no sobrenadante (Murphy e Riley, 1962).

A capacidade de desorção de P por um electrólito diluído apresenta-se distinta nos diversos solos. Assim, nos solos em que a precipitação de P tenha sido substancial a desorção de P por um electrólito diluído parece estar controlada principalmente pelo produto de solubilidade de fosfatos edafogénicos ricos em cálcio. Neste caso, a quantidade libertada aumenta com a diminuição da relação solo:solução. Por outro lado, em solos com um equilíbrio entre formas adsorvidas e precipitadas, ou fundamentalmente com P adsorvido, a desorção de P provém a elevadas relações solo:solução (1:100 e 1:1000) do P adsorvido mais debilmente, e a baixas relações solo:solução (1:10000) principalmente do P adsorvido com maior energia. Nesta situação

a quantidade de P libertada não aumenta nas relações solo:solução muito baixas (como 1:10000) pois pode ver-se limitada não só pela modesta dissolução de fosfatos mas também pela reabsorção do P libertado (Fig.4.3).

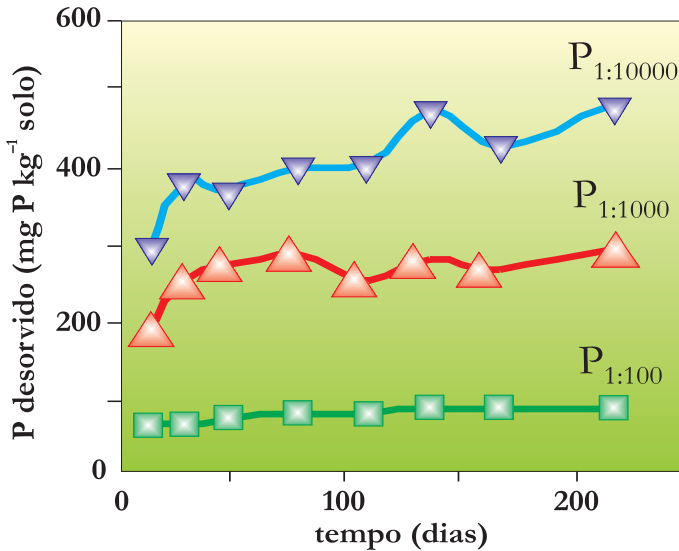


Figura 4.3 - Fósforo desorvido por um dado solo em distintas relações solo:solução ao longo do tempo.

A capacidade de um método com interesse agronómico poder também estimar a perda potencial de P para as águas de drenagem, de escoamento superficial ou sistemas aquáticos apresenta-se limitada. Observou-se que em solos ácidos, o método de Olsen parece sobrestimar o P desorvido por um electrólito diluído ocorrendo o contrário em solos calcários. O método de Olsen e um electrólito diluído apresentam distinto comportamento no que respeita à desorção de P. este comportamento depende fundamentalmente da partição entre formas de P no solo adsorvidas ou precipitadas. Deste modo, solos com valores semelhantes de P Olsen desorvem quantidades distintas de P para um electrólito diluído. No entanto, a inclusão numa regressão múltipla de propriedades mineralógicas relacionadas com esta partição do P entre formas adsorvidas e precipitadas, como sejam o Fe_d , o Fe_{ox} , e Ca de troca, ou seja relacionadas com a superfície reactiva do solo, melhoram significativamente ($R^2 > 0.57$) a capacidade preditiva de desorção do método de Olsen.

Equações de predição da quantidade de P desorvida ($mg\ kg^{-1}$) a longo prazo pelo solo por um electrólito diluído

$$P_{1:100} = 9.2 + 0.004(POlsen)^2 - 0.15Fe_{ox} \quad R^2 = 0.666 \quad (p < 0.001) \quad [4.9]$$

$$P_{1:1000} = 9.4 + 0.014(POlsen)^2 - 0.088Fe_d \quad R^2 = 0.827 \quad (p < 0.001) \quad [4.10]$$

$$P_{1:10000} = -10.6 + 0.027(POlsen)^2 + 0.11Fe_d + 0.84Ca \quad R^2 = 0.930 \quad (p < 0.001) \quad [4.11]$$

O ajuste dos resultados deste ensaio, a duas equações lineares de declive significativamente diferente (modelo de change-point), que relacionam a quantidade de P desorvido e o valor de P-Olsen dos solos, mostrou um nítido ponto de inflexão para qualquer relação solo:solução (Figura 4.4). Assim, para a relação 1:100, o ponto de inflexão situa-se no valor de P Olsen de 21 mg kg⁻¹ e para as relações, 1:1000 e 1:10000 de 57 e 56 mg kg⁻¹ respectivamente. Como se pode observar pela Figura 4.4, o declive da recta a partir do ponto de inflexão aumenta acentuadamente, observando-se que o valor de P em solução correspondente ao ponto de inflexão é inferior a 0.02 mg L⁻¹ para a relação solo:solução 1:10000, mas para a relação 1:1000 está próximo do valor 0.05 mg L⁻¹, valor considerado crítico para a eutrofização provocada por águas de escoamento superficial.

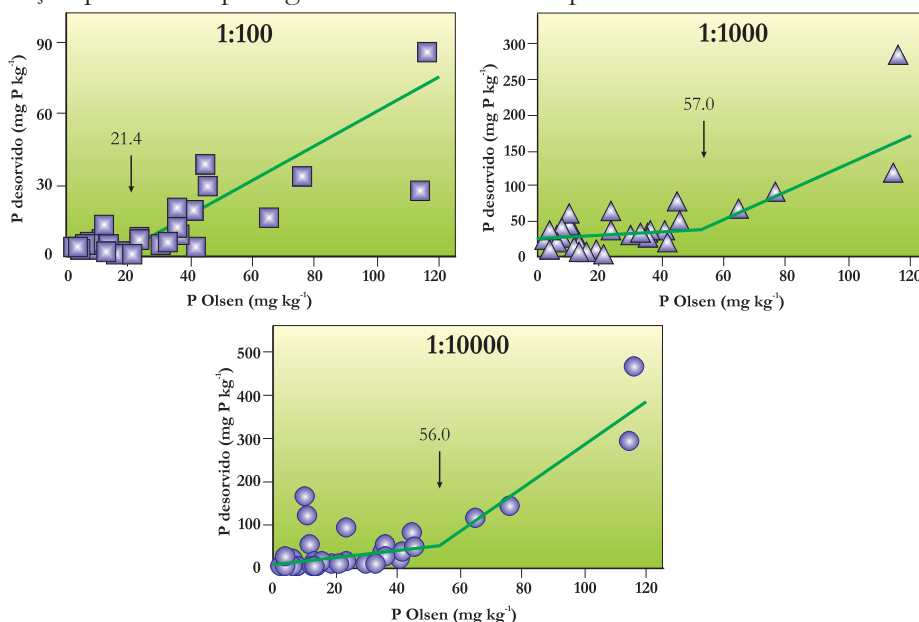


Figura 4.4 - Fósforo desorvido em distintas relações solo:solução relativamente ao teor em fósforo do solo quantificado pelo método de Olsen, ajustado ao modelo «change point».

Para este conjunto de solos a retenção de fosfato está essencialmente saturada para valores de P-Olsen de 50 mg kg⁻¹. Para valores superiores a este, a capacidade de retenção de fosfato pelo solo é baixa e a quantidade de P desorvida por electrólitos diluídos, assim como a absorvida pelas plantas é elevada. É importante ainda notar que o valor do ponto de inflexão de 21 mg kg⁻¹ na relação solo:solução 1:100 é um valor compatível com uma adequada nutrição das plantas (corresponde ao valor próximo do limite superior da classe de fertilidade média).

A Tabela 4.5 ilustra numa situação real a perda de P por lixiviação ao longo do perfil, num Regosolo com uso frutícola (pomar de macieiras). Como se pode observar o teor em P do solo é Muito Alto na camada arável, evidenciando uma excessiva aplicação de P. Esta sobrefertilização ocasionou lixiviação do P, através das águas de drenagem interna, observando-se a 1 m de profundidade esse transporte/acumulação.

Tabela 4.5 - Caracterização analítica de um perfil de um Regosolo com uso frutícola

Parâmetro/camada ou horizonte	Ap 0.0 - 0.40m	C 0.40 - 0.75m	C 0.75 - 1.0m
Cor (seco)	10 YR 5/3 Pardo	10 YR 5/3 Pardo	10 YR 5/3 Pardo
Dap	1.41	1.35	1.42
Classe de Textura	Franco-Arenoso	Franco	Franco-Arenoso
Argila (%)	19.4	17.3	19.2
Limo (%)	14.0	18.6	18.0
Areia Fina (%)	26.1	34.5	24.8
Areia Grossa (%)	40.6	35.7	37.9
CE (1:5, dS/m)	0.05	0.07	0.05
M.O. (%)	2.8 (Médio)	1.5 (Baixo)	1.1 (Baixo)
pH (H ₂ O)	5.8 (Pouco Ácido)	4.8 (Ácido)	5.0 (Ácido)
pH (KCl)	4.7	4.1	4.1
P₂O₅ (mg kg⁻¹)	347 (Muito Alto)	140 (Alto)	166 (Alto)
K ₂ O (mg kg ⁻¹)	322 (Muito alto)	224 (Muito Alto)	260 (Muito Alto)
Ca ²⁺ (cmol ₍₊₎ kg ⁻¹)	3.60 (Baixo)		
Mg ²⁺ (cmol ₍₊₎ kg ⁻¹)	0.50 (Muito Baixo)		
Na ⁺ (cmol ₍₊₎ kg ⁻¹)	0.08 (Muito Baixo)		
K ⁺ (cmol ₍₊₎ kg ⁻¹)	0.90 (Alto)		

Fonte: Horta (2009)

