

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA PAULA MARÉS MIKOSIK

ADSORÇÃO E LIBERAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLO HIDROMÓRFICO

CURITIBA

2023

ANA PAULA MARÉS MIKOSIK

ADSORÇÃO E LIBERAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLO HIDROMÓRFICO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo.

Orientadora: Profa. Dra. Nerilde Favaretto

Coorientador:

Prof. Dr. Antonio Carlos Vargas Motta

Prof. Dr. Jairo Calderari de Oliveira Júnior

Prof. Dra. Fabiane Machado Vezzani

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

Mikosik, Ana Paula Marés

Adsorção e liberação de fósforo em solo hidromórfico/ Ana Paula Marés Mikosik. – Curitiba, 2023.

1 recurso online: PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo.

Orientadora: Profª Drª Nerilde Favaretto

Coorientadores: Prof. Dr. Antonio Carlos Vargas Motta; Prof. Dr. Jairo Calderari de Oliveira Júnior; Prof. Dra. Fabiane Machado Vezzani

1. Fósforo. 2. Adsorção. 3. Solos hidromórficos. I. Favaretto, Nerilde. II. Motta, Antonio Carlos Vargas. III. Oliveira Júnior, Jairo Calderari de. IV. Vezzani, Fabiane Machado. V. Universidade Federal do Paraná. Programa Pós-Graduação em Ciência do Solo. VI. Título.

Bibliotecária: Telma Terezinha Stresser de Assis CRB-9/944

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação CIÊNCIA DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ANA PAULA MARES MIKOSIK** intitulada: **ADSORÇÃO E LIBERAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLO HIDROMÓRFICO**, sob orientação da Profa. Dra. NERILDE FAVARETTO, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Março de 2023.

Assinatura Eletrônica

28/03/2023 12:43:08.0

NERILDE FAVARETTO

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

28/03/2023 13:14:11.0

FABIANE MACHADO VEZZANI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

28/03/2023 17:32:26.0

ANTONIO CARLOS VARGAS MOTTA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

28/03/2023 14:29:52.0

GABRIEL BARTH

Avaliador Externo (FUNDAÇÃO ABC)

Assinatura Eletrônica

28/03/2023 14:40:11.0

TALES TIECHER

Avaliador Externo (UNIVER. FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL)

*Dedico à minha família, aos presentes fisicamente
e àqueles vivos em meu coração.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo discernimento tão necessário durante todos os momentos do doutorado.

À professora Nerilde Favaretto pela excepcional orientação e acima de tudo pela paciência, compreensão, apoio e todo o carinho maternal.

À professora Fabiane Machado Vezzani pelo constante incentivo desde a inscrição para o processo seletivo, nas etapas do curso e finalização do doutorado.

Ao professor Antônio Carlos Vargas Motta pelas aulas repletas de ensinamentos que perpassavam o conhecimento sobre Fertilidade do Solo e pela presença no desenvolvimento da pesquisa.

Ao professor Vander de Freitas Melo pelo acolhimento na defesa do projeto de doutorado e pelas conversas que mais pareciam aulas sobre Mineralogia do Solo.

Ao professor Volnei Pauletti pela oportunidade de aprender sobre os procedimentos utilizados no Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas.

Ao professor Jairo Calderari de Oliveira Júnior pela ajuda na escolha dos perfis de Cambissolo e Organossolo, solos tão magníficos, com características diferentes e semelhantes ao mesmo tempo.

Aos amigos pela parceria nas horas de estudo, nos trabalhos de campo, nas análises e leituras no laboratório, nas viagens para eventos, compartilhando alegrias, tristezas, angústias e realizações: Carla Gomes de Albuquerque, Fabiana Gavelaki, João Pedro Barros, Luana Celante, Luciane Prado, Paloma Santana Ferreira, Tamires Ercole, Verediana Cherobim, Verediane Agatti.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, minha segunda casa durante esses anos, onde fui muito bem recebida e acolhida pelos professores e pela Denise de Conti, Marla Motta, Maria Aparecida Carvalho e Edja Maria dos Santos.

A Universidade Federal do Paraná pela formação acadêmica de qualidade em uma instituição pública. Tenho muito orgulho de ser UFPR.

À minha família: Mara Marés Neumann, Estanislau Mikosik, Heliane de Lima, Nicolli Marés Mikosik e meu sobrinho Alexei e animais de estimação pela ajuda, carinho e compreensão.

Aos meus padrinhos Amélia Maoski e Alexandre Maoski (*in memoriam*) pelo legado. Vocês estão sempre nas minhas lembranças e coração.

Ao meu marido Marcos Boscheco Lissa, simplesmente por tudo e, principalmente pelo seu amor.

RESUMO

O fósforo (P) é um elemento mineral essencial às plantas que pode limitar a produção agrícola, mas constantes aplicações de P podem gerar excedentes que atingem os corpos d'água e ocasionam a eutrofização. Na interface, entre os campos agrícolas e os corpos d'água, estão as áreas úmidas. O objetivo geral foi compreender a adsorção e liberação de P no solo hidromórfico (Organossolo) para analisar a eficiência da função de filtro das áreas úmidas, tendo os seguintes objetivos específicos: 1) Avaliar a CMAP (capacidade máxima de adsorção de P no solo); 2) Determinar o limite crítico ambiental de P (LCAP); 3) Definir a capacidade restante de armazenamento de P (CAP); 4) Avaliar o grau de labilidade das frações de P. Os estudos foram realizados em laboratório com solos não-hidromórfico (Cambissolo) e hidromórfico (Organossolo), incubados com P mineral em função da CMAP, em 30, 60 e 120 dias. As principais conclusões foram as seguintes: 1) A CMAP foi muito alta para ambos os solos, com valores médios de 2464 e 3281 mg kg⁻¹ para o Cambissolo e Organossolo, respectivamente; 2) A CMAP foi positivamente e significativamente correlacionada com a matéria orgânica do solo (MOS) e com os minerais amorfos do solo; 3) O LCAP médio do Organossolo foi maior que o Cambissolo (609 vs. 582 mg kg⁻¹ de P Mehlich-1) e a CAP do Organossolo foi menos restritiva que o seu LCAP; 4) Na condição original, as frações moderadamente e de baixa labilidade são maiores no Organossolo, o que indica maior labilidade de P no Cambissolo; 5) O P total (Pt) e o Po do Organossolo foi maior do que do Cambissolo; 6) A adição de 100% da CMAP com 120 dias de incubação, diminuiu a fração lábil e aumentou a fração moderadamente lábil no Organossolo, resultando no armazenamento de P em formas estáveis ao longo do tempo; 7) O P mineral adicionado ao solo resultou no aumento do Pi e também do Po, demonstrando a forte interação com a MOS; 8) A forma predominante do Po foi NaOH 0,1 (moderadamente lábil) para ambos os solos e condições (original e incubada com 100% da CMAP), mas foi proporcionalmente maior no Organossolo comparado ao Cambissolo. O Organossolo tem alta capacidade de adsorver P e armazená-lo em formas estáveis, no entanto, é importante implementar melhores práticas de manejo em áreas agrícolas, considerando que as áreas úmidas não são drenos infundáveis de P.

Palavras-chave: área úmida; grau de saturação de fósforo; capacidade de armazenamento restante de fósforo; grau de labilidade.

ABSTRACT

Phosphorus (P) is an essential mineral element for plants that can limit agricultural production, but constant applications of P can generate surpluses that reach water bodies and cause eutrophication. At the interface between agricultural fields and water bodies are wetlands. The general objective was to understand the adsorption and release of P in hydromorphic soil (Histosol) to analyze the efficiency of the filter function of wetlands, with the following specific objectives: 1) To evaluate the maximum phosphorus adsorption capacity (PMAC); 2) To determine the environmental soil phosphorus threshold (P-threshold); 3) To define the soil phosphorus storage capacity (SPSC); 4) To evaluate the degree of P lability. The studies were conducted in the laboratory with non-hydromorphic (Cambisol) and hydromorphic (Histosol) soils, incubated with mineral P as a function of PMAC, at 30, 60 and 120 days. The main conclusions were: 1) The PMAC was very high for both soils, with mean values of 2464 and 3281 mg kg⁻¹ for Cambisol and Histosol, respectively; 2) The PMAC was positively and significantly correlated with soil organic matter (SOM) and amorphous minerals; 3) The mean P-threshold of Histosol was higher than Cambissolo (609 vs. 582 mg kg⁻¹ P Mehlich-1) and the SPSC of the Histosol was less restrictive than its P-threshold; 4) In the original condition, the moderately and low labile fractions are higher in Histosol, indicating higher P lability in Cambisol; 5) The addition of 100% of CMAP at 120 days of incubation, decreased the labile fraction and increased the moderately labile fraction in Histosol, resulting storage of P in stable forms over time; 6) Total phosphorus (Pt) and Po was higher in Histosol than Cambisol; 7) Mineral P added to the soil resulted in increased Pi and also Po, demonstrating the strong interaction with the SOM; 8) The predominant form of Po was NaOH 0.1 (moderately labile) for both soils and conditions (original and incubated with 100% of the CMAP), but it was proportionally higher in Histosol compared to Cambisol. Histosol has a high capacity to adsorb P and store it in stable forms, however, it is important to implement better management practices in agricultural areas, considering that wetlands are not endless P drains.

Keywords: wetlands; degree of phosphorus saturation (DPS); soil phosphorus storage capacity (SPSC); degree of lability.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

- FIGURA 1- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO CAMBISSOLO (A) E ORGANOSSOLO (B) (MÉDIA DE 3 REPETIÇÕES) NAS PROFUNDIDADES DE 0-10,10-20, 20-40, 40-60 cm..... 29
- FIGURA 2 - CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO (CMAP) EM PROFUNDIDADE NOS SOLOS NÃO-HIDROMÓRFICO (CAMBISSOLO) E HIDROMÓRFICO (ORGANOSSOLO). 30
- FIGURA 3 - RELAÇÃO LINEAR ENTRE OS VALORES DE $GSP\%_{M1(CMAP)}$ e $GSP\%_{M1(Fe+Al)}$ 34
- FIGURA 4 - RELAÇÃO ENTRE O $GSP\%$ E P SOLUÇÃO NO CAMBISSOLO (À ESQUERDA) E ORGANOSSOLO (À DIREITA) EM 30 DIAS DE INCUBAÇÃO (n=60)..... 36
- FIGURA 5 - CAPACIDADE DE ARMAZENAMENTO DE P (CAP) EM P MEHLICH-1 EM 30 DIAS DE INCUBAÇÃO PARA O CAMBISSOLO (ACIMA) E O ORGANOSSOLO (ABAIXO)..... 36
- FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA PONTE DE CÁTION ENTRE O GRUPO CARBOXÍLICO E SUA INTERAÇÃO COM O Al - P . 39

CAPÍTULO II

- FIGURA 1 –DISTRIBUIÇÃO RELATIVA (%) DAS FRAÇÕES DE P (LÁBIL, MODERADAMENTE LÁBIL, BAIXA LABILIDADE E RESIDUAL), NAS PROFUNDIDADES DE 0-10 E 40-60 cm (A E B, RESPECTIVAMENTE), EM 3 CONDIÇÕES (0% DA CMAP E 0 DIAS (condição original), 100% DA CMAP E 0 DIAS E 100% DA CMAP E 120 DIAS) (n = 12)..... 56
- FIGURA 2 - TEORES DE P EM DIFERENTES FRAÇÕES NO CAMBISSOLO E ORGANOSSOLO NA CONDIÇÃO ORIGINAL (0% DA CMAP E 0 DIAS DE INCUBAÇÃO EM 0-10 E 40-60 cm DE PROFUNDIDADE (n = 12)..... 59
- FIGURA 3 - TEORES DE P EM DIFERENTES FRAÇÕES NO CAMBISSOLO E ORGANOSSOLO EM 0-10 e 40-60 cm DE PROFUNDIDADE (A E B, RESPECTIVAMENTE) EM DIFERENTES TEMPOS (0 E 120 DIAS) E CMAP DE INCUBAÇÃO (100%) (n = 12) 60

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

| | |
|--|----|
| TABELA 1 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO CAMBISSOLO (SOLO NÃO-HIDROMÓRFICO) E ORGANOSSOLO (SOLO HIDROMÓRFICO)..... | 25 |
| TABELA 2 - ATRIBUTOS QUÍMICOS DO CAMBISSOLO (SOLO NÃO-HIDROMÓRFICO) E ORGANOSSOLO (SOLO HIDROMÓRFICO)..... | 26 |
| TABELA 3 - ATRIBUTOS MINERALÓGICOS DA FRAÇÃO ARGILA DO CAMBISSOLO (SOLO NÃO-HIDROMÓRFICO) E DO ORGANOSSOLO (SOLO HIDROMÓRFICO)..... | 26 |
| TABELA 4 - CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE A CMAP E OS MINERAIS DA FRAÇÃO ARGILA E A MOS NO CAMBISSOLO E ORGANOSSOLO (N=8)..... | 31 |
| TABELA 5 - PARÂMETRO K (ENERGIA DE LIGAÇÃO) ESTIMADO PELO MODELO DE LANGMUIR EM PROFUNDIDADE NO CAMBISSOLO E ORGANOSSOLO..... | 31 |
| TABELA 6 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS TEORES DE P NA SOLUÇÃO DO SOLO (P SOL) E DE P, Fe E Al DO SOLO EXTRAÍDOS COM MEHLICH-1 (M1) E GRAU DE SATURAÇÃO DE P ($GSP\%_{M1(CMAP)}$ e $GSP\%_{M1(Fe+Al)}$) CONSIDERANDO AS PROFUNDIDADES DE 0-10, 10-20, 20-40 E 40-60 E AS DOSES DE 0, 25, 50, 75 E 100% DA CMAP NO CAMBISSOLO E ORGANOSSOLO INCUBADOS (30, 60 e 120 DIAS).. | 33 |
| TABELA 7 - CHANGE POINT E O SEU CONDIZENTE LIMITE CRÍTICO AMBIENTAL (LCA) EM P-MELICH-1 (n=60) NO CAMBISSOLO E ORGANOSSOLO INCUBADOS (30, 60 e 120 DIAS)..... | 35 |
| TABELA 8 - VALORES DE $GSP\%_{M1(CMAP)}$ E $GSP\%_{M1(Fe+Al)}$ PARA 100% DA CMAP EM 0-60 cm DE PROFUNDIDADE (n=72) NO CAMBISSOLO E ORGANOSSOLO INCUBADOS (30, 60 E 120 DIAS) | 36 |