Conclusões

Os resultados deste ensaio indicam que, nos solos em que a precipitação do P foi elevada a desorção de P por um electrólito diluído parece estar controlada principalmente pelo produto de solubilidade de fosfatos edafo-

génicos ricos em cálcio. Neste caso a quantidade de P libertada aumenta com a diminuição da razão solo:solução. Por outro lado, nos solos com um equilíbrio entre formas adsorvidas e precipitadas ou fundamentalmente com o P adsorvido, a desorção de P provém a elevadas relações solo:solução (1:100 e 1:1000) do P adsorvido mais debilmente, e a baixas relações solo:solução (1:10000) principalmente o P adsorvido com maior energia. Nesta situação a quantidade de P libertada não aumenta em relações solo:solução muito baixas (como 1:10000) pois pode estar limitada no solo pela modesta dissolução de fosfatos e também pela readsorção do P libertado. O extractante de Olsen parece possuir maior capacidade de desorver o P que se encontra adsorvido por troca de ligando nas superfícies da fase sólida (Fe-P e Al-P) e de hidrolizar os fosfatos de Fe e Al que um electrólito diluído. Por outro lado este extractante não parece possuir capacidade de extrair quantidades elevadas de P presente na forma de fosfatos. De facto, o método de Olsen usa uma relação solo:solução 1:20 e 30 min de tempo de extracção, o que pode ser insuficiente para se obter um valor que se relacione proporcionalmente com o P potencialmente libertado pela dissolução de fosfatos. O método de Olsen e um electrólito diluído apresentam pois distinto comportamento na capacidade de desorver P, comportamento que depende essencialmente da partição do P entre formas adsorvidas e precipitadas. Por isso, solos com valores semelhantes de P-Olsen desorvem quantidades distintas de P para um electrólito diluído. No entanto, a inclusão numa regressão múltipla de propriedades mineralógicas relacionadas com a partição do P entre formas adsorvidas e precipitadas, como sejam o Fe_d , Fe_{ox} e Al_{ox} (ou seja, relacionadas com a superfície reactiva do solo) melhora significativamente ($R^2 > 0.57$) a sua capacidade predictiva da desorção de P. Quando se ajustam os resultados a duas equações lineares de declive significativamente diferente (modelo “change-point”) que relaciona a quantidade de P desorvido e o P-Olsen observa-se também um nítido ponto de inflexão (“change-point”) para qualquer relação solo:solução. Para a relação 1:100, este ponto de inflexão situa-se em valores de P-Olsen de 21 mg kg⁻¹ e para as relações 1:1000 e 1:10000 de 57 e 56 mg kg⁻¹ respectivamente. O P em solução correspondente ao ponto de

inflexão é inferior a 0.02 mg L^{-1} para a relação 1:10000, mas para a relação 1:1000 está próximo do valor 0.05 mg L^{-1} considerado crítico para a eutrofização nas águas de escoamento superficial.

Em conclusão, a capacidade de retenção de fosfato por estes solos está essencialmente saturada para valores de P Olsen de 50 mg kg^{-1} e se considerarmos as perdas de P em águas de drenagem interna para valores de P Olsen de 20 mg kg^{-1} . Para valores superiores a este a capacidade de retenção de fosfato pelo solo é baixa e, tanto a quantidade de P desorvida para electrólitos diluídos como a absorvida pelas plantas é alta.

O comportamento destes solos Portugueses face à sorção/desorção, leva a concluir que a sua baixa a média capacidade em adsorver P e a sua vulnerabilidade a perdas de P para valores de P no solo não muito elevados, fazem com que nestes se exija uma cuidadosa gestão agronómica do P.

5- Fertilizantes Fosfatados

O fósforo utilizado no fabrico da maioria dos fertilizantes fosfatados provém de jazidas situadas em diversos locais do globo, que constituem um recurso natural de fósforo limitado. Alguns dados apontam para um esgotamento das reservas de fósforo facilmente acessíveis, num prazo máximo de 200 anos.

Estas jazidas de P dizem respeito a depósitos de origem sedimentar, ígnea e biogénica. Os dois primeiros são os mais importantes sob o ponto de vista económico. Os depósitos de origem sedimentar localizam-se principalmente nos EUA, Sudeste do México, Marrocos, Noroeste do Saara e Médio Oriente, e os de origem ígnea na África do Sul, Rússia, Finlândia e Brasil. Os EUA, Marrocos e Rússia, possuem cerca de 67 % das reservas fosfatadas mundiais. Os depósitos de origem biogénica são originados por dejectos de aves, contêm uma elevada concentração em azoto orgânico, e têm actualmente uma pequena importância económica (guano e alumínio-fosfatos). A maioria dos fosfatos de origem ígnea (rocha fosfatada) pertence ao grupo da apatite (fosfato cristalino de cálcio) que tem uma mineralogia bastante complexa, contendo diversas impurezas normalmente oligoelementos como por ex. cádmio. A fosforite é uma forma de apatite amorfa ou criptocristalina, constituída por fosfato tricálcico de origem sedimentar, geralmente associada a carbonatos de Ca e Mg, óxidos de Fe e Al podendo ainda conter quantidades vestigiais de outros oligoelementos.

Em Portugal o consumo de fertilizantes fosfatados tem-se mantido praticamente constante como se pode observar na Fig. 5.1.

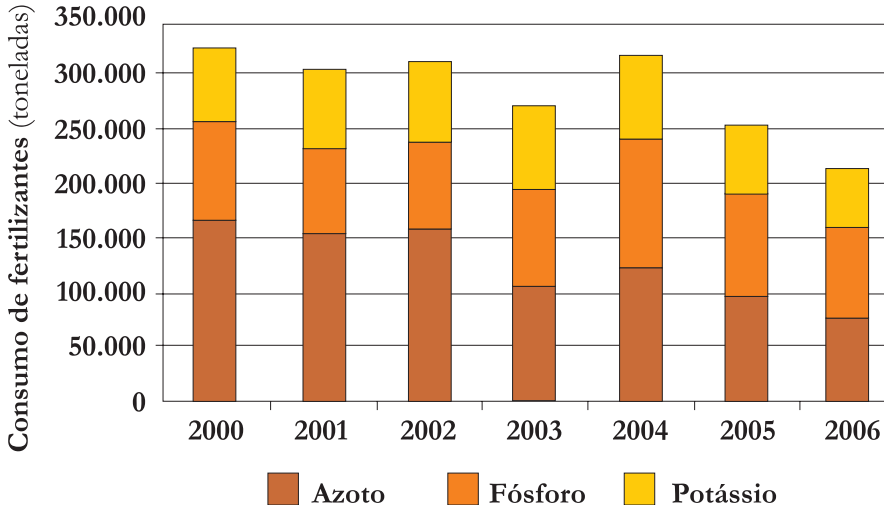


Figura 5.1 - Consumo de fertilizantes (toneladas) em Portugal no período 2000-2006 (REA, 2007).

Dados da FAO indicam no entanto, uma redução no consumo de fertilizantes fosfatados no nosso país: um consumo de 73 000 t em 1994 para 58 000 t em 2002. Este foi o ano com menor consumo de fertilizantes fosfatados. Também se pode observar um decréscimo no consumo global de fertilizantes nos últimos anos. Contudo, este decréscimo tem sido conseguido principalmente à custa da redução no consumo de fertilizantes azotados (Fig 5.1).

No nosso País, o uso racional de fertilizantes, nomeadamente dos fosfatados nem sempre tem sido o mais correcto. Na verdade, ainda hoje é frequente a realização de planos de fertilização com aplicação de quantidades elevadas de P em fundo, partindo do princípio que este elemento é pouco móvel no solo e aí permanecerá durante anos. Esta premissa tem revelado não corresponder à verdadeira dinâmica do P nos nossos solos, que apresentam fraca a média meteorização e consequentemente fraca a média capacidade de sorção de fosfato (Capítulos 3 e 4). Além disso, a relação entre fertilização fosfatada e eutrofização das águas superficiais é muitas vezes desconhecida ou ignorada. De facto, a minimização do efeito negativo da fertilização na qualidade das águas subterrâneas e superficiais tem sido feito exclusivamente em relação ao azoto, limitando o Quadro Normativo em vigor, a quantidade incorporada e as épocas de aplicação. Tem sido este facto, que justifica o decréscimo global no consumo de fertilizantes.

Como já foi referido, o teor em P do solo é normalmente baixo e inferior ao exigido pelas culturas agrícolas. Deste modo, a utilização de fertilizantes fos-

fatados é fundamental para a produtividade agrícola. A Fig 5.2 evidencia uma clara assimetria na distribuição das classes de fertilidade do solo em P não só entre diferentes regiões do País como também dentro da mesma região: (i) onde é maior a intensificação agrícola (ex: Beira Litoral) aumenta a percentagem de solos sobrefertilizados em P e, (ii) existe uma nítida repartição dos solos ou em classes de fertilidade baixa a muito baixa (sem ou com baixa aplicação de fertilizantes) ou alta a muito alta. Estes resultados sugerem, que quando se efectua a fertilização fosfatada há tendência a aplicar doses elevadas de P, acima das necessidades das culturas e da capacidade de retenção do solo. A classe de fertilidade média apresenta em quase todas as regiões avaliadas uma menor representatividade. Esta análise evidencia a necessidade de se estabelecer uma estratégia Nacional para a gestão do P no solo. Na verdade, a aplicação de fertilizantes fosfatados tem sido efectuada principalmente com base em critérios agronómicos e económicos, não tendo em consideração também os aspectos ambientais de uma sobrefertilização em P.

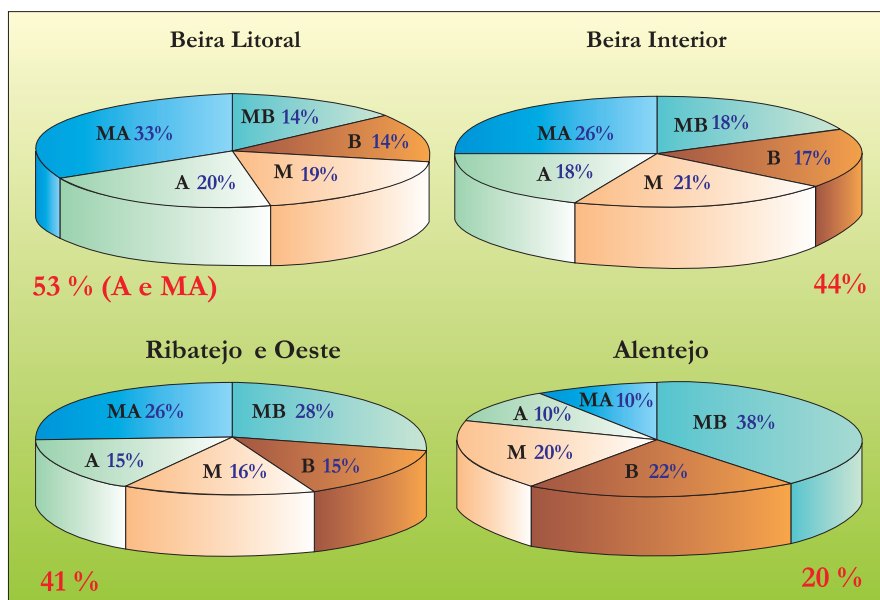


Figura 5.2 - Distribuição percentual das diversas classes de fertilidade do solo em P no período 1980-1988 em diversas regiões do país. Fonte: Soveral-Dias et al. (1989).

O enriquecimento sucessivo em N que as águas superficiais têm sofrido conduz a que, actualmente, seja o teor de P que controla a eutrofização dos sistemas aquáticos. Por este motivo, a aplicação de P ao solo em quantidades que não excedam a sua capacidade de retenção é fundamental para diminuir o risco da sua transferência para as águas, seja através de drenagem interna do

solo, de escoamento superficial ou dos sedimentos transportados por erosão até aos cursos de água.

Com este objectivo, alguns países da Europa, limitam a quantidade máxima de aplicação de P ao solo, enquanto que noutros como é exemplo a Holanda, é utilizado o valor do grau de saturação do solo em P. Só é permitido efectuar a fertilização fosfatada para valores inferiores a 25% (Equação 4.7). Para Portugal os resultados indicam, que não se deve exceder um valor de P correspondente a 44 mg P kg⁻¹ de solo, valor que corresponde ao limite superior da classe de fertilidade média (i.e. o valor do “change-point” para o risco de perda de P através das águas de drenagem interna, Capítulo 4).

Resíduos orgânicos

A sobrefertilização do solo em P ocorre em áreas de agricultura intensiva, em áreas de mais intensa produção animal ou áreas onde resíduos orgânicos ou agro-industriais são regularmente utilizados.

Os resíduos orgânicos, tais como chorume, lamas de depuração provenientes de ETAR, e os produtos compostados, entre outros, são para além dos adubos minerais uma fonte de P para o solo e culturas. Estes resíduos possuem um teor variável de P biodisponível (Tabelas 5.1 e 5.2). Nalguns casos, a sua razão N/P é demasiado baixa (6-3:1) relativamente às exigências das culturas (7-11:1). Assim, a aplicação de resíduos ao solo com este desequilíbrio na razão N/P, tem como consequência um aumento considerável no teor em P do solo. Tem-se observado que a aplicação sistemática ao solo de resíduos orgânicos de origem animal conduz a um aumento nos teores não só em P total mas também em P biodisponível tanto nos horizontes superficiais, como nos sub-superficiais, ocasionando uma tendência para a saturação na capacidade de sorção de fosfato ao longo do perfil. Por outro lado, a aplicação de resíduos orgânicos pode originar também modificações na capacidade do solo em sorver fosfato. O efeito da M.O. que estes resíduos possuem, sobre a sorção de fosfato ainda não é bem conhecido. Observa-se por vezes uma inibição da M.O. na sorção de P, processo que depende no entanto, não só do sorvente como também das características da própria M.O. De uma maneira geral, a matéria orgânica humificada parece ter maior capacidade de inibição na sorção de fosfato do que a M.O. fresca. Resultados de ensaios em sistemas puros indicam que a M.O. humificada consegue inibir a sorção de fosfato nas superfícies dos hidróxidos de Fe e Al cristalinos. Apesar do mecanismo de inibição não ser conhecido, a estrutura química da M.O.

e das superfícies sorventes influenciam significativamente a intensidade da inibição da capacidade de sorção de fosfato pelo solo. A aplicação de resíduos orgânicos ao solo pode ter como efeito, não só inibir a sorção de fosfato, como também originar um decréscimo na energia de ligação do fosfato à fase sólida. Por estes motivos, a utilização repetida destes resíduos pode aumentar consideravelmente o risco de perda de P quer por drenagem interna quer por escoamento superficial. Têm sido referidos incrementos no potencial de perda de P do solo entre 3 a 30 vezes superior relativamente a solos testemunha (sem aplicação de resíduos).

Os dados disponíveis indicam que a eutrofização das águas superficiais nos países do Sul da Europa, causada pela perda de P em áreas de actividade agro-pecuária ocorre com frequência. Por este motivo a adopção de boas práticas agrícolas que incluam medidas relacionadas não só com o uso racional de fertilizantes fosfatados (de origem mineral ou orgânica) mas também com a conservação do solo é fundamental.

Tabela 5.1 - Teor em fósforo (P_2O_5) e em Azoto (N) de alguns resíduos orgânicos.

Resíduo	P_2O_5 total	N total
Lamas de depuração* (%)	4.3	3.3
Chorume de gado bovino* kg /m ³	1.2 a 2.1	5.0 a 3.7
Chorume de Suínos* kg /m ³	3.5	6.0
Estrume de Galináceos* kg /t	18 a 25	40 a 20
Estrume de Equinos* kg /t	2.5	5.0
Estrume de Ovinos e Caprinos* kg /t	2.5	5.5
Composto de RSU*	1.4 (%)	1.8 (%)

*Adaptado de Código das Boas Práticas Agrícolas, origem dos dados LQARS.

Tabela 5.2 - Teor em fósforo (P_2O_5) e em Azoto (N) de alguns resíduos orgânicos analisados no laboratório de solos e fertilidade da Escola Superior Agrária de Castelo Branco.

	Lamas de depuração (n = 42)		Chorume de bovinos (n = 7)		Composto de RSU ² (n = 5)		Estrume de bovinos (n = 2)	
	P_2O_5 %	N %	P_2O_5 %	N %	P_2O_5 %	N %	P_2O_5 %	N %
Média	1.67	3.79	0.034	2.85	0.28	1.77	1.39	2.76
Mediana	1.64	3.52	0.010	3.24	0.29	1.71		
Máximo	5.14	5.07	0.160	6.22	0.36	2.1	2.45	3.99
Mínimo	0.17	1.47	0.002	0.09	0.10	1.6	0.33	1.53
dp ¹	0.90	1.41	0.062	2.59	0.10	0.20	1.49	1.74
CV (%)	54	37	102	91	37	16	108	63

¹ desvio padrão; ²RSU-Resíduos Sólidos Urbanos.

Adubos fosfatados e novos desafios

Os adubos fosfatados existentes actualmente no mercado, são principalmente adubos na forma sólida, obtidos geralmente a partir do ataque da fosforite com ácido sulfúrico, ou fosfatos naturais moídos. Estes adubos são aplicados directamente ao solo, em adubações de fundo ou de cobertura. Existem ainda adubos fosfatados sólidos solúveis aplicados fundamentalmente em fertirrigação e adubos na forma líquida, usados em fertirrigação ou adubação foliar.

São também, actualmente, comercializados fertilizantes constituídos (i) pela adição de microrganismos benéficos a adubos com fosfatos naturais de Gafsa semi-atacados ou (ii) apenas por misturas de microrganismos benéficos. Estes produtos têm como objectivo potenciar o desenvolvimento radicular e a absorção de nutrientes, conduzindo a um acréscimo na produção através da acção dos microrganismos na melhoria das condições de fertilidade e propriedades físicas do solo. Os microrganismos benéficos utilizados nestes fertilizantes são fundamentalmente microrganismos dos géneros: *Azotobacter*, *Azospirillum*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* e alguns géneros de cianobactérias.

As micorrizas, que são associações mutualistas de fungos (dos géneros *Ascomyceta*, *Basidiomyceta* ou *Glomeromyceta*) com as raízes das plantas, também melhoram o estado nutritivo das culturas, em particular aumentando a capacidade de absorção de P pela planta. Este aumento da absorção de fósforo, promovido pelas micorrizas, é devido não só ao aumento na excreção de enzimas fosfatases por parte do fungo o que aumenta a taxa de mineralização do P orgânico existente no solo, como também ao facto das hifas do fungo terem a capacidade de absorver P em zonas do solo para lá da zona de depleção junto à raiz. Praticamente todas as plantas de interesse agrícola formam micorrizas (exceptuando as Brassicas). Deste modo, são linhas actuais de investigação a inoculação do solo com hifas de fungos micorrízicos, ou a utilização de sementes às quais foram adicionadas enzimas fosfatases.

A melhoria das condições da fertilidade biótica do solo, aspecto muito relacionado com o uso de boas práticas de gestão e conservação do solo, é sem dúvida fundamental para uma melhor e mais completa nutrição das culturas, ocasionando não só economia de adubos como também diminuição de efeitos ambientais negativos da fertilização.

Bibliografia

- Agbenin J.O., e Tiessen H. (1995). Phosphorus sorption at field capacity and soil ionic strength: kinetics and transformation. *Soil Science Society America Journal* 59:998-1005.
- Agência Portuguesa do Ambiente (2008.). Relatório do Estado do Ambiente (REA) 2007. Portugal.
- Aharoni C. e Sparks D.L. (1991). Kinetics of soil chemical reactions – a theoretical treatment. In: Rates of Soil Chemical Processes, Cap.I pp1-19. D.L.Sparks and D.L.Suarez (eds.) SSSA Special Publication Number 27, USA.
- Aharoni C., Sparks D.L., Levinson S. e Ravina I. (1991). Kinetics of soil chemical reactions: relationships between empirical equations and diffusion models. *Soil Science Society America Journal* 55:1370-1312.
- Ainsworth C.C., Sumner M.E. e Hurst V.J. (1985). Effect of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption:I. Adsorption and Isotopic exchange. *Soil Science Society America Journal* 49:1142-1149.
- Ainsworth C.C. e Sumner M.E. (1985). Effect of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption:II. Rate of adsorption. *Soil Science Society America Journal* 49: 1142-1153.
- Amer F, Boulding D.R., Black C.A., e Duke F.R. (1955). Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and P^{32} -equilibration. *Plant and Soil* VI:391-408.
- Andraski B.J., Mueller D.H. e Daniel T.C. (1985). Phosphorus losses in runoff as affected by tillage. *Soil Science Society of America Journal* 49: 1523-1527.
- Bache B.W. (1977). Practical implications of quantity-intensity relationships. Proceedings of the International Seminar on Soil Environment and Fertility Management in Intensive Agriculture, Tokyo-Japan. pp 777-787.
- Bah A.R., Zaharah A.R., Hussin A., Husni M.H.A. e Halimi M.S. (2003). Phosphorus status of amended soil as assessed by conventional and isotopic methods. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 34: 2659-2681.
- Barberis E., Marsan A F, Scalengh R., Lammers A., Schwertmann U., Edwards A.C., Maguire R., Wilson M.J., Delgado A. e Torrent J. (1996). European soils overfertilized with phosphorus: Part I. Basic properties. *Fertilizer Research* 45:199-207.