CAPÍTULO II

| | |
|---|--|
| TABELA 1 - CONTRASTES ORTOGONAIS ENTRE O CAMBISSOLO E O ORGANOSSOLO DAS FRAÇÕES DE P (LÁBIL, MODERADAMENTE LÁBIL, BAIXA LABILIDADE E RESIDUAL), NAS PROFUNDIDADES DE 0-10 E 40-60 cm, EM 3 CONDIÇÕES (0% DA CMAP E 0 DIAS (condição | |
|---|--|

| | |
|--|----|
| original), 100% DA CMAP E 0 DIAS E 100% DA CMAP E 120 DIAS) (n=18) | 55 |
| TABELA 2 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DA CONCENTRAÇÃO DE P EM CADA FRAÇÃO (mg kg ⁻¹) PARA O CAMBISSOLO E O ORGANOSSOLO, NAS PROFUNDIDADES 0-10 E 40-60 cm, COM 0% DA CMAP E 0 DIAS (condição original), 100% DA CMAP E 0 DIAS, 100% DA CMAP E 120 DIAS (n=18) | 57 |
| TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO DE P EM TODAS AS FRAÇÃO (mg kg ⁻¹) E EM NaOH 0,1 PARA O CAMBISSOLO E O ORGANOSSOLO, NAS PROFUNDIDADES 0-10 E 40-60 cm, COM 0% DA CMAP E 0 DIAS (condição original), 100% DA CMAP E 0 DIAS, 100% DA CMAP E 120 DIAS | 58 |
| TABELA 4 - CONTRASTES ORTOGONAIS ENTRE O CAMBISSOLO E O ORGANOSSOLO DAS FRAÇÕES (P SOLÚVEL, P RESINA, Pi NaHCO ₃ , Po NaHCO ₃ , Pi NaOH 0,1, Po NaOH 0,1, Pi HCl, Pi NaOH 0,5, Po NaOH 0,5, P RESIDUAL), NAS PROFUNDIDADES DE 0-10 E 40-60 cm, EM 3 CONDIÇÕES (0% DA CMAP E 0 DIAS (condição original), 100% DA CMAP E 0 DIAS E 100% DA CMAP E 120 DIAS) (n=18) | 61 |

LISTA DE QUADRO

CAPÍTULO II

QUADRO 1 - ETAPAS SEQUENCIAIS DO FRACIONAMENTO DE P 53

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO GERAL | 15 |
| 1.1 REFERÊNCIAS..... | 18 |
| CAPÍTULO I: AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL DE FÓSFORO EM SOLO HIDROMÓRFICO..... | 21 |
| 2.1 RESUMO | 21 |
| 2.2 ABSTRACT | 21 |
| 2.3 INTRODUÇÃO | 22 |
| 2.4 MATERIAL E MÉTODOS..... | 24 |
| 2.4.1 Área de estudo | 24 |
| 2.4.2 Amostragem e análises de solo | 24 |
| 2.4.3 Isotermas de adsorção de fósforo | 26 |
| 2.4.4 Incubação do solo com P mineral | 27 |
| 2.4.5 Grau de saturação de fósforo (GSP), change point (CP) e limite crítico ambiental (LCA)..... | 27 |
| 2.4.6 Capacidade de armazenamento restante de P no solo (CAP)..... | 28 |
| 2.4.7 Estatística | 29 |
| 2.5 RESULTADOS | 29 |
| 2.5.1 Isotermas de adsorção de P..... | 29 |
| 2.5.2 Grau de saturação (GSP), change point (CP) e limite crítico ambiental (LCAP)..... | 32 |
| 2.6 DISCUSSÃO | 37 |
| 2.6.1 Capacidade de adsorção de P: o papel da mineralogia e da MOS | 37 |
| 2.6.2 Limite crítico ambiental de P (LCAP)..... | 39 |
| 2.7 CONCLUSÃO..... | 41 |
| 2.8 REFERÊNCIAS | 42 |
| 3. CAPÍTULO 2: ÁREAS ÚMIDAS INDICAM MENOR LABILIDADE DE FÓSFORO NO SOLO..... | 48 |
| 3.1 RESUMO | 48 |
| 3.2 ABSTRACT | 48 |
| 3.3 INTRODUÇÃO | 49 |
| 3.4 MATERIAL E MÉTODOS..... | 51 |
| 3.4.1 Área de estudo | 51 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.2 Amostragem e análises dos solos..... | 51 |
| 3.4.3 Fracionamento do solo..... | 51 |
| 3.4.4 Estatística..... | 54 |
| 3.5 RESULTADOS..... | 54 |
| 3.5.1 Labilidade de fósforo no solo..... | 54 |
| 3.5.1.1 <i>Condição original</i> | 54 |
| 3.5.1.2 <i>Condição incubada (adição de P mineral equivalente a 100% CMAP)</i> | 54 |
| 3.5.2 Concentração de fósforo nas extrações..... | 56 |
| 3.6 DISCUSSÃO..... | 61 |
| 3.6.1 Labilidade de fósforo no solo..... | 61 |
| 3.5.2 Concentração de P nas extrações..... | 62 |
| 3.7 CONCLUSÃO..... | 66 |
| 3.7 REFERÊNCIAS..... | 66 |
| 4. CONCLUSÃO GERAL..... | 72 |
| 5. REFERÊNCIAS..... | 73 |

1. INTRODUÇÃO GERAL

O fósforo (P) é um elemento mineral essencial para o crescimento e desenvolvimento das plantas. Como o P pode limitar à produção agrícola, constantes adições deste nutriente são efetuadas no solo, sendo muitas vezes quantidades excessivas, além da necessidade das plantas. Dessa forma, a eutrofização acelerada dos corpos d'água é impulsionada pelas entradas de P oriundas do cultivo agrícola (Carpenter et al., 1998; Sharpley et al., 2001, Sharpley e Wang, 2014). A eutrofização é caracterizada pelo aumento das atividades primárias das plantas aquáticas e algas (por exemplo, *Cyanobacteria* e *Pfiesteria*), em virtude do enriquecimento excessivo de nutrientes na água (Lawton e Codd, 1991; Correll, 1998; Smith et al., 1999; Kay et al., 2009).

As áreas úmidas são regidas pelos processos hidrológicos característicos da presença de água e são consideradas uma interface entre as áreas de cultivo agrícola e os corpos d'água adjacentes (Reddy et al., 1999). A inundação permanente ou periódica propicia a formação dos solos hidromórficos (Mitsch e Gosselink, 1993; Richardson et al., 2001; Vepraskas e Caldwell, 2008). No estado do Paraná, as áreas úmidas foram definidas como o segmento da paisagem constituído por solos hidromórficos (PARANÁ, 2008).

A conversão das áreas úmidas em ambientes destinados à produção agrícola foi incentivada pelo programa governamental "Programa Nacional de Aproveitamento de Várzeas Irrigáveis (Pró-Várzeas), implementado entre as décadas de 1960 a 1980 no Brasil, inclusive no estado do Paraná. Contudo, estudos mais recentes, entendem que as áreas úmidas são ecossistemas frágeis, de alta complexidade ecológica, que contribuem para o processo de estabilidade ambiental ao exercerem várias funções ambientais (Mitsch e Gosselink, 1993, Barbier et al., 1997, PARANÁ, 2008).

Considerando que as áreas úmidas desempenham a função ambiental de reter nutrientes, constata-se a necessidade de uma melhor compreensão dos processos de retenção e liberação de P em solos hidromórficos. Adsorção é o termo genérico que envolve as reações químicas de P nas interfaces dos minerais e da matéria orgânica do solo (MOS) (Sposito, 2008). Sob outra perspectiva, Iyamuremye e Dick (1996) separam adsorção de precipitação e entendem que o termo sorção é mais adequado pois incluem tanto as reações de adsorção quanto à precipitação. Sanyal e De Datta (1991) utilizam adsorção e sorção como sinônimos. Nesse estudo, optou-se pelo uso do termo adsorção, o qual refere-se à remoção do P da solução pelas reações de

adsorção ou precipitação. Em condições ácidas, o P adsorve nas superfícies dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al por esfera externa e interna (Weng et al., 2011). Na esfera externa, a superfície positiva dos oxihidróxidos atrai eletrostaticamente o P. Já na esfera interna, quando o P perde a água de hidratação e substitui um grupo OH^- ou OH_2^+ na superfície dos óxi-hidróxidos de Fe ou Al, a ligação é covalente monodentada. Caso o P substitua dois grupos OH^- ou OH_2^+ , a ligação é considerada covalente bidentada, podendo ser mononuclear (um átomo de Fe ou Al) ou binuclear (dois átomos de Fe ou Al) (Parfitt, 1978, Fink et al., 2016). A precipitação com Fe e Al trocável, formando compostos de composição definida e pouco solúveis, também pode contribuir para a retenção de P (Wang et al., 2017; Wang et al., 2019). A matéria orgânica pode desempenhar um papel contraditório, já que pode bloquear os sítios de adsorção nas superfícies dos minerais de argila e dos oxihidróxidos de Fe e Al e, portanto, diminuir a capacidade de adsorção de P, mas também pode aumentar a adsorção de P, quando promove a complexação do Al^{3+} e Fe^{3+} , formando as pontes de cátions (Sanyal e de Datta, 1991; Guppy et al., 2005).

Dentre os modelos de isotermas, o modelo de Langmuir é comumente o mais utilizado para descrever o comportamento do P adsorvido, pois possibilita estimar a capacidade máxima de adsorção (CMAP) e a energia de ligação, definida pela afinidade do solo a adsorção de P (Olsen e Watanabe, 1957). A CMAP e a energia de ligação refletem as características físico-químicas dos solos e contribuem para a determinação do potencial de perdas de P no solo (Mcdowell et al., 2002). Por esse motivo, o grau de saturação (GSP), indicador utilizado para avaliar o risco ambiental de P, relaciona o P adsorvido pelo solo com sua capacidade máxima de adsorção (Sharpley, 1995; Nair et al. 2004, Pautler e Sims, 2000, Mcdowell et. al., 2002). Em outra abordagem, o GSP é calculado utilizando Fe+Al extraído com Mehlich-1 (Nair et al, 2014). A substituição do oxalato de amônio, principal extrator empregado nos cálculos de GSP, por Mehlich-1, bem como a substituição da CMAP pelo Fe+Al, condiz com o método padrão de determinação de P lábil no sul do Brasil e com a facilidade de incluir o Fe e Al na análise de rotina (Bortolon et al., 2006).

Desta forma, existe uma estreita relação entre o GSP e o potencial de perdas de P, determinado pela concentração crítica (*change point* ou *threshold*) (Nair et al., 2004). Como a concentração crítica é definida pelo momento em que o solo deixa de ser dreno de P e torna-se fonte de P para a solução do solo, é possível obter o limite

crítico ambiental (LCA). O LCA indica o valor de GSP ou de P disponível do solo, a partir do qual, o potencial de perdas de P do solo para o ambiente aquático é elevado, podendo resultar em problemas ambientais (Sims, 1993; Sharpley, 1995).

O fracionamento de P possibilita avaliar as frações de P no solo, em conformidade com a sua labilidade. Na extração sequencial, os extratores de menor força de extração removem as formas lábeis de P inorgânico e P orgânico e, em seguida, as extrações são realizadas com extratores mais fortes para a remoção das formas quimicamente mais estáveis (Hedley et al., 1982). Com o uso de diferentes extratores, as fases do solo com que o P está associado podem ser isoladas para avaliar os processos de retenção e liberação.

O objetivo geral foi compreender a adsorção e liberação de P no solo hidromórfico (Organossolo) para analisar a eficiência da função de filtro das áreas úmidas, tendo os seguintes objetivos específicos: 1) Avaliar a CMAP (capacidade máxima de adsorção de P no solo); 2) Determinar o limite crítico ambiental de P (LCAP); 3) Definir a capacidade restante de armazenamento de P (CAP); 4) Avaliar o grau de labilidade das frações de P. As seguintes hipóteses foram propostas: 1) O Organossolo apresenta elevada capacidade de tamponamento comparado ao Cambissolo, atuando como dreno de P; 2) O P é mais estável e menos lábil no Organossolo comparado ao Cambissolo, em função do alto teor de MOS.

Estes objetivos foram organizados em dois capítulos: **Capítulo I:** Avaliação de risco ambiental de fósforo em solo hidromórfico; **Capítulo 2:** Áreas úmidas indicam menor labilidade de fósforo no solo.

1.1 REFERÊNCIAS

BARBIER, E. B.; ACREMAN, M.; KNOWLER, D. **Valoración económica de los humedales. Guía para decisores y planificadores.** Oficina de la Convención de Ramsar, 1997.

BORTOLON, L.; ERNANI, P. R.; BORTOLON, E. S. O.; GIANELLO, C.; ALMEIDA, R.G.O.; WELTER, S.; ROGERI, D. A. Degree of phosphorus saturation threshold in soils from Southern Brazil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [s. l.], v. 51, n.9, p. 1088-1098, 2016.

CARPENTER, S. R., CARACO, N. F., CORRELL, D. L., HOWARTH, R. W., SHARPLEY, A. N.; SMITH, V. H. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. **Ecological Applications**, v 8, 559–568, 1998.

CORRELL, D. L. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. **Journal of Environmental Quality**, 27, 261-266, 1998.

FINK, J.; INDA, A.; TIECHER, T.; BARRÓN, V. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. **Ciência e Agrotecnologia**, 40. 369-379, 2016.

GUPPY, C. N., MENZIES, N. W., MOODY, P. W., BLAMEY, F. P. C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. **Australian Journal of Soil Research**, 43, 189-202, 2005.

HEDLEY, M.J.; STEWART, J.W.B.; CHAUHAN, B.S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. **Soil Science Society American Journal**, 46:970-976, 1982.

IYAMUREMYE, F. & DICK, R.P. Organic amendments and phosphorus sorption by soils. **Advances in Agronomy**, 56:139-185, 1996.

KAY, P., EDWARDS, A. C., FOULGER, M. A review of the efficacy of contemporary agricultural stewardship measures for ameliorating water pollution problems of key concern to the UK water industry. **Agricultural Systems**, 99, 67–75, 2009.

LAWTON L. A.; CODD G. A. Cyanobacterial (blue-green algal) toxins and their significance in UK and European waters. **Water and Environmental Journal**, v 5, p. 460-465, 1991.

MCDOWELL, R. W.; SHARPLEY, A. N.; BROOKES, P. C.; POULTON, P. R. Relationship between soil test phosphorus and phosphorus release to solution. **Soil Science**, 166, 137-149, 2001.

MITSCH, W, J.; GOSSELINK, J, G. **Wetlands**. 2 ed. New York, 1993.722 p.

NAIR, V. D.; PORTIER, K. M.; GRAETZ, D. A.; WALKER, M. L. An Environmental Threshold for Degree of Phosphorus Saturation in Sandy Soils. **Journal of Environmental Quality**, 33:107-113, 2004.

NAIR, V. D. Soil phosphorus saturation ratio for risk assessment in land use systems. **Frontiers in Environmental Science**, [s. l.], v. 2, n. APR, p. 1–4, 2014.

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

PARANÁ. Resolução Conjunta IBAMA/SEMA/IAP N° 005, de 28 de março de 2008. **Casa Civil Governadoria do Poder Executivo do Estado do Paraná**. Curitiba, PR, 2008.

PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, 30: 1-5, 1978.

PAUTLER, M. C.; SIMS, J. T. Relationships Between Soil Test Phosphorus, Soluble Phosphorus, and Phosphorus Saturation in Delaware Soils. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 64, n. 2, p. 765, 2000.

REDDY, K. R.; KADLEC, R. H.; FLAIG, E.; GALE, P.M. Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 1999. 29:83–146.

RICHARDSON, C.J. Ecological functions and human values in wetlands: a framework for assessing impact. **Wetlands**, 14:1-9, 1994.

SANYAL, S. K.; DE DATTA, S. K. Chemistry of Phosphorus Transformations in Soil. **Advances in Soil Science**, v. 16, p. 1–120, 1991.

SHARPLEY, A.; WANG, X. Managing agricultural phosphorus for water quality: Lessons from the USA and China. **Journal of Environmental Sciences**, 16:1770-1782, 2014.

SHARPLEY, A.; MCDOWELL, R.; KLEINMAN, P. Phosphorus Loss from Land to Water: Integrating Agricultural and Environmental Management. **Plant and Soil**, 237: 287-307, 2001.

SHARPLEY, A. Dependence of runoff phosphorus on extractable soil phosphorus. **Journal of Environmental Quality**, 24: 920-926, 1995.

SIMS, J. T. Environmental Soil Testing for Phosphorus. **Journal of Production Agriculture**, 6: 501-507, 1993.

SMITH, V. H.; TILMAN, G. D.; NEKOLA, J. C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. **Environmental Pollution**, 100:179-196, 1999.

SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. 2nd Edition, New York: Oxford. University Press, 2008.

VEPRASKAS, M.J.; CALDWELL, P.V. Interpreting morphological features in wetland soils with a hydrologic model. **Catena**. v.73, p.153–165, 2008.

WANG, X.; PHILLIPS, B. L.; BOILY, J.-F.; HU, Y.; HU, Z.; YANG, P.; FENG, X.; XU, W.; ZHU, M. Phosphate Sorption Speciation and Precipitation Mechanisms on Amorphous Aluminum Hydroxide. **Soil Systems**, 3, 20, 2019.

WANG, X.; PHILLIPS, B. L.; BOILY, J.-F.; HU, Y.; HU, Z.; YANG, P.; FENG, X.; XU, W.; ZHU, M. Phosphate Sorption Speciation and Precipitation Mechanisms on Amorphous Aluminum Hydroxide. **Soil Systems**, 3, 20, 2019.

WANG, X.; HU, Y.; TANG, Y.; YANG, P.; FENG, X.; XU, W.; ZHU, M. Phosphate and phytate adsorption and precipitation on ferrihydrite surfaces. **Environmental Science: Nano journal**, 4, 2193–2204, 2017.

WENG, L.; VAN RIEMSDIJK, W. H.; HIEMSTRA, T. Factors Controlling Phosphate Interaction with Iron Oxides. **Journal of Environmental Quality**, 41: 628-635, 2012.

CAPÍTULO I: AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL DE FÓSFORO EM SOLO HIDROMÓRFICO

2.1 RESUMO

O fósforo (P) é um elemento mineral essencial para a produção agrícola, entretanto, em corpos d'água está associado a eutrofização. Na interface, entre os campos agrícolas e os corpos d'água, estão as áreas úmidas constituídas pelos solos hidromórficos que exercem a função de filtro. Este estudo com solo hidromórfico (Organossolo) teve como objetivo aplicar ferramentas para avaliar o risco ambiental de P via i) capacidade máxima de adsorção de P (CMAP); ii) limite crítico ambiental de P (LCAP) iii) capacidade restante de armazenamento de P (CAP). Em uma topossequência, situada no Centro de Estações Experimentais - Fazenda Canguiri, da Universidade Federal do Paraná, e compartimentada em função das feições geomorfológicas e pedológicas foram selecionados os solos não-hidromórfico (Cambissolo) e hidromórfico (Organossolo). A CMAP foi determinada com base no teor de P remanescente nas amostras coletadas em quatro profundidades (0-10, 10-20, 20-40 e 40-60 cm), as quais na sequência foram mantidas na capacidade de campo e incubadas com P mineral equivalente a 0, 25, 50, 75 e 100% da CMAP. O LCAP foi determinado a partir do GSP, estimado pela CMAP e pelo Fe+Al extraído com P Mehlich-1 e a CAP foi obtida a partir da média de 0-60 cm do $GSP\%_{M1(Fe+Al)}$ atual e dos *change points*. Os valores da CMAP variaram de 2321 a 3539 mg kg⁻¹, com destaque para a CMAP média do Organossolo, que foi 33% maior do que no Cambissolo. O Organossolo apresentou LCAP em GSP de 19% equivalente a 609 mg kg⁻¹ de P Mehlich-1, enquanto no Cambissolo foi encontrado um LCAP de 24% correspondendo a 582 mg kg⁻¹ de P Mehlich-1. Os valores negativos de CAP, ou seja, o solo atuando como fonte de P para o solo não-hidromórfico e hidromórfico foram registrados com P Mehlich-1 superior a 733 e 887 mg kg⁻¹, respectivamente. Enfim, solos hidromórficos apresentam elevada capacidade de tamponamento de P, indicando a importância da preservação desses ambientes para garantir a manutenção da qualidade da água. E considerando os princípios do desenvolvimento sustentável, deve-se evitar que as áreas úmidas sejam sobrecarregadas com P, para que não se tornem uma fonte ao invés de atuar como dreno.

Palavras-chave: solos hidromórficos; capacidade máxima de adsorção (CMAP); grau de saturação de P (GSP); limite crítico ambiental de P (LCA); capacidade restante de armazenamento de P (CAP)

2.2 ABSTRACT

Phosphorus (P) is an essential element for agricultural production, however, in water bodies it is associated with eutrophication. At the interface between agricultural fields and water bodies are the wetlands constituted by hydromorphic soils that perform a function of filter. The objective of this study with a hydromorphic soil (Histosol) and a non-hydromorphic soil (Cambisol) was to apply the available tools to evaluate the environmental risk of P via i) maximum phosphorus adsorption capacity (PMAC); ii) environmental soil phosphorus threshold (P-threshold); iii) soil phosphorus storage capacity (SPSC). The soils were selected in a toposequence, located in the Experimental Station Center – Canguiri Farm, of the Federal University of Paraná, and compartmentalized according to geomorphological and pedological features. The

PMAC was estimated by the Langmuir model in soil samples collected at four depths (0-10, 10-20, 20-40 and 40-60 cm), which were incubated with mineral P equivalent to 0, 25, 50, 75 and 100% of the PMAC. The P-threshold was determined from the degree of phosphorus saturation (DPS), estimated using PMAC and Fe+Al extracted with P Mehlich-1. The SPSC was obtained from the 0-60 cm depth using the threshold and current $DPS\%_{M1(Fe+Al)}$. The PMAC values ranged from 2321 to 3539 mg kg⁻¹ with higher values observed in the Histosol, on average, 33% higher than the Cambisol. The Histosol presented a P-threshold, defined by DPS, of 19% equivalent to 609 mg kg⁻¹ of P Mehlich-1, while in the Cambisol it was 24% corresponding to 582 mg kg⁻¹ of P Mehlich-1. A negative SPSC value means that the soil is acting as a P source, and for the Cambisol, P Mehlich-1 exceeding 733 mg kg⁻¹ resulted in a negative SPSC, while in the Histosol it was 887 mg kg⁻¹. Overall, the results demonstrated that hydromorphic soils present a high P buffering capacity, indicating the importance of preserving the wetlands to ensure the maintenance of water quality. And considering the principles of sustainable development, P overload should be avoided in this environment, if not, it could become a P source instead of acting as a P sink.

Keywords: hydromorphic soils; maximum phosphorus adsorption capacity; degree of phosphorus saturation; environmental soil phosphorus threshold; soil phosphorus storage capacity.

2.3 INTRODUÇÃO

As aplicações contínuas de fertilizantes, em excesso daquelas necessárias para o crescimento das plantas, podem aumentar a concentração de fósforo (P) no solo e ocasionar a movimentação do P do solo para os corpos d'água (Sharpley e Wang, 2014). O P causa grande impacto ao ambiente aquático, pois é responsável pelo aumento das atividades primárias das plantas aquáticas e algas (Smith et al., 1999; Kay et al., 2009), sendo considerado o elemento limitante da eutrofização.

Na interface entre as áreas de cultivo agrícola e os corpos d'água estão as áreas úmidas (Reddy et al., 1999), regidas pelos processos hidrológicos, característicos da presença de água, onde ocorre a formação dos solos hidromórficos (Mitsch e Gosselink, 1993; Vepraskas e Caldwell, 2008). No estado do Paraná, as áreas úmidas foram definidas como o segmento da paisagem constituído pelos solos hidromórficos, os quais são caracterizados pela presença de água subsuperficial, dentro de 50 cm a partir da superfície (PARANÁ, 2008). Essas áreas contribuem para o processo de estabilidade ambiental ao exercerem várias funções ambientais (Mitsch e Gosselink, 1993, Barbier et al., 1997), e, portanto, devem ser preservadas.

Dentro desse contexto, reconhece-se a importância de estudar a adsorção de P em solos hidromórficos. Adsorção é o termo genérico que envolve as reações químicas que ocorrem nas interfaces dos minerais e da matéria orgânica do solo

(MOS) (Sposito, 2008). O P adsorve nas superfícies dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al na esfera externa, onde ocorre a atração eletrostática do P à superfície dos oxihidróxidos e, na esfera interna, onde o P perde a água de hidratação e desloca os grupos ligantes -OH ligados a Fe ou Al (Albuquerque et al., 2022). Sabe-se que as formas de Fe e Al de baixa cristalinidade apresentam maior reatividade, resultando na maior adsorção de P (Hérendez e Meurer, 1998; Novak e Watts, 2006; Ranno et al., 2007). A MOS por sua vez pode bloquear os sítios de adsorção nas superfícies dos minerais de argila e dos oxihidróxidos de Fe e Al e, portanto, diminuir a capacidade de adsorção de P, bem como pode aumentar a adsorção de P através das pontes de cátions (Sanyal e Datta, 1991; Guppy et al., 2005). A reação de precipitação de P com Fe e Al trocável também pode contribuir para a sorção de P (Wang et al., 2017, Wang et al., 2019).

As isotermas de adsorção são úteis para quantificar a adsorção de P no solo e o modelo de Langmuir é o mais utilizado (Olsen e Watanabe, 1957). A capacidade máxima de adsorção (CMAP) e a energia de ligação estimadas pelo modelo, refletem as características físico-químicas dos solos e, justamente por isso, podem ser utilizadas como uma ferramenta de avaliação do potencial risco ambiental de P (Mcdowell et al., 2002).

O GSP (grau de saturação de fósforo) que surgiu na Holanda para prever o risco de perda de P inorgânico em solos não-hidromórficos de textura arenosa (Breeuwsma e Silva, 1992), também está sendo aplicado em solos hidromórficos (Nair e Reddy, 2013). Originalmente o GSP foi calculado com P, Al e Fe extraído com oxalato de amônio (Van Der Zee et al., 1987), porém outros extratores e a CMAP estimada pelo modelo de Langmuir tem sido utilizada no GSP (Sharpley et al., 1995; Pautler e Sims, 2000; Abboud et al., 2018). Em solos hidromórficos, estudos foram realizados utilizando CMAP bem como Fe + Al e extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 (Litaor et al., 2003; Mukherjee et al., 2009; Ohno et al., 2009; Nair e Reddy, 2013; Nair et al., 2015; Mng'ong'o et al., 2021).

Com base na relação entre o GSP ou P disponível e o P solução do solo ou P água, P CaCl₂ e P no escoamento superficial, é possível determinar o *change point*, definido pelo valor acima do qual há um aumento rápido de solubilidade de P. O valor do *change point* em GSP ou P disponível do solo é o LCAP, a partir do qual o solo torna-se uma fonte potencial de perda de P (Sims, 1993; Sharpley, 1995; Nair et al., 2004). No Brasil, Gatiboni et al. (2015) e Gatiboni et al. (2020) aplicaram uma margem

de segurança de 20% em relação ao *change point* e estabeleceram equações simplificadas “ $P\text{-threshold} = 40 + \text{clay}$ ” e “ $P\text{-threshold} = 20 + \text{clay}$ ”, baseadas no teor de argila para definir o limite ambiental de P nos solos de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul, respectivamente.

O LCAP indica o risco de perda de P para os corpos d’água considerando o potencial de solubilidade de P no solo, enquanto a CAP fornece informações sobre a quantidade de P que pode ser armazenada dentro de um determinado volume ou massa de solo, indicando ser dreno (valores positivos) ou fonte (valores negativos) de P (Nair e Harris, 2004; Dunne et al. 2006). Estudos utilizando essas ferramentas de avaliação do risco ambiental de P estão sendo mundialmente desenvolvidos em solos não-hidromórficos, porém em solos hidromórficos existe uma grande lacuna. O presente estudo, com solo hidromórfico (Organossolo), objetivou: i) avaliar a capacidade máxima de adsorção de P no solo (CMAP); ii) determinar o limite crítico ambiental de P (LCAP); iii) definir a capacidade restante de armazenamento de P (CAP).

2.4 MATERIAL E MÉTODOS

2.4.1 Área de estudo

A topossequência selecionada está situada na Fazenda Experimental Canguiri da Universidade Federal do Paraná, no município de Pinhais, na Região Metropolitana de Curitiba, estado do Paraná, Brasil. A compartimentação da topossequência foi realizada em conformidade com as feições geomorfológicas e pedológicas a fim de selecionar os solos não-hidromórfico (Cambissolo) e hidromórfico (Organossolo). Na configuração paisagística do Primeiro Planalto de Curitiba, predominam as formas de relevo onduladas a suave onduladas (Maack, 2012), a vegetação dominante é a Estepe (Roderjan et al., 2003) e o clima, segundo Koeppen, tipo Cfb, mesotérmico úmido, com temperatura média do mês mais frio de 18°C e temperatura média do mês mais quente abaixo de 22°C e sem estação seca definida (Alvares et al., 2013).

2.4.2 Amostragem e análises de solo

Amostras do solo não-hidromórfico (Cambissolo) e hidromórfico (Organossolo) foram coletadas em quatro profundidades (0-10, 10-20, 20-40 e 40-60 cm). Todas as amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas em uma peneira de 2 mm (TFSA). A granulometria foi determinada pelo método da pipeta em amostras com remoção da

matéria orgânica (EMBRAPA, 2011) (Tabela 1). Os parâmetros químicos foram determinados segundo Pavan et al. (1992), pH CaCl₂ e SMP, H+Al obtido pelo pH SMP, Ca⁺², Mg⁺² e Al⁺³ extraídos com KCl e K⁺ e P extraídos com Mehlich-1 (P M1). Os teores de carbono orgânico total foram determinados por combustão via seca em analisador elementar (CHNOS), modelo Vario El III (elementar®), conforme metodologia descrita por Rajj et al. (2001). A matéria orgânica do solo (MOS) foi obtida pela multiplicação do carbono orgânico do solo por 1,72 (Tabela 2).