- Barrow N.J. (1974). Effect of previous additions of phosphate on phosphate adsorption by soils. *Soil Science* 118:82-89.
- Barrow N.J. e Shaw T.C. (1975a). The slow reactions between soil and anions: 2. Effects of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution. *Soil Science* 119:167-177.
- Barrow N.J. e Shaw T.C. (1975b). The slow reactions between soil and anions: 3. The effects of time and temperature on the decrease in isotopically exchangeable phosphate. *Soil Science* 119:190-197.
- Barrow N.J. e Shaw T.C. (1976a). Sodium bicarbonate as an extractant for soil phosphate, I. Separation of the factors affecting the amount of phosphate displaced from soil from those affecting secondary adsorption. *Geoderma* 16:91-107.
- Barrow N.J. e Shaw T.C. (1976b). Sodium bicarbonate as an extractant for soil phosphate, III. Effects of the buffering capacity of a soil for phosphate. *Geoderma* 16:273-283.
- Barrow N.J. (1978). The description of phosphate adsorption curves. *Soil Science* 29: 447-462.
- Barrow N.J. (1983a). A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *Journal of Soil Science* 34:733-750.
- Barrow N.J. (1983). On the reversibility of phosphate sorption by soils. *Journal of Soil Science* 34:751-758.
- Barrow N.J. (1985). Reactions of anions and cations with variable charge soils. *Advances in Agronomy* 38:183-230.
- Barrow N.J. (1999). The four laws of soil chemistry: the Leeper lecture 1998. *Australian Journal of Soil Research* 37:787-829.
- Batista M. S. S. (2009). Gestão do Solo da Quinta da Sra. de Mércules. Relatório de Projecto Final para obtenção do grau de Mestre em Gestão Agro-Ambiental de Solos e Resíduos, Escola Superior Agrária de Castelo Branco, Castelo Branco. 50 pp.
- Beaton J.D., Roberts T.L., Halstead E. H. e Cowell L.E. (1995). Global transfers of P in fertilizer materials and agricultural commodities. In: Phosphorus in the Global Environment. Transfers, Cycles and Management. Cap. 2 pp 7-27. Tiessen H. (ed.) SCOPE 54 John Wiley & Sons New York.
- Beauchemin S. e Simard R.R. (1999). Soil phosphorus saturation degree: Review of some indices and their suitability for P management in Québec, Canada. *Canadian Journal of Soil Science* 79:615-625.
- Beck M.A., Zelazny L.W., Daniels W.L. e Mullins G.L. (2004). Using the Mehlich-1 extract to estimate soil phosphorus saturation for environmental risk assessment. *Soil Science Society America Journal* 68:1762-1771.
- Beckett P.H.T. e White R.E. (1964). Studies on the phosphate potentials of soils. *Plant and Soil* XXI:253-281.
- Bertrand I., Holloway R.E., Armstrong R.D. e McLaughlin M.J. (2003). Chemical characteristics of phosphorus in alkaline soils from southern Australia. *Australian Journal of Soil Research* 41:61-76.
- Bingham F.T. (1962). Chemical soil tests for available phosphorus. *Soil Science*. 94:87-95.
- Bloom P.R. (1981). Phosphorus adsorption by an aluminum-peat complex.. *Soil Science Society America Journal* 45:267-272.
- Bolt G.H. (1976). Adsorption of anions by soil. In: *Soil Chemistry A. Basic Elements. Developments in Soil Science 5 A Cap. 5*, pp 91-96. G.H. Bolt y M.G.M. Bruggenwert (eds.) Elsevier Scientific Publishing Company, The Netherlands.
- Bolt G.H. e van Riemsdijk W.H. (1982). The ionic distribution in the diffuse double layer. In: *Soil Chemistry B. physico chemical models*. G.H. Bolt (ed.) Elsevier Scientific Publishing Company, The Netherlands.
- Borggaard O.K., Raben-Lange B., Gimsing A.L. e Strobel B.W. (2005). Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides. *Geoderma* 127:270-279.
- Borggaard O.K., Szilas C., Gimsing A.L. e Rasmussen L.H. (2004 b). Estimation of soil phosphate adsorption capacity by means of pedotransfer function. *Geoderma* 118:55-61.

- Börling K., Otabbong E. e Barberis E. (2001). Phosphorus in relation to soil properties in some cultivated Swedish soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 59:39-46.
- Botelho da Costa J. (1973). *Caracterização e Constituição do Solo*. 5ª ed. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. 527 pp.
- Bray R.H. e Kurtz L.T. (1945). Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. *Soil Science* 59:39-45.
- Breeuwisma A. e Silva S. (1992). Phosphorus fertilization and environmental effects in the Netherlands and the Po region (Italy). Report 57. Agriculture Research Department, Winand Staring Centre for Integrated Land, Soil and Water Research, Wageningen the Netherlands.
- Brennan R.F., Bolland M.D.A., Jeffery R.C. e Allen D.G. (1994). Phosphorus adsorption by a range of Western Australian soils related to soil properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 25:2785-2795.
- Brewster J.L., Gancheva A.N. e Nye P.H. (1975). The determination of desorption isotherms of soil phosphate using low volumes of solution and an anion exchange resin. *Journal Soil Science* 26:364-377.
- Cabrera F.P.A., Madrid L. e Toca C.G. (1981). Desorption of phosphate from iron oxides in relation to equilibrium pH and porosity. *Geoderma* 26:203-216.
- Castro B. e Torrent J. (1998). Phosphate sorption by calcareous Vertisols and Inceptisols as evaluated from extended P-sorption curves. *European Journal of Soil Science* 49:661-667.
- Chang S.C. e Jackson M.L. (1957). Fractionation of soil phosphorus. *Soil Science* 84 (2):133-144.
- Chien S.H. e Clayton W.R. (1980). Application of Elovitch equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society America Journal* 44:265-268.
- Chien S.H., Clayton W.R. e McClellan G.H. (1980 a). Kinetics of dissolution of phosphate rocks in soil. *Soil Science Society America Journal* 44:60-264.
- Chien S.H., Leon L.A. e Tejada H.R. (1980 b). Dissolution of North Carolina phosphate rock in acid Columbian soils as related to soil properties. *Soil Science Society America Journal* 44:1267-1271.
- Colwell J.D. (1963). The estimation of phosphorus fertilizer requirements of wheat in Southern New South Wales by soil analysis. *Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry* 3:190-197.
- Correl F.J. (1998). The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *Journal of Environmental Quality* 27:261-266.
- Coutinho J. F.M. (1989). *Acidez do Solo e Toxicidade do Alumínio*. Calibração de Métodos de Avaliação da Necessidade em Cal. Tese de Doutoramento. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real.
- Dechassa N., Schenk M. K., Claassen N. e Ateingrobe B. (2003). Phosphorus efficiency of cabbage (*Brassica oleraceae* L. var. capitata), carrot (*Daucus carota* L.), and potato (*Solanum tuberosum* L.). *Plant and Soil* 250:215-224.
- Djodjic F., Borling K. e Bergstrom L. (2004). Phosphorus leaching in relation to soil type and soil phosphorus content. *Journal of Environmental Quality*. 33:678:684.
- Delgado A. G. (1996). *Liberación de Fosfato en suelos Sobrefertilizados de la Union Europea*. Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes, Córdoba, 160 pp.
- Delgado A. e Torrent J. (1997). Phosphate-rich soils in the European Union: estimating total plant-available phosphorus. *European Journal of Agronomy* 6:205-214.
- Delgado A. e Torrent J. (1999). The release of phosphorus from heavily fertilized soils to dilute electrolytes: effect of soil properties. *Agronomie* 19:395-404.
- del Campillo M.C., Van der Zee S.E.A.T.M. e Torrent J. (1999). Modelling long-term phosphorus leaching and changes in phosphorus fertility in excessively fertilized acid sandy soils. *European Journal of Soil Science* 50:391-399.
- De Smet J., Hofman G., Vanderdeelen J., Van Meirvenne M. e Baert L. (1996a). Phosphate enrichment in the sandy loam soils of West-Flanders, Belgium. *Fertilizer Research* 43: 209-215.

- De Smet J., Hofman G., Van Meirvenne M., Vanderdeelen J. e Baert L. (1996 b). Variability of the phosphate saturation degree of the sandy loam soils in West-Flanders, Belgium. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 27:1875-1884.
- Drouineau G. (1942). Dosage rapide du calcaire actif du sol: nouvelles données sur la separation et la nature des fractions calcaires. *Annales Agronomie*. 12:441-450.
- Dyer B. (1894). On the analytical determination of probably available "mineral" plant food in soils. *Journal of the Chemical Society* 65:115-167.
- Dzombak D.A. e Morel F.M.M. (1990). Surface Complexation Modeling. Hydrous Ferric Oxide. D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, Eds. John Wiley and Sons, New York 393 pp.
- Egnér H., Riehm H. e Domingo W.R. (1960). Untersuchungen uber die chemische bodenanalyse als grundlage fur die beurteilung des nahrungszustandes der boden. II. Chemische extraktionsmethoden zur phosphor, und kalium-bestimmung. *Kunglia Lantbrukshogskolans Annaler* 26:199-215.
- Elkhatib E.A. y Hern J.L. (1988). Kinetics of phosphorus desorption from Appalachian soils. *Soil Science* 17:56-65.
- Enfield C.G., Harlin C.C.Jr. e Bledsoe B.E. (1976). Comparison of five kinetic models for ortophosphate reactions in mineral soils. *Soil Science Society America Journal* 40: 243-249.
- Eriksen, J. (2000). Implications of grazing by sows for nitrate leaching from grassland and the succeeding cereal crop. *Grass and Forage Science* 56:317-322.
- Eriksen, J e Kristensen, K. (2001). Nutrient excretion by outdoor pigs: a case study of distribution, utilization and potential for environmental impact. *Soil Use and Management* 17:21-29.
- Evans R.L. e Jurinak J.J. (1976). Kinetics of phosphate release from a desert soil. *Soil Science* 121: 205-211.
- FAO (2006). IUSS Working Group WRB. World Reference Basis for Soil Resources, 2006. World Soil Resources Reports N° 103, FAO, Rome. 128 pp.
- Fardeau J.C., Morel C. Y Boniface R. (1988). Pourquoi choisir la méthode Olsen pour estimer le phosphore asimilable du sol? *Agronomie* 8:577-584.
- Fardeau J.C., Morel C. e Jappé J. (1985). Cinétique d'échange des ons phosphate dans les systèmes sol-solutuion. Verification expérimentale de l'équation théorique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, t. 300 Série III 8:371-376.
- Fernandes, M.L. e Coutinho J. (1994). Phosphorus sorption and its relationship with soil properties: I. southern Portuguese soils. *Transactions 15° World Congress of Soil Science*, Volume 3b, Commission II: Poster Sessions. July 10-16 Acapulco, Mexico.
- Fernandes, M.L. e Coutinho J. (1997). Anion and Cation Exchange Resin Membranes to Assess the Phosphorus Status of Some Portuguese Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 28:483-495.
- Fernandes M.L.V., Indiati R., Coutinho J. e Buondonno A. (1999). Soil properties affecting phosphorus extraction from Portuguese soils by conventional and innovative methods. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 30:921-936.
- Fernandes M.L., Calouro F., Indiati R. e Barros A.M. (2000). Evaluation of soil test methods for estimation of available phosphorus in some Portuguese soils: A greenhouse study. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 31:2535-2546.
- Fernández, J.A., Poulsen, H.D. Boisen, S. e Rom, H.B. (1999). Nitrogen and phosphorus consumption, utilisation and losses in pig production: Denmark. *Livestock Production Science* 58: 225-242.
- Fitter A.H. e Sutton C.D. (1975). The use of the Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. *Journal of Soil Science* 26:241-246.
- Fitzpatrick R.W. e Schwertmann U. (1982). Al-substitute goetite – An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma* 27:335-347.
- Fontes M.P.F. e Weed S.B. (1991). Iron Oxides in Selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. *Soil Science Society America Journal* 55:1143-1149.
- Fortune S., Lu J., Addiscott T.M. e Brookes P.C. (2004). Assessment of phosphorus leaching losses

- from arable land. *Plant and Soil* 269:99-108.
- Fox R.L. e Kamprath E.J. (1970). Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils. *Soil Science Society America Proceedings* 34:903-906.
- Freese D., Van der Zee S.E.A T.M e van Riemsdijk W.H. (1992). Comparison of different models for phosphate sorption as a function of the iron and aluminium oxides of soils. *Journal of Soil Science* 42:729-738.
- Freese D., van Riemsdijk W.H. e van der Zee S.E.A T.M. (1995). Modelling phosphate-sorption kinetics in acid soils. *European Journal of Soil Science* 46:239-245.
- Frossard E., Brossard M., Hedley M.J. e Metherell A. (1995). Reactions controlling the cycling of P in soils. Cap. 7 pp:107-137, In: *Scope 54. Phosphorus in the Global Environment. Transfers, Cycles and Management*. Ed. Holm Tiessen, John Wiley & Sons, New York.
- Galvez N.R. (1999). Propiedades de los Óxidos de Hierro Sintetizados en Presencia de Fosfato. Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes, Córdoba 155pp.
- Gardiner W.C. Jr (1969). *Rates and Mechanisms of Chemical Reactions*. Benjamin, New York.
- Gerke J. e Hermann R. (1992). Adsorption of ortophosphate to humic-Fe-Complexes and to amorphous Fe-oxide. *Z. Pflanzenernähr Bodenk* 155:233-236.
- Giesler R., Anderson T., Lovgren L. e Persson P. (2005). Phosphate sorption in aluminum- and iron-rich humus soils. *Soil Science Society America Journal* 69:77-86.
- Golterman H.L. y Oude N.T. (1991). Eutrophication of lakes, rivers and coastal seas. In: *The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5 Part A*, pp:80-124. Ed. O. Hutzinger, Springer-Verlag Berlin.
- Grant R.F., Amrani M., Heaney D.J., Wright R. e Zhang M. (2004). Mathematical modelling of phosphorus losses from land application of hog and cattle manure. *Journal of Environmental Quality* 33:210-231.
- Guzmán G., Alcantara E., Barron V. e Torrent J. (1994). Phytoavailability of phosphate adsorbed on ferrihydrite, hematite, and goethite. *Plant and Soil* 159:219-225.
- Hartikainen H. e Simojoki A. (1997). Changes in solid- and solution-phase phosphorus in soil on acidification. *European Journal of Soil Science* 48:493-498.
- Hartikainen H. (1991). Potencial mobility of accumulated phosphorus in soil as estimated by the indices of Q/I plots and by extractant. *Soil Science* 152:204-209.
- Haynes R.J. (1982). Effects of liming on phosphate availability in acid soils. *Plant and Soil* 68:289-308.
- He Z. L., Yang X., Yuan K. e Zhu Z.X. (1994). Desorption and plant-availability of phosphate sorbed by some important minerals. *Plant and Soil* 162:89-97.
- Hedley M.J., Stewart J.W.B. e Chauhan B.S. (1982). Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Science Society America Journal* 46:970-976.
- Hedley M.J., Mortvedt J.J., Bolan N.S., e Syers K. (1995). Phosphorus fertility management in agroecosystems. In: *Scope 54. Phosphorus in the Global Environment. Transfers, Cycles and Management*. pp59-92 Holm Tiessen (ed.) John Wiley & Sons, New York.
- Hesketh N. e Brookes P. C. (2000). Development of an indicator for risk of phosphorus leaching. *Journal of Environmental Quality* 29:105-110.
- Heckrath, G. Brooks, P.C. Poulton, P.R. e Goulding, K.W.T. (1995). Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment. *Journal of Environmental Quality* 24:904-910.
- Hiemstra T., van Riemsdijk W.H. e Bolt G.H. (1989a). Multisite proton adsorption modelling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *Journal of Colloid and Interface Science* 133:91-104.
- Hiemstra T., De Wit J.C.M. e van Riemsdijk W.H. (1989b). Multisite proton adsorption modelling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. II. Application to various important (hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 133:105-117.

- Hiemstra T., P. Venema, e van Riemsdijk W.H. (1996) Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of Metal (hydr)oxides: The bond valence principle. *Journal of Colloid and Interface Science* 184:680-692.
- Hingston F.J., Posner A.M. e Quirk J.P. (1972). Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *Journal of Soil Science* 23:177-192.
- Hingston F.J., Posner A.M. y Quirk J.P. (1974). Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. *Journal of Soil Science* 25:16-192.
- Hinsinger, P. (2001). Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant and soil* 237:173-195.
- Hoagland D.R. e Arnon D.I. (1950). *The Water Culture Method for Growing Plants Without Soil*. California Agriculture Experimental Station Circular 347. 32pp.
- Holford I.C.R. e Mattingly G.E.G. (1974). Effects of phosphate buffering on the extraction of labile phosphate by plants and by soil test. *Australian Journal of Soil Research* 17:511-514.
- Holford I.C.R., Wedderburn R.W.M. e Mattingly G.E.G. (1974a). A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *Journal of Soil Science* 25:242-255.
- Holford I.C.R. e Mattingly G.E.G. (1976a). A model for the behaviour of labile phosphate in soil. *Plant and Soil* 44:219-229.
- Holford I.C.R. e Mattingly G.E.G. (1979). Effects of phosphate buffering on the extraction of labile phosphate by plants and by soil tests. *Australian Journal of Soil Research* 17:511-514.
- Holford I.C.R. (1980). Greenhouse evaluation of four phosphorus soil test in relation to phosphate buffering and labile phosphate in soils. *Soil Science Society America Journal* 44:555-559.
- Holford I.C.R., Morgan J.M., Bradley J e Culls B.R. (1985). Yield responsibilities and response curvature as essential criteria for the evaluation and calibration of soil phosphate tests for wheat. *Australian Journal of Soil Research* 23:167-180.
- Hooda P.S., Rendell A.R., Edwards A.C., Withers P.J.A., Aitken M.N. e Truesdale V.W. (2000). Relating soil phosphorus indices to potential phosphorus release to water. *Journal of Environmental Quality* 29:1166-1171.
- Hooda P.S., Truesdale V.W., Edwards A.C., Withers P.J.A., Aitken M.N., Miller A. e Rendell A.R. (2001). Manuring and fertilization effects on phosphorus accumulation in soils and potential environmental implications. *Advances in Environmental Research* 5:13-21.
- Horta, M.C. e Nunes, J. (2006). Dados climáticos referentes ao período 1986-2005. Posto Meteorológico da Escola Superior Agrária. Instituto Politécnico de Castelo Branco, ESACB, Castelo Branco.
- Horta, M. C. e Torrent, J (2007). The Olsen P method as an agronomic and environmental test for predicting phosphate release from acid soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 77:283-292.
- Horta M.C. e Torrent J. (2007). Phosphorus desorption kinetics in relation to phosphorus forms and sorption properties of Portuguese acid soils. *Soil Science* 172:631-638.
- Horta M.C. (2009). Avaliação do solo da Parcela nº 11 da Quinta da Sra de Mércules. Escola Superior Agrária de Castelo Branco, Castelo Branco. 10pp.
- Horta M.C., Roboredo M., Coutinho J. e Torrent J. (2010) Relationship between Olsen P and ammonium lactate-extractable P in Portuguese acid soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* (em publicação).
- Jackson M. (1969). *Soil Chemical Analysis Advanced Course*. 2ª ed.. USA. Library of Congress Catalogue. 895 pp.
- Juo A S.R. e Fox R.L. (1977). Phosphate sorption characteristics of some bench-mark soils of West Africa. *Soil Science* 124:370-376.
- Kafkafi U., Bar-Yosef B., Rosenberg R. e Sposito G. (1988). Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: Organic anion competition. *Soil Science Society America Journal* 52:1585-1589.
- Kalra Y. e Maynard, D. (1991). *Methods Manual For Forest Soil And Plant Analysis*. Information Report NOR-X-319. Minister of Supply and Services. Quebec, Canada, Northern Forestry Centre. pp:94-96.