Na fração argila foram realizadas extrações químicas de óxidos de ferro cristalino e amorfo com os seguintes métodos, respectivamente: ditionito-citrato-bicarbonato de sódio DCB (Mehra, 1960) e oxalato de amônio (OA) na ausência de luz (McKeague, 1978). A Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/ATG) foi utilizada para obtenção dos teores de caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) das amostras da fração argila desferrificada (tratadas com DCB) (Tabela 3).

TABELA 1 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO CAMBISSOLO (SOLO NÃO-HIDROMÓRFICO) E ORGANOSSOLO (SOLO HIDROMÓRFICO)

| Solos | Prof. | Argila | Silte | Areia |
|-------------|-------|--------|-------|-------|
| | cm | | | |
| Cambissolo | 0-10 | 32,50 | 33,50 | 34,00 |
| | 10-20 | 33,70 | 32,35 | 33,95 |
| | 20-40 | 41,83 | 23,22 | 34,95 |
| | 40-60 | 45,55 | 22,20 | 32,25 |
| Organossolo | 0-10 | 35,30 | 56,20 | 8,50 |
| | 10-20 | 34,17 | 54,88 | 10,95 |
| | 20-40 | 41,68 | 53,52 | 4,80 |
| | 40-60 | 56,47 | 37,38 | 6,15 |

FONTE: A autora (2023).

TABELA 2 - ATRIBUTOS QUÍMICOS DO CAMBISSOLO (SOLO NÃO-HIDROMÓRFICO) E ORGANOSSOLO (SOLO HIDROMÓRFICO)

| Solos | Prof. | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | H+Al | P M1 | pH | pH | pH | CO | N | MOS |
|-------------|-------|------------------------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|------|---------------------|------|-------------------|-----|--------------------|-----|-------|
| | cm | cmol _c kg ⁻¹ | | | | | | mg kg ⁻¹ | água | CaCl ₂ | SMP | g kg ⁻¹ | | |
| Cambissolo | 0-10 | 2,2 | 0,5 | 6,3 | 0,2 | 0,7 | 34,9 | 3,3 | 4,2 | 3,2 | 3,8 | 59 | 2,6 | 101,0 |
| | 10-20 | 1,5 | 0,4 | 5,6 | 0,1 | 0,7 | 23,7 | 2,2 | 4,4 | 3,2 | 3,9 | 40 | 1,7 | 69,6 |
| | 20-40 | 2,6 | 0,8 | 5,0 | 0,1 | 0,5 | 20,4 | 2,1 | 4,4 | 3,3 | 4,1 | 27 | 1,1 | 46,0 |
| | 40-60 | 2,4 | 0,6 | 4,9 | 0,1 | 0,3 | 19 | 1,1 | 4,6 | 3,3 | 4,2 | 15 | 0,7 | 25,7 |
| Organossolo | 0-10 | 5,6 | 1,2 | 7,1 | 0,2 | 0,6 | 41,6 | 8,7 | 4 | 3,3 | 3,6 | 126 | 9,6 | 217,9 |
| | 10-20 | 3,7 | 1,1 | 8,2 | 0,1 | 1,0 | 41,6 | 6,3 | 4,1 | 3,2 | 3,6 | 134 | 8,7 | 230,5 |
| | 20-40 | 3,5 | 0,4 | 7,5 | 0,1 | 0,5 | 38,1 | 3,8 | 4,2 | 3,2 | 3,7 | 147 | 8 | 253,1 |
| | 40-60 | 2,6 | 0,2 | 9,0 | 0,1 | 0,4 | 34,9 | 1,6 | 4,2 | 3,2 | 3,8 | 86 | 3,2 | 149,0 |

FONTE: A autora (2023).

TABELA 3 - ATRIBUTOS MINERALÓGICOS DA FRAÇÃO ARGILA DO CAMBISSOLO (SOLO NÃO-HIDROMÓRFICO) E DO ORGANOSSOLO (SOLO HIDROMÓRFICO)

| Solos | Prof. (cm) | Método | | | | | |
|-------------|---------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| | | DCB | | AO | | ATD e ATG | |
| | | Cristalino | | Amorfo | | Gibsitita | Caulinita |
| | | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | | |
| | | g kg ⁻¹ da fração argila | | | | | |
| Cambissolo | 0-10 | 47,82 | 26,06 | 11,31 | 14,85 | 54,10 | 366,41 |
| | 10-20 | 41,77 | 23,51 | 8,77 | 15,42 | 69,83 | 442,76 |
| | 20-40 | 47,13 | 27,77 | 6,41 | 15,99 | 75,12 | 413,31 |
| | 40-60 | 41,29 | 22,46 | 6,01 | 14,59 | 73,07 | 378,67 |
| Organossolo | 0-10 | 11,18 | 16,67 | 9,90 | 26,20 | 98,34 | 741,18 |
| | 10-20 | 5,10 | 17,31 | 4,62 | 27,16 | 87,93 | 685,42 |
| | 20-40 | 1,91 | 18,09 | 1,76 | 32,74 | 94,21 | 632,14 |
| | 40-60 | 0,86 | 10,74 | 0,52 | 24,99 | 99,41 | 613,90 |

FONTE: A autora (2023).

2.4.3 Isotermas de adsorção de fósforo

As isotermas de adsorção de P dos solos não-hidromórfico (Cambissolo) e hidromórfico (Organossolo) foram obtidas com três repetições e quatro profundidades (0-10, 10-20, 20-40, 40-60 cm), de acordo com Alvarez e Fonseca (1990). O P remanescente foi obtido pela agitação de 2,5 g TFSA com 25 mL de solução de CaCl₂

0,01 mol L⁻¹, contendo 60 mg L⁻¹ de P (KH₂PO₄), por uma hora (Alvarez et al., 2000). As doses para a determinação da CMAP foram calculadas com base no teor de P remanescente e variaram de 0 a 420 mg P L⁻¹. As doses de 231, 294, 357 e 420 mg P L⁻¹ apresentam valores acima do recomendado por Alvarez e Fonseca (1990), mas foi necessário utilizá-las em função dos valores muito baixos de P remanescente (< 5,6 mg P L⁻¹), sugerindo uma alta adsorção. Para a obtenção dos pontos de ajuste da isoterma de Langmuir, 2,5 g de TFSA (Cambissolo e Organossolo) foram agitados com 25 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, contendo P nas doses indicadas, por 24 horas a 120 rpm. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 120 rpm e o sobrenadante filtrado e analisado pelo espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES VARIAN 720- ES) para a determinação de P em equilíbrio na solução.

As concentrações de P adsorvido e P na solução em equilíbrio foram ajustadas ao modelo de Langmuir pelo software estatístico Origin 9® para a obtenção dos valores de k e b, de acordo com a seguinte equação: $q = (kbC)/(1 + kC_e)$, onde q = P adsorvido ao solo (mg kg⁻¹), k é a energia de ligação do P (mg L⁻¹), b é a CMAP (mg kg⁻¹) e C_e é a concentração de equilíbrio de P (mg L⁻¹) (Olsen e Watanabe, 1957).

2.4.4 Incubação do solo com P mineral

O Cambissolo e o Organossolo foram incubados com KH₂PO₄ em solução para atingir a capacidade de campo, mantida durante todo o período de incubação. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com três repetições, quatro profundidades (0-10, 10-20, 20-40 e 40-60 cm) e cinco doses de P mineral equivalentes a 0, 25, 50, 75, e 100% da CMAP de cada solo. Após 30, 60 e 120 dias de incubação, aproximadamente 120 g de solo foi utilizada para a extração de 10 mL de solução do solo e após o solo foi seco em estufa a 50°C para a determinação do P Mehlich-1.

2.4.5 Grau de saturação de fósforo (GSP), change point (CP) e limite crítico ambiental (LCA)

O GSP foi calculado de acordo com as equações 1 e 2.

$$\text{GSP}\%_{\text{M1(CMAP)}} = \frac{P_{\text{M1}}}{\text{CMAP}} * 100 \quad (1)$$

em que P_{M1} e CMAP são expressos em mg kg^{-1} .

$$\text{GSP}\%_{\text{M1(Fe+Al)}} = \frac{P_{\text{M1}}/30,97}{(\text{Fe}_{\text{M1}}/55,85) + (\text{Al}_{\text{M1}}/26,98)} * 100 \quad (2)$$

em que P, Fe e Al são expressos em moles (Nair e Harris, 2004).

O *change point* foi obtido pela relação entre o P da solução do solo e o GSP (CMAP e Fe+Al) e entre o P da solução do solo e o P Mehlich-1, por meio de uma regressão linear segmentada, de acordo com as equações 3 e 4, relativas ao segmento da reta abaixo e acima do *change point*, respectivamente:

$$\text{GSP ou } P_{\text{M1}} \text{ vs. P solução} = \frac{[y1(\text{CP-GPS ou } P_{\text{M1}}) + y2(\text{GPS ou } P_{\text{M1}} - t1)]}{\text{CP} - t1} \quad (3)$$

$$\text{GSP ou } P_{\text{M1}} \text{ vs. P solução} = \frac{[y2(t2 - \text{GPS ou } P_{\text{M1}}) + y3(\text{GPS ou } P_{\text{M1}} - \text{CP})]}{t2 - \text{CP}} \quad (4)$$

em que *CP* é o *change point*, $t1$ é o menor valor para o GSP ou P Mehlich-1 e $t2$ o maior valor, e $y1$, $y2$, e $y3$ são variáveis de ajuste do modelo. As quatro variáveis ($y1$, $y2$, $y3$ e *CP*) foram estimadas com auxílio do software R.

O *change point* em GSP ou P Mehlich-1 representa o limite crítico ambiental (LCA). Para obter P Mehlich-1 a partir do GSP, foi aplicada com o auxílio do software Excel®, a regressão entre o $\text{GSP}\%_{\text{M1(CMAP)}}$ ou $\text{GSP}\%_{\text{M1(Fe+Al)}}$ e o P Mehlich-1 (mg kg^{-1}).

2.4.6 Capacidade de armazenamento restante de P no solo (CAP)

A CAP no solo foi obtida conforme a Eq. 5 (Nair e Harris, 2014), sem fator de correção ($\alpha = 1,3$) (Nair et al., 2015), considerando a média de 0-60 cm do $\text{GSP}\%_{\text{M1(CMAP)}}$ atual e *change point* de 30 dias de 29,8% e 26,1% respectivamente para o Cambissolo e Organossolo, obtido pelo $\text{GSP}\%_{\text{M1(CMAP)}}$ e P da solução do solo.

$$\text{CAP (mg kg}^{-1}\text{)} = ((\text{CP-GSP})) * ((\text{Fe}/55,85) + (\text{Al}/26,98)) * 30,97 \quad (5)$$

em que CP é o *change point* em fração do GSP; DPS é o grau de saturação de P em fração; Fe e Al extraído com Mehlich-1.

2.4.7 Estatística

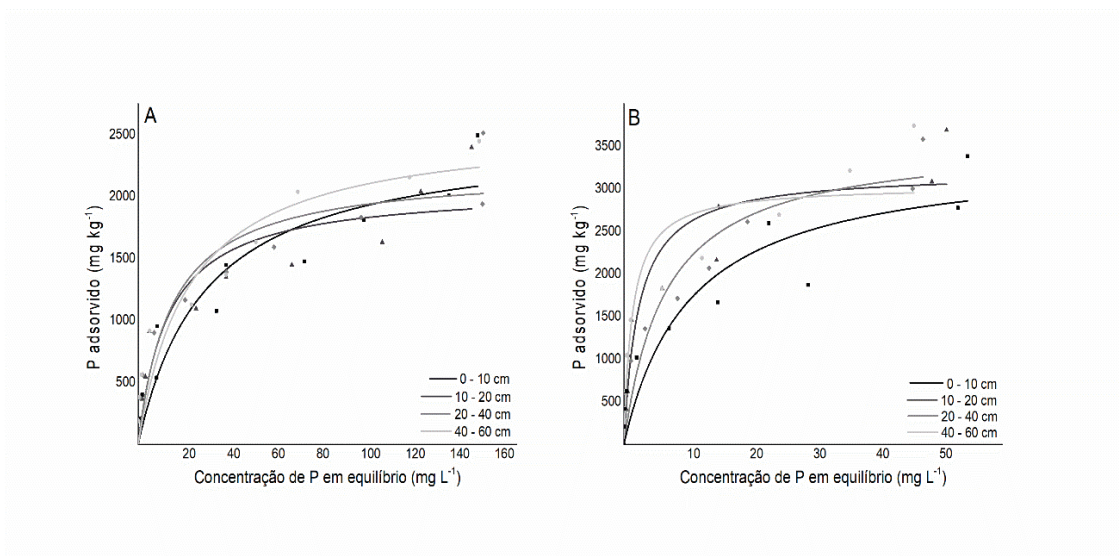
Os resultados foram avaliados em relação a normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk ($p < 0,05$). Para o delineamento inteiramente casualizado, a análise de variância foi aplicada com o esquema de parcelas subdivididas e sub sub-dividida. Cada solo (Cambissolo e Organossolo) foi utilizado como parcela e as subparcelas foram definidas pelas profundidades (0-10, 10-20, 20-40 e 40-60 cm) e pelo tempo (30, 60 e 120 dias). A comparação de médias foi realizada pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) no programa estatístico Sisvar 5.6 (Ferreira, 2019) e as correlações de Pearson bem como as análises de regressão linear foram efetuadas no Excel®.

2.5 RESULTADOS

2.5.1 Isotermas de adsorção de P

O modelo de Langmuir descreveu, com bons coeficientes de ajuste ($R^2 \geq 0,83$), a adsorção de P em relação à sua concentração de equilíbrio no Cambissolo e no Organossolo (Figura 1).

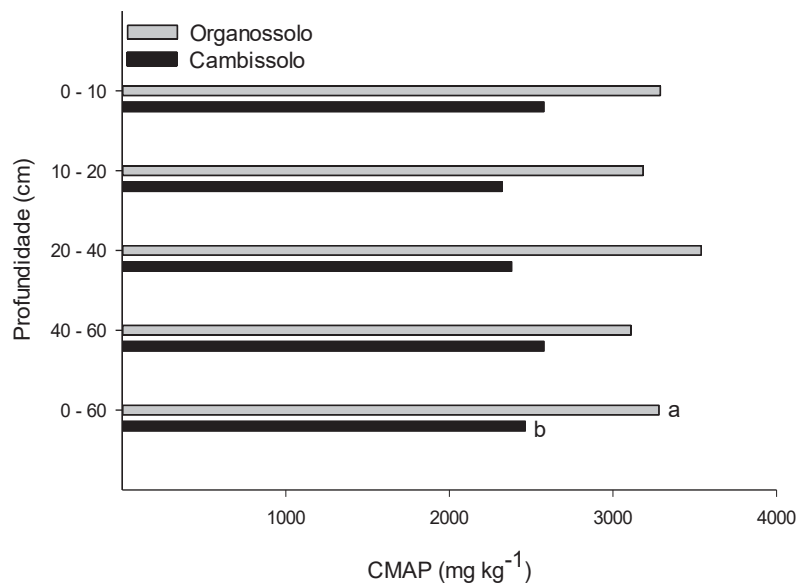
FIGURA 1- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO CAMBISSOLO (A) E ORGANOSSOLO (B) (MÉDIA DE 3 REPETIÇÕES) NAS PROFUNDIDADES DE 0-10,10-20, 20-40, 40-60 cm



FONTE: A autora (2023).

O parâmetro b da equação refere-se à CMAP e ambos os solos (Cambissolo e Organossolo) apresentaram CMAP muito alta variando de 2321 a 3539 mg kg⁻¹, com valores médios de 2464 e 3281 mg kg⁻¹ para o Cambissolo e Organossolo respectivamente (Figura 2). Os valores médios da CMAP do Organossolo foram respectivamente 33% maiores comparado com o Cambissolo.

FIGURA 2 - CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO (CMAP) EM PROFUNDIDADE NOS SOLOS NÃO-HIDROMÓRFICO (CAMBISSOLO) E HIDROMÓRFICO (ORGANOSSOLO).



Não houve interação entre CMAP e profundidade e diferenças significativas somente entre os solos pelo teste Tukey a 5%.

FONTE: A autora (2023).

A CMAP apresentou correlação positiva e significativa com a MOS do Cambissolo e do Organossolo ($r = 0,934$). O teor de argila dos dois solos é similar, portanto, não se trata de um efeito mascarado do teor de argila na MOS. No entanto, a mineralogia é diferente, com predomínio de minerais cristalinos no Cambissolo (Tabela 3). Com relação à mineralogia as correlações foram positivas e significativas na sequência Al_2O_3 amorfo > caulinita > gibsitita (Tabela 4).

TABELA 4 - CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE A CMAP E OS MINERAIS DA FRAÇÃO ARGILA E A MOS NO CAMBISSOLO E ORGANOSSOLO (N=8)

| | CMAP | Argila | Fe ₂ O ₃ cristalino | Al ₂ O ₃ cristalino | Fe ₂ O ₃ amorfo | Al ₂ O ₃ amorfo | Gibbsite | Caulinita | MOS |
|--|------|--------|--|--|--|--|----------|-----------|---------|
| CMAP | 1 | ns | -0,929* | -0,767* | ns | 0,965* | 0,807* | 0,874* | 0,934* |
| Argila | | | ns | ns | -0,763* | ns | ns | ns | ns |
| Fe ₂ O ₃ cristalino | | | | 0,913* | ns | -0,943* | -0,901* | -0,912* | -0,873* |
| Al ₂ O ₃ cristalino | | | | | ns | -0,737* | -0,854* | -0,792* | ns |
| Fe ₂ O ₃ amorfo | | | | | | ns | ns | ns | ns |
| Al ₂ O ₃ amorfo | | | | | | | 0,837* | 0,891* | 0,945* |
| Gibbsite | | | | | | | | 0,884* | 0,694* |
| Caulinita | | | | | | | | | 0,898* |
| MOS | | | | | | | | | 1 |

*p<0,05

FONTE: A autora (2023).

O Organossolo apresentou valores de k em média 60% maiores do que o Cambissolo nas diferentes profundidades, desconsiderando a camada superficial que não apresentou diferenças estatísticas entre os solos. Com relação a profundidade, o valor de k aumentou 3,2 vezes no Organossolo com diferença estatística significativa, enquanto no Cambissolo aumentou 1,6 vezes, porém sem diferença significativa (Tabela 5).

TABELA 5 - PARÂMETRO K (ENERGIA DE LIGAÇÃO) ESTIMADO PELO MODELO DE LANGMUIR EM PROFUNDIDADE NO CAMBISSOLO E ORGANOSSOLO

| Profundidade | Cambissolo | Organossolo |
|--------------|--|-------------|
| | Parâmetro k (mg L ⁻¹) ¹ | |
| 0-10 | 0,17 Aa | 0,26 Ac |
| 10-20 | 0,25 Ba | 0,66 Aba |
| 20-40 | 0,29 Ba | 0,51 Ab |
| 40-60 | 0,27 Ba | 0,84 Aa |

¹Médias seguidas de mesma letra maiúscula na horizontal ou por letra minúscula na vertical não diferem entre si (Tukey, p ≤ 0,05).

FONTE: A autora (2023).

2.5.2 Grau de saturação (GSP), change point (CP) e limite crítico ambiental (LCAP)

O grau de saturação de P apresentou valores com diferentes amplitudes em função do cálculo e do tempo de incubação dos solos. No Cambissolo e no Organossolo observa-se similaridade na amplitude pelo $GSP\%_{M1(CMAP)}$ e $GSP\%_{M1(Fe+Al)}$, cujos valores variaram ao longo do período de incubação de 37 a 54% e 41 a 53%, respectivamente (Tabela 6). Considerando o período de incubação (30, 60 e 120 dias), os solos apresentaram teores de Al superiores ao do Fe, sendo que os valores variaram de 1118 a 2933 mg kg⁻¹ e de 49 a 327 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 6).

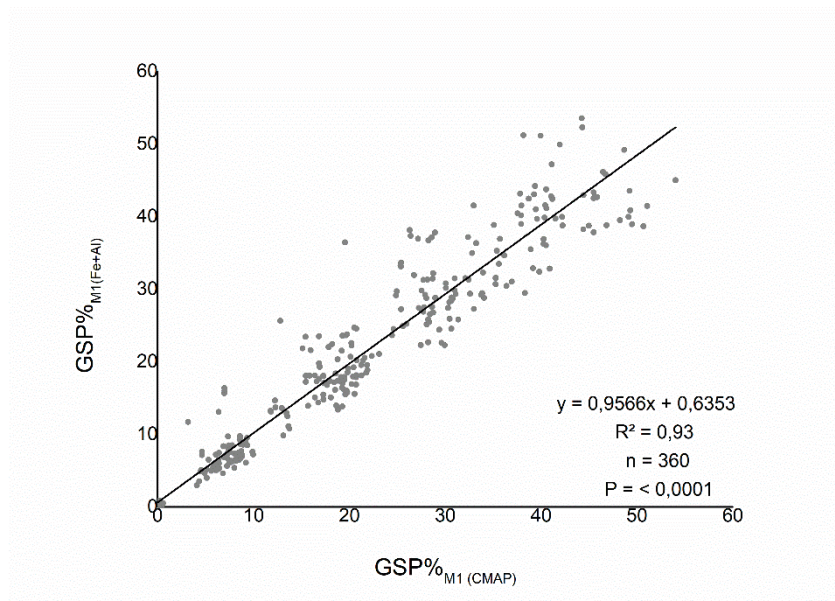
TABELA 6 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS TEORES DE P NA SOLUÇÃO DO SOLO (P SOL) E DE P, Fe E Al DO SOLO EXTRAÍDOS COM MEHLICH-1 (M1) E GRAU DE SATURAÇÃO DE P (GSP% $M1_{(CMAP)}$ e GSP% $M1_{(Fe+Al)}$) CONSIDERANDO AS PROFUNDIDADES DE 0-10, 10-20, 20-40 E 40-60 E AS DOSES DE 0, 25, 50, 75 E 100% DA CMAP NO CAMBISSOLO E ORGANOSSOLO INCUBADOS (30, 60 e 120 DIAS)

| | Teores de P, Al e Fe | | | | GSP | | Teores de P, Al e Fe | | | | GSP | |
|---------------|----------------------|---------------------|------|------|---------|----------|----------------------|---------------------|------|------|---------|----------|
| | P sol | P M1 | Fe | Al | M1 CMAP | M1 Fe+Al | P sol | P M1 | Fe | Al | M1 CMAP | M1 Fe+Al |
| | mg L ⁻¹ | mg kg ⁻¹ | | | % | | mg L ⁻¹ | mg kg ⁻¹ | | | % | |
| 30 dias | | | | | | | | | | | | |
| | Cambissolo | | | | | | Organossolo | | | | | |
| Mínimo | 0,04 | 0,9 | 46,0 | 2138 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 2,4 | 4,6 | 2217 | 0,08 | 0,05 |
| Máximo | 28,3 | 1306 | 189 | 3257 | 54 | 45 | 20,3 | 1389 | 53,7 | 4179 | 40,5 | 51,2 |
| Média | 5,2 | 549 | 88,7 | 2466 | 22,3 | 19,3 | 4,5 | 633 | 18,8 | 3272 | 19,3 | 18,1 |
| Mediana | 1,7 | 511 | 80,6 | 2439 | 21,2 | 19 | 1,5 | 618 | 11,2 | 3321 | 19,0 | 16,8 |
| Desvio padrão | 7,1 | 436 | 28,7 | 214 | 17,7 | 15,0 | 6,0 | 461 | 16,0 | 507 | 14,0 | 14,3 |
| IC* | 1,8 | 110 | 7,3 | 54,2 | 4,5 | 3,8 | 1,5 | 117 | 4,0 | 128 | 3,5 | 3,6 |
| 60 dias | | | | | | | | | | | | |
| | Cambissolo | | | | | | Organossolo | | | | | |
| Mínimo | 0,03 | 1,2 | 26,9 | 895 | 0,05 | 0,04 | 0,02 | 3,3 | 11,1 | 1167 | 0,10 | 0,13 |
| Máximo | 20,7 | 1173 | 244 | 2776 | 48,7 | 53,5 | 15,1 | 1388 | 104 | 4100 | 42,2 | 42,4 |
| Média | 3,4 | 449 | 122 | 2079 | 18,5 | 18,9 | 3,2 | 531 | 43,0 | 3014 | 16,3 | 15,7 |
| Mediana | 1,0 | 444 | 127 | 2089 | 18,5 | 17,0 | 0,8 | 514 | 26,9 | 3037 | 15,5 | 13,5 |
| Desvio padrão | 4,7 | 378 | 34,3 | 309 | 15,6 | 15,5 | 4,2 | 418 | 31,7 | 564 | 12,9 | 12,5 |
| IC* | 1,2 | 96 | 8,7 | 78,2 | 3,9 | 3,9 | 1,1 | 106 | 8,0 | 143 | 3,3 | 3,2 |
| 120 dias | | | | | | | | | | | | |
| | Cambissolo | | | | | | Organossolo | | | | | |
| Mínimo | 0,03 | 1,3 | 15,5 | 237 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 6,3 | 5,5 | 2238 | 0,19 | 0,17 |
| Máximo | 8,8 | 1089 | 342 | 2713 | 42,2 | 51,1 | 8,7 | 1235 | 96,0 | 4100 | 37,6 | 41,5 |
| Média | 1,8 | 444 | 115 | 1897 | 18,1 | 19,9 | 1,8 | 499 | 34,6 | 2841 | 15,2 | 16,9 |
| Mediana | 0,6 | 404 | 101 | 1892 | 16,9 | 18,7 | 0,6 | 476 | 20,6 | 2845 | 14,6 | 14,5 |
| Desvio padrão | 2,4 | 355 | 53,3 | 346 | 14,4 | 15,7 | 2,4 | 371 | 33,2 | 345 | 11,3 | 13,1 |
| IC* | 0,6 | 89,9 | 13,5 | 87,5 | 3,6 | 4,0 | 0,6 | 94 | 8,4 | 87,2 | 2,9 | 3,3 |

* Intervalo de confiança (IC) de 95%

FONTE: A autora (2023).

Os valores de GSP% $M1_{(CMAP)}$ e GSP% $M1_{(Fe+Al)}$ foram linearmente relacionados entre si ($R^2 = 0,93$) (Figura 3).

FIGURA 3 - RELAÇÃO LINEAR ENTRE OS VALORES DE $GSP\%_{M1(CMAP)}$ e $GSP\%_{M1(Fe+Al)}$ 

FONTE: A autora (2023).

O *change point em GSP*, condizente com o limite crítico ambiental foi menor no Organossolo do que no Cambissolo (Tabela 7). No Cambissolo apresentou valores entre 17 a 30% e no Organossolo entre 12 a 26% (Tabela 7). No Cambissolo e Organossolo os valores médios de *change point* de 24 e 19% correspondem a 582 e 609 mg kg^{-1} de P Mehlich-1, respectivamente. O *change point* médio utilizando diretamente o P Mehlich-1 foi de 592 mg kg^{-1} para o Cambissolo e 626 mg kg^{-1} para o Organossolo.

TABELA 7 - CHANGE POINT E O SEU CONDIZENTE LIMITE CRÍTICO AMBIENTAL (LCA) EM P-MELICH-1 (P M1) (n=60) NO CAMBISSOLO E ORGANOSSOLO INCUBADOS (30, 60 e 120 DIAS)

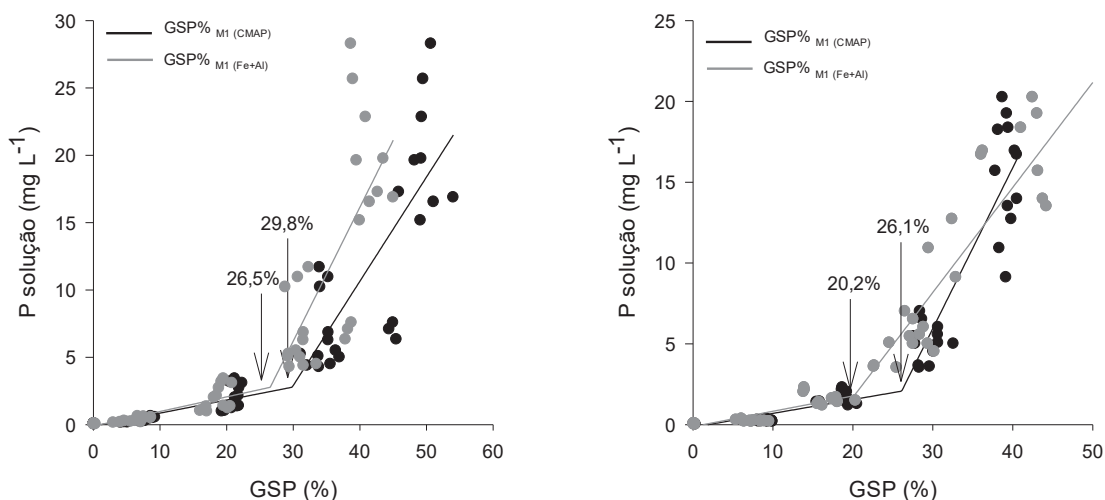
| | GSP% M1 | | M1 | GSP% M1 | | M1 | GSP% M1 | | M1 | GSP % | P M1 (mg kg ⁻¹) |
|----------------------------|---------|--------|------|---------|---------|------|----------|--------|------|-------|-----------------------------|
| | CMA P | Fe+ Al | | CM AP | Fe + Al | | CMA P | Fe+ Al | | | |
| | 30 dias | | | 60 dias | | | 120 dias | | | médio | |
| Cambissolo | | | | | | | | | | | |
| change point | 29,8* | 26,5* | 750* | 17,3* | 17,5* | 460* | 23,8* | 26,2* | 565* | 23,5* | |
| LCA (mg kg ⁻¹) | 734 | 757 | 750 | 421 | 415 | 460 | 583 | 580 | 565 | 582 | |
| Organossolo | | | | | | | | | | | |
| change point | 26,1* | 20,2* | 847* | 12,0* | 14,2* | 435* | 15,9* | 23,3* | 596* | 18,6* | |
| LCA (mg kg ⁻¹) | 857 | 705 | 847 | 395 | 485 | 435 | 519 | 695 | 596 | 609 | |

*p<0,05

FONTE: A autora (2023).