- Kasawneh F.E., Sample E.C. e Kamprath E.J. (1980). The Role of Phosphorus in Agriculture. American Society of Agronomy, Crop Science Society of América, Soil Science Society of América, USA. 910 pp
- Kim Y. e Kirkpatrick R.J. (2004). An investigation of phosphate adsorbed on aluminium oxyhydroxide and oxide phases by nuclear magnetic resonance. *European Journal of Soil Science* 55:243-251.
- Knisel Jr W.G. (Ed.) (1980). CREAMS: A field scale model for chemicals, runoff, and erosion from agricultural management systems. Cons. Research Report. N° 26 U.S. Department of Agriculture, Washington D.C. 640pp.
- Kleinman P.J.A., Sharpley A.N., Garley K., Jarrell W.M., Kuo S., Menon R.G., Myers R., Reddy K.R. e Skogley E.O. (2001). Interlaboratory comparison of soil phosphorus extracted by various soil test methods. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 32:2325-2345.
- Koopmans G.F., McDowell R.W., Chardon W.J., Oenema O. e Dolfing J. (2002). Soil phosphorus quantity-intensity relationships to predict increased soil phosphorus loss to overland and subsurface flow. *Chemosphere* 48:679-687.
- Koopmans G.F., Chardon W.J., Ehler P.A.I., Dolfing J., Suurs R.A.A., Oenema O. e van Riemsdijk W.H. (2004). Phosphorus availability for plant uptake in a phosphorus-enriched noncalcareous sandy soil. *Journal of Environmental Quality* 33:965-975.
- Kuo S. e Lotse E.G. (1972). Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-caulinite. *Soil Science America Journal* 36:725-729.
- Kuo S. e Lotse E.G. (1974a). Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. *Soil Science* 116:400-406.
- Kuo S. e Lotse E.G. (1974b). Kinetics of phosphate adsorption and desorption by lake sediments. *Soil Science America Journal* 38:50-54.
- Kuo S. (1991). Phosphate buffering and availability in soils. *Trends in Soil Science* 1:203-213.
- Kuo S. e Jellum E.J. (1994). The effect of soil phosphorus buffering capacity on phosphorus extraction by iron oxide-coated paper strips in some acid soils. *Soil Science* 158:124-131.
- Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva (s/d). Manual de Fertilização das Culturas. Laboratório Químico agrícola Rebelo da Silva, Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas e Instituto Nacional de Investigação Agrária, Lisboa.
- Larsen S. (1967). Soil phosphorus. *Advances in Agronomy* 19:151-210.
- Lemunyon J.L. y Gilbert R.G. (1993). Concept and need for a phosphorus assessment tool. *Journal Rod Agriculture* 6:483-486.
- Leinweber P., Lunsmann F. e Eckhardt K.U. (1997). Phosphorus sorption capacities and saturation of soils in two regions with different livestock densities in northwest Germany. *Soil Use and Management* 13:82-89.
- Leinweber P., Meissner R., Eckhardt K.U. e Seeger J. (1999). Managing effects on forms of phosphorus in soil and leaching losses. *European Journal of Soil Science* 50:413-424.
- Lin C., Motto H.L., Douglas L.A. e Busscher W.J. (1983). Multifactor kinetics of phosphate reactions with minerals in acid soils:II. Experimental curve fitting. *Soil Science America Journal* 47:1103-1109.
- Lin T.H., Ho S.B. e Hounng K.H. (1991). The use of iron oxide-impregnated filter paper for the extraction of available phosphorus from Taiwan soils. *Plant and Soil*. 133:219-226.
- Lindsay, W.L. (1979). *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley & Sons, New York. Cit. In *Methods of Soil Analysis Part 3* (1996). *Chemical Methods*. Chapter 32 pp:869-904. SSSA Book Series. Ed. J. Bigham Wisconsin, USA, SSSA.
- Lookman R., Jansen K., Mercjx R. e Vlassak K. (1995). Geostatistical assessment of the regional distribution of phosphate sorption capacity parameters (Fe_{ox} and Al_{ox}) in northern Belgium. *Geoderma* 66:285-296.
- Loeppert, R e Inskeep W. (1996). Iron. In *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. Cap. 23 pp 639-664. SSSA Book Series. Ed. J. Bigham Wisconsin, USA, SSSA.
- Matar A., Torrent J. e Ryan J. (1992). Soil and fertilizer phosphorus and crop responses in the dryland mediterranean zone. *Advances in Soil Sciences* 18:82-146..

- Marschner H. (1995). *Mineral Nutrition of Higher Plants*. 2^a ed. Academic Press. London. 889pp.
- Martin M., Celi L. y Barberis E. (2002). Extractability and plant availability of phosphate from P-goethite complexes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 33:143-153.
- Martin M., Celi L. e Barberis E. (2004). Desorption and plant availability of myo-inositol hexaphosphate adsorbed on goethite. *Soil Science* 169:115-124.
- McDowell R., Sharpley A., Brooks P. e Poulton P. (2001). Relationship between soil test phosphorus release to solution. *Soil Science* 166:137-149.
- McDowell R.W. e Sharpley A.N. (2001). Aproximating phosphorus release from soils to surface runoff and subsurface drainage. *Journal of Environmental Quality* 30:508-520.
- McDowell R., Sharpley A., Brookes P. e Poulton P. (2001). Relationship between soil test phosphorus and phosphorus release to solution. *Soil Science* 166:137-149.
- McDowell R.W., Brookes P.C., Mahieu N., Poulton P.R., Johnston A.E. y Sharpley A.N. (2002). The effect of soil acidity on potentially mobile phosphorus in a grassland soil. *Journal of Agricultural Science* 139:27-36.
- McDowell R.W. e Sharpley A.N. (2003). Phosphorus solubility and release kinetics as a function of soil test P concentration. *Geoderma* 112:143-154.
- McIntosh J. (1969). Bray and Morgan soil extractants modified for testing acid soils from different parent materials. *Agronomy Journal* 61:259-265.
- McGill W.B. e Cole C.V. (1981). Comparative aspects of cycling of organic C, N, S and P through soil organic matter. *Geoderma* 26:267-286.
- McKelvey, V.E. (1973). Abundance and distribution of phosphorus in the lithosphere. In Griffith E.J., Beeton A., Spencer J.M., Mitchell D.T., (eds) pp 13-31 *Environmental Phosphorus Handbook*. New York, John Wiley and Sons.
- Mehlich A. (1984). Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. *Communication Soil Science Plant Analysis* 15:1409-1416.
- Mehra O.P. e Jackson M.L. (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: *Clays and Clay Minerals Proceedings of the 7th National Congress* pp317-327 Pergamont press, New York.
- Menon R.G., Hammond L.L. e Sissing H.A. (1988). Determination of plant-available phosphorus by the iron hydroxide-impregnated filter paper (Pi) soil test. *Soil Science Society America Journal* 53:110-115.
- Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas (1997). *Código das Boas Práticas Agrícolas, para a Protecção da Água Contra a Poluição com Nitratos de Origem Agrícola*. MADRP, Lisboa. 52pp
- Monteiro F. (2004). *Factores Determinantes do Hidromorfismo em Solos do Sul de Portugal*. Dissertação de Doutoramento em Engenharia Agronómica, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa. 315pp.
- Morel C. e Torrent J. (1997). Sensitivity of isotopically exchangeable phosphate in soil suspensions to the supporting solution. *Soil Science Society of America Journal* 61:1044-1052.
- Morgan M.F. (1941). *Chemical Soil Diagnosis by the Universal Testing System*. Connecticut Agricultural Experimental Station Bulletin 450, Connecticut, USA.
- Mozaffari M. e Sims J.T. (1994). Phosphorus availability and sorption in an Atlantic plain watershed dominated by animal-based agriculture. *Soil Science* 157:97-107.
- Murad E. e Fisher W.R. (1988). The geobiochemical cycle of iron. In: *Iron in Soils and clay minerals*. J.W. Stucki et al. (ed). Reidel, Dordrecht, the Netherlands. Cit. In: *Methods of Soil Analysis*. Part 3. Chemical Methods. Chapter 23 pp:639-664. SSSA Book Series. Ed. J. Bigham Wisconsin, USA, SSSA.
- Murphy, J. e Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica. Acta* 27:31-36.
- Nair P.S., Logan T.J., Sharpley A.N., Sommers L.E., Tabatabai M. A e Yuan T.L. (1984). Interlaboratory comparison of a standardized adsorption procedure. *Journal of Environmental Quality* 13:591-595.

- Nair V.D., Portier K.M., Graetz D.A. e Walker M.L. (2004). An environmental threshold for degree of phosphorus saturation in sandy soils. *Journal of Environmental Quality* 33:107-113.
- Nanzyo M., Shibata Y. e Wada Nobuko (2002). Complete contact of Brassica roots with phosphorus fertilizer in a phosphorus-deficient soil. *Soil Science and Plant Nutrition* 48:847-853.
- Neméth K. (1979). The availability of nutrients in the soil as determined by electro-ultrafiltration (EUF). *Advances in Agronomy* 31:155-188.
- Neméth K. (1985). Recent advances in EUF research (1980-1983). *Plant and Soil* 83:1-19.
- Neyrud J.A. e Lischer P. (2003). Do different methods used to estimate soil phosphorus availability across Europe give comparable results? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 166:422-431.
- Newman E.I. (1997). Phosphorus balance of contrasting farming systems, past and present. Can food production be sustainable? *Journal of Applied Ecology* 34:1334-1347.
- OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), (1982). *Eutrophication of Waters. Monitoring, Assessment and Control*. Paris. 154 pp.
- Oehl F., Oberson A., Sinaj S. e Frossard E. (2001). Organic phosphorus mineralization studies using isotopic dilution techniques. *Soil Science Society America Journal* 65:780-787.
- Okajima H., Kubota H. e Sakuma T. (1983). Hysteresis in the phosphorus sorption and desorption processes of soils. *Soil Science and Plant Nutrition* 29:271-283.
- Olsen S., Cole C., Watanabe F. e Dean L. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. USA. United States Department of Agriculture. Circular N° 939, Washington D.C. 19 pp.
- Olsen S. R. e Watanabe F. S. (1957). A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society Proceedings* pp 144-149.
- Olsen S. R. e Dean L.A. (1965). Phosphorus. In: *Methods of Soil Chemical Analysis*, C.A. Black et al. (eds.) Part 2. pp 1035-1049. American Society of Agronomy Inc., Madison, Wisconsin USA.
- Olsen S.R. e Khasawneh F.E. (1986). Use and limitations of physical-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils. In: *The Role of Phosphorus in Agriculture*. 2ª ed. . Cap. 14 Khasawneh F.E., Sample E.C. y Kamprath E.J. (eds.). American Society of Agronomy, USA.
- Olsen, S. R., Cole, C.V, Watanabe, F.S e Dean, L.A. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. USDA United States Department of Agriculture. Circular Nr. 939, Washington D.C.
- Olsen, S.R. e Sommers, L.E. (1982). Phosphorus. In: Page, A.L. et al (Eds), *Methods of Soil Analysis*, Part 2, 2nd. Ed., Agron. Monogr. 9. ASA and ASSA, Madison, WI.
- Parfitt R.L., Atkinson R.J. e Smart R. St.C. (1975). The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Science Society America Proceedings* 39:837-841.
- Posner A.M. e Bowden J.W. (1980). Adsorption isotherms: Should they split?. *Journal of Soil Science* 31:1-10.
- Polyzopoulos N.A., Keramidas V.Z. e Pavlatou A. (1986). On the limitations of the simplified Elovich equation in describing the kinetics of phosphate sorption and release from soils. *Journal of Soil Science* 37:81-87.
- Pote D.H., Daniel T.C., Sharpley A.N., Moore P.A. Jr., Edwards D.R. e Nichols D.J. (1996). Relating extractable soil phosphorus to phosphorus losses in runoff. *Soil Science Society America Journal* 60:855-859.
- Quintern, M. e Sundrum, A. (2006). Ecological risks of outdoor pig fattening in organic farming and strategies for their reduction – Results of a field experiment in the centre of Germany. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 117:238-250.
- Raven K. P. e Hossner L.R. (1993). Phosphorus desorption quantity-intensity relationships in soils. *Soil Science Society America Journal* 57:1501-1508.
- Reddy K.R., O'Connor G.A. e Schelske (1999). *Phosphorus Biochemistry in Subtropical Ecosystems*. Reddy K.R., O'Connor G.A. e Schelske editors, Lewis Publishers, USA.

- Ryden J. C., McLaughlin J.R. e Syers J.K. (1977a). Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. *Journal of Soil Science* 28:72-92.
- Ryden J. C., McLaughlin J.R. e Syers J.K. (1977b). Time-dependent sorption of phosphate by soils and hydrous ferric oxides. *Journal of Soil Science* 28:585-595.
- Ryden J. C., Syers J.K e McLaughlin J.R.. (1977c). Effects of ionic strength on chemisorption and potential-determining sorption of phosphate by soils. *Journal of Soil Science* 28:62-71.
- Ryden J. C. e Syers J. K. (1977). Origin of the labile phosphate pool in soils. *Soil Science* 123:353-361.
- Ruiz J., Delgado A, e Torrent J. (1997). Iron related phosphorus in overfertilized European Soils. *Journal of Environmental Quality* 26:1548-1554.
- Saggar S., Hedley M.J. e White R.E. (1990). A simplified resin membrane technique for extracting phosphorus from soils. *Fertilizer Research* 24:173-180.
- Salomon, E. Akerhielm, H. Lindahl, C. e Lindgren, K. (2007). Outdoor pig production fattening at two Swedish organic farms – Spatial and temporal load of nutrients and potential environmental impact. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 121:407-418.
- Sample E.C., Soper R.J. e Racz G.J. (1986). Reactions of phosphate fertilizers in soils. In: *The Role of Phosphorus in Agriculture*. 2^a ed. Cap.11 pp 263-310. Khasawneh, Sample y Kamprath (eds.) America Society of Agronomy, Inc., Crop Science Society of America, Inc. and Soil Science Society of America, Inc. USA.
- Santos J.Q. (1996). *Fertilização, Fundamentos da Utilização dos Adubos e Correctivos*. 2^a ed. Publicações Europa-América, 442 pp.
- Sanyal S.K e De Datta S.K. (1991). Chemistry of phosphorus transformations in soil. *Advances in Soil Science* 16:2-94.
- Saunders W.M.H. (1964). Extraction of soil phosphate by anion-exchange membrane. *New Zealand Journal Agriculture Research* 7:427-431.
- Schwertmann, U. (1964). Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit sauer Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung & Bodenkunde* 105:194-202.
- Schwertmann U. e Taylor R.M.(1989). Iron oxides. pp. 379-438. In: *Minerals in Soil Environment*, 2^a ed. J. B. Dixon and S.B. Weed (eds) Soil Science Society America, Madison, Wisconsin.
- Schwertmann U. (1985). The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. *Advances in Soil Science* 1:171-200.
- Schofield R.K. (1955). Can a precise meaning be given to “available” soil phosphorus? *Soils and Fertilizers* 18:373-375.
- Sharpley A.N., Syers J.K y Tillman R.W.(1978). An improved soil-sampling procedure for the prediction of dissolved inorganic phosphate concentrations in surface runoff from pasture. *Journal of Environmental Quality* 7:455-456.
- Sharpley A.N., Ahuja L.R. Y Menzel R.G. (1981a). The release of soil phosphorus to runoff in relation to the kinetics of desorption. *Journal of Environmental Quality* 10:386-391.
- Sharpley A.N., Ahuja L.R., Yamamoto M. Y Menzel R.G. (1981b). The Kinetics of phosphorus desorption from soil. *Soil Science Society America Journal* 45:493-496.
- Sharpley A.N. (1983). Effects of soil properties on the kinetics of phosphorus desorption. *Soil Science Society America Journal* 47:462-467.
- Sharpley A.N. y Ahuja L.R. (1983). A diffusion interpretation of soil phosphorus desorption. *Soil Science* 135:322- 326.
- Sharpley A.N. y Williams J.R. (Eds) (1990). EPIC-Erosion/Productivity Impact Calculator. 1. Model documentation. USDA Technical Bulletin 1768. US Governmental Printer Office, Washington D.C. 235pp.
- Sharpley A.N., Chapra S.C., Wedepohl R., Sims J.T., Daniel T.C. e Reddy K.R. (1994). Managing agricultural phosphorus for protection of surface waters: Issues and options. *Journal of Environmental Quality* 23:437-451.
- Sharpley A.N. (1995). Dependence of runoff phosphorus on extractable soil phosphorus. *Journal of Environmental Quality* 24:920-926.

- Sharpley A.N. e Rekolainen (1998). Phosphorus in agriculture and its environmental implications. In: Phosphorus Loss from Soil to Water Cap.I pp 1-55. H. Tunney, O.T. Carton, P.C. Brookes y A.E. Johnston (eds). Cab International.
- Sharpley A.N., Gburek W.J., Folmar G. e Pionke H.B. (1999). Sources of phosphorus exported from an agricultural watershed in Pennsylvania. *Agricultural Water Management* 41:77-89.
- Sharpley A.N. (2000). *Agriculture and Phosphorus Management. The Chesapeake Bay*. Sharpley A.N. editor, Lewis Publishers, USA. 229 pp.
- Sharpley A. e Tunney H. (2000). Phosphorus Research strategies to meet agricultural and environmental challenges of the 21 st century. *Journal of Environmental Quality* 29:176-181.
- Sharpley A.N., McDowell R.W. e Kleinman P.J.A. (2004). Amounts, forms and solubility of phosphorus in soils receiving manure. *Soil Science Society of America Journal* 68:2048-2057.
- Shigaki, F. Sharpley, A. e Prochnow, L. (2007). Rainfall intensity and phosphorus transport in surface runoff from soil trays. *Science of the Total Environment* 373:334-343.
- Shirmohammadi A., Knisel W.G., Bergstrom L.F., Bergtson R., Ward A., Reyes M., Manguerra H. e King K. (1998). GLEAMS model. ASAE-Annual International Meeting, Orlando, Florida, USA 12.-16 July, paper n° 982204. St. Joseph USA, American Society of Agricultural Engineers (ASAE).
- Sibbesen E. e Runge-Metzger A. (1995). Phosphorus balance in European Agriculture – Status and policy options. In: Phosphorus in the Global environment. Transfers, Cycles and Management. Cap. 4 pp 43-58. Holm Tiessen (ed.) SCOPE 54 John Wiley & Sons New York.
- Sibbesen E. e Sharpley A.N. (1998). Setting and justifying upper critical limits for phosphorus in soils. In: Phosphorus Loss from Soil to Water. Cap. 7 pp151-176. Tunney H., Carton O.T., Brookes P.C. y Johnston A.E. (eds). Cab International UK.
- Siemens J., Ilg K., Lang F. e Kaupenjohann M (2004). Adsorption controls mobilization of colloids and leaching of dissolved phosphorus. *European Journal of Soil Science* 55:253-263.
- Sims J.T., Simard R.R. e Joern B.C. (1998). Phosphorus losses in agricultural drainage: historical perspective and current research. *Journal of Environmental Quality* 27:277-293.
- Sissingh H.A. (1971). Analytical technique of the PW method used for the assessment of the phosphate status of arable soils in the Netherlands. *Plant and Soil* 34:483-486.
- Smeck N.E. e Runge E.C.A. (1971). Phosphorus availability and redistribution in relation to profile development in Illinois landscape segment. *Soil Science Society America Proceedings*, 35:952-959.
- Smeck N.E. (1985). Phosphorus dynamics in soils and landscapes. *Geoderma* 36:185-199.
- Smith K.A, Chalmers AG., Chambers B.J. e Christie P. (1998). Organic manure phosphorus accumulation, mobility and management. *Soil Use and Management* 14:154-159.
- Sollins, P. (1991). Effects of microstructure on phosphorus sorption in soils of the humid tropics. In: Tiessen, H., López Hernández, D. e Salcedo, I.H. eds. Phosphorus cycles in terrestrial and aquatic ecosystems. Regional workshop 3: South and Central America. SCOPE/UNEP Proceedings, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada. pp 169-175.
- Solis P. e Torrent J. (1989a). Phosphate fractions in calcareous vertisols and inceptisols of Spain. *Soil Science Society America Journal* 53:462-466.
- Solis P. e Torrent J. (1989b). Phosphate sorption by Vertisols and Inceptisols of Spain. *Soil Science Society America Journal* 53:456-459.
- Soveral-Dias J.C., Fernandes R., Santos A.D. e Gonçalves M.S. (1989). Estado da Fertilidade dos Solos da Beira Litoral, Beira Interior, Ribatejo e Oeste e Alentejo. Actas do “I Encontro sobre Fertilidade do Solo e Fertilização”. INIA/Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, Lisboa.
- Sparks D.L. (1989). Application of chemical kinetics to soil chemical reactions. In: Kinetics of Soil Chemical Processes, Cap. 2, pp 5-38 Academic Press U.S.A.
- Sparks D.L. e Jardine P.M. (1984). Comparison of kinetic equations to describe potassium-calcium exchange in pure and mixed systems. *Soil Science* 138:115-122.