Os valores de *change point* em 30 dias de incubação (Figura 4) foram maiores do que 60 e 120 dias em ambos os solos (Tabela 7). Considerando 100% da CMAP e 60 dias de incubação, os valores do GSP% M1(CMAP) e GSP% M1(Fe+Al) e os teores de P Mehlich-1 diminuíram a partir de 20 e 40 cm de profundidade no Organossolo e no Cambissolo, respectivamente (Tabela 8).

FIGURA 4 - RELAÇÃO ENTRE O GSP% E P SOLUÇÃO NO CAMBISSOLO (À ESQUERDA) E ORGANOSSOLO (À DIREITA) EM 30 DIAS DE INCUBAÇÃO (n=60)



FONTE: A autora (2023).

TABELA 8 - VALORES DE GSP% $M1(CMAP)$ E GSP% $M1(Fe+Al)$ PARA 100% DA CMAP EM 0-60 cm DE PROFUNDIDADE (n=72) NO CAMBISSOLO E ORGANOSSOLO INCUBADOS (30, 60 E 120 DIAS)

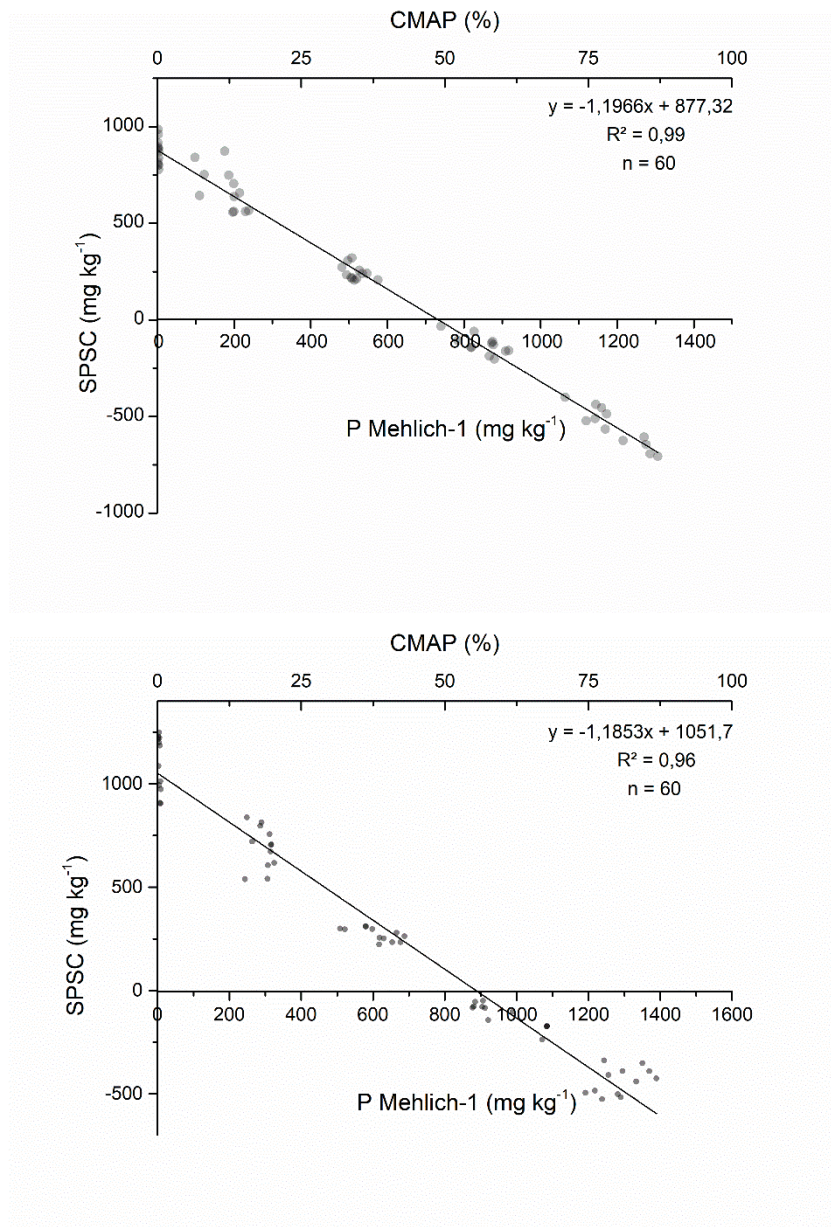
| | Prof. (cm) | 30 dias | | | 60 dias | | | 120 dias | | |
|-------------|------------|---------|-------|-----------------------------|---------|--------|-----------------------------|----------|--------|-----------------------------|
| | | GSP% M1 | | P M1 (mg kg ⁻¹) | GSP% M1 | | P M1 (mg kg ⁻¹) | GSP% M1 | | P M1 (mg kg ⁻¹) |
| | | CMAP | Fe+Al | | CMAP | Fe+Al | | CMAP | Fe+Al | |
| Cambissolo | 0-10 | 50 BAa | 40 Ab | 1284 Aa | 45 Ab | 50 Aa | 1151 Ab | 41 Ac | 47 Aa | 1066 Ac |
| | 10-20 | 48 CBa | 42 Aa | 1109 Ca | 45 Aa | 44 Aa | 1055 Ba | 38 Bb | 40 Ba | 880 Cb |
| | 20-40 | 51 Aa | 42 Aa | 1223 BAa | 47 Ab | 45 Aa | 1128 BAc | 41 Ac | 44 BAa | 973 Bb |
| | 40-60 | 45 Ca | 38 Aa | 1158 CBa | 23 Bc | 23 Bb | 595 Cc | 40 BAb | 38 Ba | 1021 BAb |
| Organossolo | 0-10 | 39 Aa | 44 Aa | 1290 BAa | 41 Aa | 41 Aa | 1357 Aa | 35 Ab | 40 Aa | 1158 Ab |
| | 10-20 | 40 Aa | 38 Ba | 1276 Ba | 41 Aa | 36 BAa | 1302 Aa | 36 Ab | 36 BAa | 1138 Ab |
| | 20-40 | 39 Aa | 46 Aa | 1370 Aa | 25 Cc | 33 Bb | 898 Bc | 28 Bb | 37 BAb | 991 Bb |
| | 40-60 | 39 Aa | 32 Ca | 1216 Ba | 28 Bb | 26 Cb | 881 Bb | 28 Bb | 31 BAa | 874 Cb |

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na vertical (entre profundidade) ou por letra minúscula na horizontal (entre tempos) não diferem entre si pelo teste Tukey a 5%.

FONTE: A autora (2023).

Os valores de CAP foram negativos, ou seja, sem capacidade adicional de armazenamento, em ambos os solos, a partir de 50% da CMAP em 30 dias de incubação. Para o Cambissolo, os valores são negativos a partir de 733 mg kg⁻¹ de P Mehlich-1, já para o Organossolo esses valores são maiores, a partir de 887 mg kg⁻¹ P Mehlich-1 (Figura 5).

FIGURA 5 - CAPACIDADE DE ARMAZENAMENTO DE P (CAP) EM P MEHLICH-1 EM 30 DIAS DE INCUBAÇÃO PARA O CAMBISSOLO (ACIMA) E O ORGANOSSOLO (ABAIXO)



FONTE: A autora (2023).

2.6 DISCUSSÃO

2.6.1 Capacidade de adsorção de P: o papel da mineralogia e da MOS

O Cambissolo (solo não-hidromórfico) e o Organossolo (solo hidromórfico) apresentaram elevados valores de CMAP, adotando a classificação proposta por Juo e Fox (1977) que considera a classe muito alta para $\text{CMAP} > 1000 \text{ mg kg}^{-1}$. Em solos orgânicos drenados para fins agrícolas foram encontrados valores médios entre 2453 a 3887 mg kg^{-1} de CMAP (Janardhanan e Daroub, 2010). Nos solos de várzeas drenadas sujeitos a ciclos de umedecimento e secagem no estado de Minas Gerais (Brasil) (Guilherme et al., 2000), os resultados da CMAP

foram similares aos nossos solos. Esses resultados também corroboram com Barbosa et al. (2022) que identificaram alta capacidade de adsorção de P em Organossolos no Brasil que possuem altos teores de óxidos de Fe e Al.

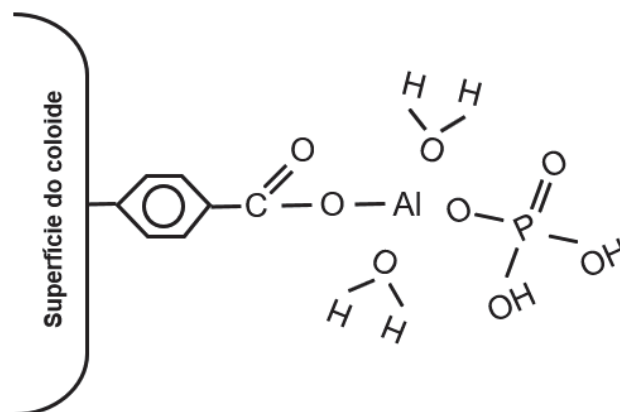
A tendência dos solos em adsorver P está diretamente relacionada com a mineralogia da fração argila, sendo que os oxihidróxidos hidratados de Al e Fe amorfos têm tendência mais forte, seguidos pela oxihidróxidos cristalinos de Fe e Al (goethita e gibbsita) e, por último a caulinita, mineral silicatado 1:1 (Stevenson 1986; Alva et al. 1980; Bajwa, 1982). Nestes minerais ocorre predominantemente a adsorção por troca de ligantes, ou seja, de esfera interna (Albuquerque et al, 2022; Mesquita Filho e Torrent, 1993).

As variações nas condições de oxidação-redução em solos hidromórficos ocasionam a formação de compostos de Fe de baixa cristalinidade que apresentam maior reatividade e adsorção com o fósforo (Hérendez e Meurer, 1998.; Ranno et al., 2007). Em solos úmidos foi encontrada uma forte correlação entre a capacidade de adsorção de P e as concentrações de minerais amorfos, sendo mais forte para Al do que para o Fe (Richardson, 1985; Novak e Watts, 2006). A fração pouco cristalizada de hidróxidos de Al é a principal responsável pela adsorção de P em decorrência do elevado número de sítios ativos presentes na superfície específica, resultando no aumento da capacidade de adsorção de P (Paulter e Sims, 2000).

Semelhante aos óxidos de Fe e Al, a MOS apresenta altos valores de capacidade de adsorção de P (Gerke, 2010; Villapando e Graetz, 2011), porém com diferentes mecanismos. O caráter aniônico da MOS possibilita a sorção dos cátions de Al^{3+} e Fe^{3+} às suas cargas negativas, que por sua vez podem reter o P, via pontes de cátions (Figura 6) (Hue et al., 1986; Sanyal e De Datta, 1991; Guppy et al., 2005). O conteúdo de Al destaca-se na formação de pontes de cátions em solos orgânicos e minerais com alto teor de matéria orgânica e pH baixo (faixa 2 a 5) (Larsen et al., 1959; Bloom, 1981; Hargrove e Thomas, 1982; Bedrock et al., 1997). A capacidade de adsorção de P dos sedimentos de áreas úmidas foi fortemente correlacionada com o teor de carbono orgânico do solo e a análise de regressão evidenciou que o Al organicamente complexado foi responsável por 88% da variabilidade na adsorção de P (Novak e Watts, 2006). Assim sendo, a formação das pontes de cátions, sugerem um efeito da MOS na

adsorção do P que pode ser explicada pela alta correlação entre a CMAP e a MOS em solos com textura similar (Paulter e Sims, 2000).

FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA PONTE DE CÁTION ENTRE O GRUPO CARBOXÍLICO E SUA INTERAÇÃO COM O Al - P



FONTE: A autora (2023).

Na equação de Langmuir, a energia de ligação indica a afinidade do solo por P, sendo que o valor de k mais alto significa tendência forte de adsorção de P, conseqüentemente, menor intensidade de fornecimento de P para a solução do solo (Wang e Liang, 2014). Valores k obtidos no Organossolo estudado estão em conformidade com os encontrados por Reddy et al. (1995) para sedimentos e solos de áreas úmidas e por Simonete et al. (2018) obtidos em solos hidromórficos (Organossolo e Gleissolos). A maior energia de ligação no Organossolo possivelmente está relacionada ao maior teor de MOS e de minerais amorfo. Altos teores de Fe e Al amorfo foram responsáveis pelos maiores valores de k encontrados em áreas úmidas pantanosas (valor médio de $0,049 \text{ mg L}^{-1}$), comparados com as áreas úmidas de planície de inundação (valor médio $0,020 \text{ mg L}^{-1}$) (Akpan e Nkanga, 2017). A adição de ácidos húmicos em um solo com elevado teor de carbono demonstrou que o valor k foi maior quando o conteúdo de MOS era muito alto (139 g kg^{-1}) (Yang et al., 2019).

2.6.2 Limite crítico ambiental de P (LCAP)

Variações nos valores de GSP são esperados em função das formas de obtenção e das características de cada local, no entanto, de modo geral considera-se que GSP de 25 a 40% estão associados a maiores riscos de perda

de P. Estes foram determinados pela razão de P (extraído com oxalato de amônio ou Mehlich) em função da CMAP estimada pelo modelo de Langmuir ou calculada pelo Fe+Al, com ou sem fator de correção ($\alpha=0,5$) (Pautler e Sims, 2000; McDowell et al., 2001; Breeuwsma e Silva, 1992). Diante disso, o GSP na faixa de 20-30% tornou-se amplamente aceito como limite ambiental em estudos que avaliam o potencial de risco de P (Nair, 2014) independente do extrator utilizado, considerando que existem correlações entre o GSP_{M1} , GSP_{M3} , GSP_{ox} (Nair et al., 2004). A maioria dos estudos utilizados por Nair (2014) para sugerir essa faixa limite são de solos não-hidromórficos. No entanto, pesquisas com solos hidromórficos também identificaram risco ambiental nessa faixa, sendo sugerido o valor limite 20% de $GSP_{M1(Fe+Al)}$ com fator de correção ($\alpha =0.5$), o que corresponde a 10% de $GSP_{M1(Fe+Al)}$ sem fator de correção (Nair et al., 2015). Valores próximos a este (valor médio de 7% de GSP com P, Al e Fe extraído com oxalato sem fator de correção) foram obtidos em solos orgânicos de uso agrícola no nordeste dos Estados Unidos (Ohno et al., 2009). Em Organossolos situados em Israel foi calculado o $GSP_{(Fe+Al)}$, com fator de correção ($\alpha=0,5$), extraído com oxalato de amônio e foi encontrado um *change point* de 15% e baixa probabilidade do *change point* exceder 25% (Litaor et al., 2003). Esses valores são semelhantes ao nosso resultado do Organossolo, cujos *change points* variaram de 14 a 23% para o $GSP_{M1(Fe+Al)}$. O Fe e Al atuam na adsorção de P nesses solos e justamente, por isso, o $GSP\%_{M1(Fe+Al)}$ também pode ser utilizado como um indicador ambiental da perda de P em solos hidromórficos.

O $GSP\%_{M1(CMAP)}$ e $GSP\%_{M1(Fe+Al)}$ variou em função do tempo de incubação e entre as profundidades. Em 60 dias de incubação e a adição de P equivalente a 100% CMAP essa situação ficou evidente para os horizontes subsuperficiais (a partir de 20 e 40 cm de profundidade para o Organossolo e Cambissolo, respectivamente) que apresentaram menor disponibilidade de P Mehlich-1 e conseqüentemente menor risco de perda de P, consistentes com os menores valores de $GSP\%_{M1(CMAP)}$ e $GSP\%_{M1(Fe+Al)}$. A mineralogia da fração argila influenciou o $GSP\%_{M1(CMAP)}$ e $GSP\%_{M1(Fe+Al)}$. Nesse sentido, a adsorção de P está fortemente correlacionada com os minerais de Al (Penn et. al., 2005). O GPS dos horizontes A de solos hidromórficos no Oeste da Virgínia nos Estados Unidos também mostraram maior propensão de liberação de P em comparação aos horizontes C (Sekhon et al., 2014).

Cerca de 70% dos solos hidromórficos do Lago Okeechobee, na Flórida, nos Estados Unidos são capazes de reter quantidades adicionais de P que variaram entre 10 a 390 mg kg⁻¹ de P (Reddy et al., 1996, Dunne et al., 2006). Apesar dessa carga adicional de P ser 3,2 vezes menor comparado com a CAP do nosso Organossolo (1249 mg kg⁻¹), os solos hidromórficos armazenam mais P do que os solos não-hidromórficos (Richardson e Marshall, 1986). Entretanto deve se ressaltar que altos valores de CAP não garantem o armazenamento “seguro” de P ao longo do tempo, caso ocorra a saturação dos solos em função do aumento na carga adicional de P.

2.7 CONCLUSÃO

O modelo de Langmuir comumente utilizado em solo não-hidromórfico mostrou ser eficiente na estimativa da CMAP em solo hidromórfico (Organossolo). Os valores da CMAP no Cambissolo e Organossolo variaram entre 2321 a 3539 mg kg⁻¹, sendo que em média o Organossolo foi 33% maior comparado ao Cambissolo. A energia de ligação do Organossolo sugere que o solo hidromórfico apresenta forte adsorção de P. A CMAP está positivamente e significativamente correlacionada com a MOS e com os minerais amorfos do solo, e considerando a condição de mesma granulometria da fração mineral, esses atributos podem ser utilizados para descrever a adsorção de P nesses solos.

A obtenção do GSP pela CMAP e pelo Fe+Al extraído com Mehlich-1 originalmente proposto para solos não-hidromórficos, mostrou-se aplicável e adequada em estimar o risco de perda de P tanto do Cambissolo como do solo hidromórfico (Organossolo). No Cambissolo foi encontrado um limite crítico ambiental médio de 24% de GSP ou 582 mg kg⁻¹ de P Mehlich-1. No Organossolo sugere-se como limite crítico ambiental médio o *change point* de 19% GSP, ou 609 mg kg⁻¹ de P Mehlich-1. O maior valor de armazenamento adicional de P foi registrado no Organossolo, e comparativamente ao *change point*, a CAP foi menos restritiva na definição de risco ambiental, considerando que o solo torna-se fonte de P a partir de 887 mg kg⁻¹ P Mehlich-1.

Em termos práticos, o Organossolo tem alta capacidade de adsorver P antes que este possa atingir os corpos d'água, e, portanto, deve ser preservado para desempenhar sua função ambiental. Porém, essa capacidade é limitada e,

por isso, deve-se evitar que as áreas úmidas sejam sobrecarregadas com quantidades de P que não podem ser armazenadas com segurança, pois os solos hidromórficos não são drenos infundáveis de P.

2.8 REFERÊNCIAS

ABBOUD, F. Y.; FAVARETTO, N.; MOTTA, A. C. V.; BARTH, G.; GOULARTE, G. D. Phosphorus mobility and degree of saturation in oxisol under no-tillage after long-term dairy liquid manure application. **Soil & Tillage Research**, v. 177, p. 45-53, 2018.

AKPAN, U. S.; NKANGA, N. A. Phosphate Sorption Capacity, Bonding Energy and Buffering Mechanisms of Wetland Soils in Akwa Ibom State, Nigeria. **Greener Journal of Agricultural Sciences**, 7:065-073, 2017.

ALBUQUERQUE C. G.; GAVELAKI F.; MELO V. F.; MOTTA A. C. V.; ZARBIN, A. J. G.; FERREIRA C. M. Model of inner-sphere adsorption of oxyanions in goethite – why is phosphate adsorption more significant than that of sulfate? **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 46:e0210146, 2022.

ALVA, A.K.; LARSEN, S. & BILLE, S.W. The influence of rhizosphere in rice crop on resin-extractable phosphate in flooded soils at various levels of phosphate applications. **Plant Soil**, 56:17-25, 1980.

ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; MORAES GONÇALVES, J. L.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, 22, 711–728, 2013.

ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 25:27-32, 2000.

ALVAREZ V. V. H., FONSECA D. M. Definição de doses de fósforo para determinação de capacidade máxima de adsorção de fosfatos e para ensaios de casa de vegetação. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Campinas, 14:49-55, 1990.

BAJWA, M. I. Soil Clay Mineralogies in Relation to Fertility Management: Effect of Clay Mineral Types on Ammonium Fixation under Conditions of Wetland Rice Culture. **Agronomy Journal**, 74: 143-144, 1982.

BARBIER, E. B.; ACREMAN, M.; KNOWLER, D. **Valoración económica de los humedales. Guía para decisores y planificadores**. Oficina de la Convención de Ramsar, 1997.

BARBOSA, J.; POGGERE, G.; MANCINI, M.; SILVA, S. H. G.; MOTTA, A. C. V.; MARQUES, J.; SÁ E MELO, J. J. G.; CURI, N. National-scale spatial variations of soil phosphorus retention capacity in Brazil. **Physics and Chemistry of the Earth Parts**, v. 128, p. 103271, 2022.

BEDROCK, C. N.; CHESHIRE M. V.; SHAND, C. A. The involvement of iron and aluminum in the bonding of phosphorus to soil humic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 28:11-12, 961-971, 1997.

BLOOM, P. R. Phosphorus Adsorption by an Aluminum-Peat Complex. **Soil Science Society of America Journal**, 45: 267-272, 1981.

BREEUWSMA, A.; SILVA, S. Phosphorus fertilization and environmental effects in The Netherlands and the Po Region (Italy). In: **Report 57**, Agricultural Research Department, The Winand Staring Centre for Integrated Land, Soil, and Water Research, 1992.

DUNNE, E. J.; REDDY, R.; CLARK, M. W. Biogeochemical indices of phosphorus retention and release by wetland soils and adjacent stream sediments. **Wetlands**, 26(4):1026–1041, 2006.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p.

FERREIRA, D. F. SISVAR: A Computer Analysis system to fixed effects split plot type designs. **Revista Brasileira de Biometria**, v. 37, n. 4, p. 529, 2019.

GATIBONI, L. C.; NICOLOSO, R. S.; MUMBACH, G. L.; SOUZA, A. A.; DALL'ORSOLETTA, D. J.; SCHMITT, D. E.; SMYTH, T. J. Establishing environmental soil phosphorus thresholds to decrease the risk of losses to water in soils from Rio Grande do Sul, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 44, p. 1–14, 2020.

GATIBONI, L. C.; SMYTH, T. J.; SCHMITT, D. E.; CASSOL, P. C.; OLIVEIRA, C. M. B. Soil phosphorus thresholds in evaluating risk of environmental transfer to surface waters in Santa Catarina, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 4, p. 1225–1234, 2015.

GERKE, J. Humic (organic matter)-Al (Fe)-phosphate complexes: an underestimated phosphate form in soils and source of plant-available phosphate. **Soil Science**, 175 (9), 417–425, 2010.

GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; RENÓ, N. B.; MACHADO, R. A. F. Adsorção de fósforo em solos de várzea do estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 27-34, 2000.

GUPPY, C. N., MENZIES, N. W., MOODY, P. W., BLAMEY, F. P. C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. **Australian Journal of Soil Research**, 43, 189-202, 2005.

HARGROVE, W.L.; THOMAS, G. W. Conditional formation constants for aluminumorganic matter complexes. **Canadian Journal Soil Science**, 62:571-575,1982.

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

HUE, N. V.; CRADDOCK, C. R.; ADAMS, F. Effect of organic acids on aluminium toxicity in subsoils. **Soil Science Society of America Journal**, 50, 28 – 34, 1986.

JANARDHANAN, L.; DAROUB, S. Phosphorus sorption in organic soils in South Florida. **Soil Science Society of America Journal**, 74, 2010.

JUO, A.S.R. & FOX, R.L. Phosphate sorption capacity of some benchmark soils in West Africa. **Soil Science**, 124:370-376, 1977.

KAY, P., EDWARDS, A. C., FOULGER, M. A review of the efficacy of contemporary agricultural stewardship measures for ameliorating water pollution problems of key concern to the UK water industry. **Agricultural Systems**, 99, 67–75, 2009.

LARSEN, J. E.; WARREN, G. F.; LANGSTON, R. Effect of iron, aluminum and humic acid on phosphorus fixation by organic soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, 23:438–440, 1959.

LITAOR, M.; REICHMANN, O.; BELZER, M.; AUERSWALD, K.; NISHRI, A.; SHENKER, M. Spatial Analysis of Phosphorus Sorption Capacity in a Semiarid Altered Wetland. **Journal of Environmental Quality**, 32. 335-43, 2003.

MAACK, R. **Geografia Física do estado do Paraná**. 4 ed. Curitiba: Imprensa Oficial, 2012. 526 p.

MCDOWELL, R. W.; SHARPLEY, A. N.; WITHERS, P. Indicator to Predict the Movement of Phosphorus from Soil to Subsurface Flow. **Environmental Science & Technology**, 36:1505-1509, 2002.

MCDOWELL, R. W.; SHARPLEY, A. N.; BROOKES, P. C.; POULTON, P. R. Relationship between soil test phosphorus and phosphorus release to solution. **Soil Science**. 166, 137-149, 2001.

MCKEAGUE, J. A. **Manual on Soil Sampling and Methods of Analysis**. 2nd Edition, Canadian Society of Soil Science, Ottawa, p. 212, 1978.

MEHRA, O. P. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, 7, 317-327, 1960.

MESQUITA FILHO, M.V.; TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the Cerrado region (Brazil). **Geoderma**, v.58, p.107-123, 1993.

MITSCH, W, J.; GOSSELINK, J, G. **Wetlands**. 2 ed. New York, 1993.722 p.

MNG'ONG'O, M., MUNISHI, L., BLAKE, W., NDAKIDEMI, P., COMBER, S., & HUTCHINSON, T. Characterization of soil phosphate status, sorption and saturation in paddy wetlands in usangu basin-Tanzania. **Chemosphere**, 278, 130466, 2021.

MUKHERJEE, A.; NAIR, V.; CLARK, M.; REDDY, K. Development of Indices to Predict Phosphorus Release from Wetland Soils. **Journal of environmental quality**, 38. 878-86, 2009.

NAIR, V.; CLARK, M.; REDDY, K. Evaluation of Legacy Phosphorus Storage and Release from Wetland Soils. **Journal of Environmental Quality**, 44(6):1956-64, 2015.

NAIR, V. Soil phosphorus saturation ratio for risk assessment in land use systems. **Frontiers in Environmental Science: Agroecology and Land Use Systems**, 2014.

NAIR, V. D.; REDDY, K. R. **Phosphorus sorption and desorption in wetland soils**. In: DELAUNE, R.; REDDY, K. R.; RICHARDSON, C. J.; MEGONIGAL, P. *Methods in Biogeochemistry of Wetlands*. Madison, WI: Soil Science Society of America Publication, 667–678, 2013.

NAIR, V. D.; HARRIS, E. G. A capacity factor as an alternative to soil test phosphorus in phosphorus risk assessment. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, 47:491–497, 2004.

NAIR, V. D.; PORTIER, K. M.; GRAETZ, D. A.; WALKER, M. L. An Environmental Threshold for Degree of Phosphorus Saturation in Sandy Soils. **Journal of Environmental Quality**, 33:107-113, 2004.

NOVAK, J. M.; WATTS, D. W. Phosphorus sorption by sediments in a southeastern Coastal Plain in-stream wetland. **Journal of Environmental Quality**, 35:1975–1982, 2006.

OHNO, T.; HOSKINS, B.; ERICH, M. Soil organic matter effects on plant available and water-soluble phosphorus. **Biology and Fertility of Soils**, 43: 683-690, 2007.

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

PARANÁ. Resolução Conjunta IBAMA/SEMA/IAP N° 005, de 28 de março de 2008. **Casa Civil Governadoria do Poder Executivo do Estado do Paraná**. Curitiba, PR, 2008.

PAUTLER, M. C.; SIMS, J. T. Relationships Between Soil Test Phosphorus, Soluble Phosphorus, and Phosphorus Saturation in Delaware Soils. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 64, n. 2, p. 765, 2000.

PAVAN, M. A.; BLOCH, M. DE F.; ZEMPULSKI, H. DA C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. Londrina. IAPAR, circular n.76, p.38, 1992.

PENN C. J.; MULLINS G. L.; ZELAZNY L. W. Mineralogy in relation to phosphorus sorption and dissolved phosphorus losses in runoff. **Soil Science Society of America Journal**, 69:1532–1540, 2005.

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

RANNO, S. K.; SILVA, L. S.; GATIBONI, L. C.; RHODEN, A.C. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 1, p. 21-28, 2007.

REDDY, K. R.; KADLEC, R. H.; FLAIG, E.; GALE, P.M. Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 29:83–146, 1999.