- Stace, H.C.T., e outros (1968). A Handbook of Australian Soils. Rellim Technical Publications for the Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation and the International Society of Soil Science (Glendside, S.A.).
- Stevenson F.J. (1994). Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. F.J. Stevenson, 2^a ed. John Wiley & Sons, INC. New York. 496 pp.
- Taylor R.M. e Schwertmann U. (1974). Maghemite in soils and its origin. I Properties and observations on soil maghemites. *Clay Minerals* 10:289-298.
- TCB (1990). Advice of the Technical Commission for Soil Protection to the Minister of Housing, Spatial Planning and the Environment for Working with the Protocol Phosphated Saturated Soils. TCB, Leidschendam, The Netherlands, S/90-09, 5pp (in Dutch).
- Torrent J (1987). Rapid and slow phosphate sorption by Mediterranean Soils. Effect of iron oxides. *Soil Science Society America Journal* 51:78-82.
- Torrent J. (1995). Genesis and Properties of the Soils of the Mediterranean Regions. *Università Degli Studi Di Napoli Federico II, Dipartimento Di Scienze Chimico-Agrarie, Nápoles*.
- Torrent J., Schwertmann U. e Barrón V. (1992). Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials. *Clays and Clay Minerals* 40:14-21.
- Torrent J., Schwertmann U. e Barrón V. (1994). Phosphate sorption by natural hematites. *European Journal of Soil Science* 45:45-51.
- Torrent J. (1997). Interactions between phosphate and iron oxide. *Advances in GeoEcology* 30:321-344.
- Torrent J. e Delgado A. (2001). Using phosphorus concentration in the soil solution to predict phosphorus desorption to water. *Journal of Environmental Quality* 30:1829-1835.
- Torrent, J., Barberis, E. e Gil-Sotres, F. (2007). Agriculture as a source of phosphorus for eutrophication in southern Europe. *Soil Use and Management (Suppl. 1)* 23:25-35.
- Tunney H., Carton O.T., Brookes P.C. e Johnston A.E. (1998). Phosphorus Loss from Soil to Water. Tunney H., Carton O.T., Brookes P.C. e Johnston A.E. editors, CAB International, UK. 467 pp.
- Tunney H., Csathó e Ehlert P. (2003). Approaches to calculating P balance at the field-scale in Europe. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 166:438-446.
- Turner B.L., Kay M.A. e Westermann D. (2004). Phosphorus in surfaces runoff from calcareous arable soils of the semiarid western United States. *Journal of Environmental Quality* 33:1814-1821.
- Truog E. (1930). The determination of readily available phosphorus in soils. *Journal of American Society of Agronomy* 22:874-882.
- van der Zee S.E.A.T.M. e van Riemsdijk W.H. (1986). Sorption kinetics and transport of phosphate in sandy soil. *Geoderma* 38:293-309.
- van der Zee S.E.A.T.M., Fokking L.G.J. e van Riemsdijk W.H. (1987). A new Technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate. *Soil Science Society America Journal* 51:599-604.
- van der Zee S.E.A.T.M., Nederlof M.M., Van Riemsdijk W.H. e de Haan F.A.M. (1988). Spatial variability of phosphate adsorption parameters. *Journal of Environmental Quality* 17:682-688.
- van der Zee S.E.A.T.M. e van Riemsdijk W.H. (1988). Model for Long-term phosphate reaction kinetics in soil. *Journal of Environmental Quality* 17:35-41.
- van Wesemael J. Ch. (1955). De bepaling van het calciumcarbonaatgehalte van gronden. *Chemisch Weekblad* 51:35-36.
- Van Raij B., Quaggio J.A. e Silva N.M. (1986). Extraction of phosphorus, potassium, calcium and magnesium from soils by anion-exchange resin procedure. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 17:547-566.
- van Riemsdijk W.H. y Lyklema J. (1980 a). The reaction of phosphate with aluminum hydroxide in relation with phosphjate bonding in soils. *Colloids Surfaces* 1:33-44.
- van Riemsdijk W.H. y Lyklema J. (1980 b). Reaction of phosphate with gibbsite (Al(OH)₃) beyond the adsorption maximum. *Journal Colloid Interface Science* 76:55-66.
- van Riemsdijk W.H. e Haan F.A.M. (1981). Reaction of ortophosphate with a sandy soil at constant supersaturation. *Soil Science Society America Journal* 45:261-266.

- Veith J.A. e Sposito G. (1977). On the use of the Langmuir equation in the interpretation of “adsorption” phenomena. *Soil Science Society America Journal* 41:697-702.
- Venema P., Hiemstra T. e van Riemsdijk W.H. (1996a) Comparison of different site binding models for cation sorption; Description of pH dependency, salt dependency and cation-proton exchange. *Journal of Colloid Interface Science* 181:45-59.
- Venema P. (1996b) Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of Metal (hydr)oxides: Application to Iron (hydr)oxides. In: *Charging and Ion Adsorption Behaviour of Different Iron (hydr)Oxides*. pp:136-164, PhD. Thesis., Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.
- Venema P.(1996c) Comparison of different iron (hydr)oxides with respect to their charging, cat- and anion adsorption behaviour. In: *Charging and Ion Adsorption Behaviour of Different Iron (hydr)Oxides*. pp:166-196, PhD. Thesis., Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.
- Walter, T.W. e Syers, J.K. (1976). The fate of phosphorus during pedogenesis. *Geoderma* 15:1-19.
- Water Framework Directive 2000/60/CE, 23 October 2000.
- Watson, C. Atkins, T. Bento, S. Edwards, A. e Edwards, S. (2003). Appropriateness of nutrient budgets for environmental risk assessment: a case study of outdoor pig production. *European Journal of Agronomy* 20:117-126.
- Wienhold, B.J. (2005). Changes in soil attributes following low phosphorus swine slurry application to no-tillage sorghum. *Soil Science Society America Journal* 69:2006-2014.
- Willett I.R., Chartres C.J. e Nguyen T.T. (1988). Migration of phosphate into aggregated particles of ferrihydrite. *Journal of Soil Science* 39:275-282.
- Withers P.J.A. e Lord E.I. (2002). Agricultural nutrient inputs to rivers and groundwaters in the UK: policy, environmental management and research needs. *The Science of the Total Environment* 282/283:9-24.
- Wolf A e Baker D. (1990). Colorimetric method for phosphorus measurement in ammonium oxalate extracts. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 27:2137-2145.
- Wolf A. M., Baker D. E., Pionke H. B. e Kunishi H. M. (1985). Soil tests for estimating labile, soluble, and algae-available phosphorus in agricultural soils. *Journal of Environmental Quality* 14(3):341-348.
- Yli-Halla M., Hartikainen H. e Vaatainen P. (2002). Depletion of Soil phosphorus as assessed by several indices of phosphorus supplying power. *European Journal of Soil Science* 53:431-438.
- Zhang H., Schroder J. L., Fuhrman J. K., Basta N. T., Storm D. E. e Payton M. E. (2005). Path and multiple analyses of phosphorus sorption capacity. *Soil Science Society America Journal* 69:96-106.
- Zahng, G.L. Burghardt, W. e Yang, J.L. (2005). Chemical criteria to assess risk of phosphorus leaching from urban soils. *Pedosphere* 15:72-77.
- Zeng, Y. Hong, H. Cao, W. Chen, N. Wang, W. e Zhang, L. 2006. Evaluation of nitrogen balance on pig/crop farm systems in Jiulong River watershed, China. *Aquatic Ecosystem Health & Management* 9:21-26.



Maria do Carmo Simões Mendonça Horta Monteiro

É professora na Escola Superior Agrária de Castelo Branco na área científica da ciência do solo, nutrição das plantas e ambiente. É Coordenadora do curso de Mestrado em “Gestão Agro-Ambiental de Solos e Resíduos”, do curso de Licenciatura em “Nutrição Humana e Qualidade Alimentar”, presidente da unidade departamental de biociências e responsável pelo laboratório de solos e fertilidade.

Licenciada em Engenharia Agronómica, tem o doutoramento “Europeu” em Engenharia Agronómica pela Universidade de Córdoba, Espanha, onde realizou a tese “La disponibilidad de fósforo evaluado por el método de Olsen en suelos ácidos de Portugal: significado agronómico y ambiental”, que mereceu o prémio Fertibéria atribuído à melhor tese de doutoramento na área das ciências agrárias, realizada em Espanha (2005).

Tem participado em vários projectos de investigação/experimentação sobre gestão da fertilidade do solo e valorização agrícola de resíduos orgânicos.