REDDY, K. R.; FLAIG, E.; GRAETZ, D. A. Phosphorus storage capacity of uplands, wetlands and streams of the Lake Okeechobee Watershed, Florida. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 59, n. 3, p. 203-216, 1996.

REDDY, K. R.; ORLANDO A. D.; LEONARD J. S.; MOSHE A. Phosphorus dynamics in selected wetlands and streams of the lake Okeechobee Basin. **Ecological Engineering**, 5:183-207, 1995.

RICHARDSON, C. J.; MARSHALL, P. E. Processes controlling movement, storage, and export of phosphorus in a fen peatland. **Ecological Monographs**, 56, 279–302, 1986.

RICHARDSON, C. J. Mechanisms controlling phosphorus retention capacity in freshwater wetlands. **Science**, 228:1424—1427, 1985.

RODERJAN, C. V.; GALVÃO, F.; KUNIYOSHI, Y. S.; HATSCHBACH, G. G. As unidades fitogeográficas do estado do Paraná, Brasil. **Ciência e Ambiente**. Santa Maria, n.24. 2002 p.75-92.

SANYAL, S. K.; DE DATTA, S. K. Chemistry of Phosphorus Transformations in Soil. **Advances in Soil Science**, v. 16, p. 1–120, 1991.

SEKHON, B.S., BHUMBLA, D.K., SENCINDIVER, J.; MCDONALD, L. M. Using soil survey data for series-level environmental phosphorus risk assessment. **Environmental Earth Sciences**, 72:2345–2356, 2014.

SHARPLEY, A.; WANG, X. Managing agricultural phosphorus for water quality: Lessons from the USA and China. **Journal of Environmental Sciences**, 16:1770-1782, 2014.

SHARPLEY, A. Dependence of runoff phosphorus on extractable soil phosphorus. **Journal of Environmental Quality**, 24: 920-926, 1995.

SIMONETE, M. A.; ERNANI, P. R.; TEIXEIRA-GANDRA, C. F. A.; MORO, L. Phosphorus adsorption in lowlands of Santa Catarina cultivated with rice and its relation with soil properties. **Revista Ciência Agronômica**, v. 49, p. 566-573, 2018.

SIMS, J. T. Environmental Soil Testing for Phosphorus. **Journal of Production Agriculture**, 6: 501-507, 1993.

SMITH, V. H.; TILMAN, G. D.; NEKOLA, J. C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. **Environmental Pollution**, 100:179-196, 1999.

SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. 2nd Edition, New York: Oxford University Press, 2008.

STEVENSON, F.J. **Cycles of Soil: C, N, P, S, Micronutrients**. John Wiley and Sons, New York, NY, USA, 1986.

VAN DER ZEE, S. E. A. T. M.; FOKKINK, L. G. J.; VAN RIEMSDIJK, W. H. A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 51, n. 3, p. 599-604, 1987.

VEPRASKAS, M.J.; CALDWELL, P.V. Interpreting morphological features in wetland soils with a hydrologic model. **Catena**, v.73, p.153-165, 2008.

VILLAPANDO, R. R.; GRAETZ, D. A. Phosphorus Sorption and Desorption Properties of the Spodic Horizon from Selected Florida Spodosols. **Soil Science Society of America Journal**, 65: 331-339, 2001

WANG, X.; PHILLIPS, B. L.; BOILY, J.-F.; HU, Y.; HU, Z.; YANG, P.; FENG, X.; XU, W.; ZHU, M. Phosphate Sorption Speciation and Precipitation Mechanisms on Amorphous Aluminum Hydroxide. **Soil Systems**, 3, 20, 2019.

WANG, X.; HU, Y.; TANG, Y.; YANG, P.; FENG, X.; XU, W.; ZHU, M. Phosphate and phytate adsorption and precipitation on ferrihydrite surfaces. **Environmental Science: Nano journal**, 4, 2193-2204, 2017.

WANG, L.; LIANG, T. Effects of exogenous rare earth elements on phosphorus adsorption and desorption in different types of soils. **Chemosphere** 103, 148-155, 2014.

YANG, X.; CHEN, X.; YANG, X. Effect of organic matter on phosphorus adsorption and desorption in a black soil from Northeast China. **Soil and Tillage Research**, 187. 85-91, 2019.

3. CAPÍTULO 2: ÁREAS ÚMIDAS INDICAM MENOR LABILIDADE DE FÓSFORO NO SOLO

3.1 RESUMO

As áreas úmidas, situadas entre os campos agrícolas e os cursos d'água, funcionam como filtros, retendo o fósforo (P). O objetivo deste estudo foi avaliar o grau de labilidade das frações de P dos solos hidromórfico (Organossolo) e não-hidromórfico (Cambissolo) na condição original (sem adição de P) e com adição de P mineral. A adição de P mineral foi equivalente a 100% da capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), incubada em 0 e 120 dias, nas profundidades de 0-10 e 40-60 cm. As amostras de solo foram coletadas em uma topossequência do Centro de Estações Experimentais - Fazenda Canguiri, da Universidade Federal do Paraná. Foi utilizada a seguinte extração sequencial: 1) P solúvel em água - fração lábil; 2) Resina trocadora de ânions - fração lábil; 3) Bicarbonato de sódio - fração lábil; 4) Hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ - fração moderadamente lábil; 5) Ácido clorídrico - fração moderadamente lábil; 6) Hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹ - fração de baixa labilidade; 7) P residual. Na condição original, as frações moderadamente e de baixa labilidade foram predominantes no Organossolo, indicando menor labilidade de P comparado ao Cambissolo. O fósforo total (Pt) e o Po (somatório de todas as extrações) foram maiores no Organossolo comparado ao Cambissolo. A adição de P mineral com incubação de 120 dias, diminuiu a fração lábil e aumentou a fração moderadamente lábil no Organossolo, demonstrando o efeito do tempo na estabilidade de P. A adição de P mineral (100% da CMAP) aumentou não somente o Pi, mas também o Po em ambos os solos, indicando a forte interação com a matéria orgânica do solo (MOS). A extração NaOH 0,1 solubilizou parte da MOS, extraindo o P estrutural, assim como o P ligado a MOS. Essa fração foi predominante em ambos os solos e o Po NaOH 0,1 foi maior no Organossolo comparado ao Cambissolo. De modo geral, na condição original e com adição de P mineral, o Organossolo tem capacidade de armazenar P em formas mais estáveis, atuando como filtro, e reforçando a necessidade de preservação permanente de áreas úmidas.

Palavras-chave: Organossolo; fracionamento de P no solo; fração moderadamente lábil; fósforo orgânico (Po)

3.2 ABSTRACT

Wetlands, located between agricultural fields and water bodies, act as filters, retaining phosphorus (P). The objective of this study was to evaluate the degree of P lability of hydromorphic (Histosol) and non-hydromorphic (Cambisol) soils in the original condition (no P addition) and with mineral P addition. The P mineral added was equivalent to 100% of the maximum phosphorus adsorption capacity (PMAC), incubated during 0 and 120 days, at depths of 0-10 and 40-60 cm. Soil samples were collected in a toposequence of the Experimental Station Center – Canguiri Farm, of the Federal University of Paraná. The P sequential extraction was: 1) Water soluble P - labile fraction; 2) Anion exchange resin - labile fraction;

3) Sodium bicarbonate - labile fraction; 4) 0.1 mol L⁻¹ Sodium hydroxide - moderately labile fraction; 5) Hydrochloric acid - moderately labile fraction; 6) 0.5 mol L⁻¹ Sodium hydroxide - low lability fraction; 7) P Residual. In the original condition, the moderately and low lability fractions were predominant in the Histosol, indicating lower P lability compared to the Cambisol. Total phosphorus (Pt) and Po (sum of all extractions) were higher in Histosol compared to Cambisol. The addition of mineral P with 120 days incubation, decreased the labile fraction and increased the moderately labile fraction in the Histosol, demonstrating the effect of time on P stability. The addition of mineral P (100% of PMAC) increased not only Pi but also Po in both soils, indicating the strong interaction with soil organic matter (SOM). The 0.1 NaOH extraction solubilized a fraction of the MOS, extracting structural P as well as P bound to MOS. This fraction was predominant in both soils and the Po NaOH 0.1 was higher in Histosol compared to Cambisol. In general, in the original condition and with the addition of mineral P, the Histosol has the capacity to store P in more stable forms, acting as a filter, and reinforcing the need for permanent preservation of wetlands.

Keywords: Histosol; soil P fractionation; moderately labile fraction; organic phosphorus (Po).

3.3 INTRODUÇÃO

Na interface entre as áreas de cultivo agrícola e os corpos d'água estão as áreas úmidas que desempenham a função ambiental de reter o P (Reddy et al., 1999), o qual, se transferido do solo para os corpos d'água, impulsiona a eutrofização (Carpenter et al., 1998; Sharpley et al., 2001, Sharpley e Wang, 2014). Desse modo, existe uma preocupação ambiental para que as áreas úmidas não sejam sobrecarregadas com P e para que o P acumulado nos solos hidromórficos mantenha-se estável e não-disponível para a solução do solo (Hansen et al., 2002).

A labilidade do P no solo pode ser influenciada pela aplicação de fertilizantes mineral e orgânico e pelo uso e manejo do solo. No Brasil, nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul, situadas nas respectivas zonas climáticas: tropical úmido, tropical mésico, e subtropical, solos minerais manejados sob sistemas de integração (lavoura-pecuária e lavoura-floresta) apresentaram aumento no conteúdo de P nas frações lábil (P resina e P NaHCO₃) e moderadamente lábil (Pi NaOH 0,1, Po NaOH 0,1 e Pi HCl) (Damian et al., 2020). Maior a proporção de P lábil (P água, P resina e P NaHCO₃) também foi identificada em solos minerais, com textura argilosa e franco-argiloarenoso,

submetidos a aplicação de dejetos líquidos bovinos (10 anos) em sistema de plantio, resultando em maior disponibilidade para as plantas e risco ambiental de perda de P via escoamento superficial (Celante et al., 2023). Diferentemente de três áreas úmidas na China, constituídas de solos hidromórficos com diferentes tipos de turfa, sob diferentes condições de umidade e frequência de pastejo, onde o P não-lábil foi maior do que P lábil (Luo et al., 2021).

Áreas úmidas, constituídas por solos hidromórficos e, portanto, com alto teor de matéria orgânica comparado aos solos não-hidromórficos, espera-se maior proporção de P_o , pois a inundação retarda a decomposição da matéria orgânica, impedindo a sua liberação e favorecendo o armazenamento de P_o pelo acúmulo de MOS (Bruland e Richardson, 2006). Além disso, o P_o é retido por meio da adsorção na superfície dos oxihidróxidos e, na presença de cátions (Al, Fe ou Ca) pode formar as pontes de cátions (Guppy et al., 2005; Weng et al., 2012; Deiss et al., 2018). O P_o compreendeu de 60% a mais de 80% do Pt em áreas úmidas alteradas pelo cultivo agrícola e pela urbanização (Parent et al., 1992; Qualls e Richardson, 1995; Bruland e Richardson, 2006). No entanto, essa não é uma condição generalizada (McLatchey e Reddy, 1998; Fisher e Reddy, 2001), tanto que o P_i representou 52 a 91% do Pt em áreas úmidas naturais e cultivadas (Linguist et al., 2011; Xu et al., 2012; Yu et al., 2014; Zhang et al., 2015; Zhang et al., 2016; Shao et al., 2019).

As áreas úmidas são reconhecidas pela capacidade de retenção de P, mas existe um aspecto controverso em relação a quantidade limitada de P e a duração do processo (Sánchez-Carrillo et al., 2011). Estudos anteriores identificaram as frações de P e a possibilidade de transporte das formas de P das áreas de cultivo para as áreas úmidas (Gu et al., 2017; Gu et al., 2018; Prüter et al., 2023), porém estudos de labilidade em áreas úmidas naturais e fertilizadas, bem como o comportamento de P mineral adicionado no solo não-hidromórfico e hidromórfico ao longo do tempo (efeito imediato e após 120 dias) são escassos.

Diante disso, o nosso estudo testou a hipótese de que o P é mais estável no solo hidromórfico (Organossolo) comparado ao solo não-hidromórfico (Cambissolo), em função do alto teor de MOS, um dos fatores de controle para o armazenamento de P. Com a finalidade de corroborar ou rejeitar a hipótese, foi realizado o fracionamento de P no solo original e com a adição de fertilizante mineral, segundo Hedley et al. (1982) com adaptações propostas por Condon

et al. (1985). Apesar da discussão sobre a eficiência do método realizada por Barrow et al. (2021), o fracionamento de Hedley et al. (1982) continua sendo amplamente utilizado, por fornecer uma avaliação abrangente das formas de P no solo e contribuir para o entendimento da sua labilidade e sua mudança ao longo do tempo. Existe uma certa divergência na nomenclatura utilizada para separar as frações, alguns usam P_i e P_o e outros P reativo e P não reativo. No nosso artigo, optamos pela nomenclatura P_t , P_i e P_o em cada extração, entendendo as suas fragilidades (Hedley et al., 1982; Condrón, 1985; Cross & Schlesinger, 1995; Bruland e Richardson, 2006; Linqvist et al, 2011; Yang e Post, 2011; Damian et al., 2020; Prüter et al., 2023).

O objetivo deste estudo foi avaliar o grau de labilidade das frações de P do solo hidromórfico (Organossolo) e não- hidromórfico (Cambissolo) em condição original (sem a adição de P mineral) e incubada (com adição de P mineral equivalente a 100% da CMAP) em 0 e 120 dias de incubação.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Área de estudo

Capítulo 1

3.4.2 Amostragem e análises dos solos

Capítulo 1

3.4.3 Fracionamento do solo

O fracionamento químico de P no Cambissolo e no Organossolo foi realizado pelo método de Hedley et al. (1982) com adaptações propostas por Condrón et al. (1985) (Figura 1). Na condição original e após a incubação com fertilizante mineral, o fracionamento de P foi realizado em triplicata, nas amostras de 0-10 e 40-60 cm em solo seco, na dose de P mineral equivalente a 100% da capacidade máxima de adsorção (CMAP) em 0 e 120 dias de incubação.

As frações de P foram obtidas pela seguinte extração sequencial: 1) P solúvel em água – fração lábil; 2) Resina trocadora de ânions (RTA) - P inorgânico (P_i) disponível – fração lábil; 3) Bicarbonato de sódio (NaHCO_3 0,5 mol L^{-1}) – P_i fracamente adsorvido e P_o microbiano e P ligado a MOS na forma ponte de cátion de baixa energia (ligação eletrostática) – fração lábil; 4) Hidróxido

de sódio ($\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) – Pi adsorvido aos oxihidróxidos de Fe e Al e argilas silicatadas e Po em substâncias húmicas e P ligado a MOS na forma de ponte de cátion de alta energia (complexo P organomineral) – fração moderadamente lábil; 5) Ácido clorídrico ($\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) – Pi fortemente ligado a cálcio (P-Ca) – fração moderadamente lábil; 6) Hidróxido de sódio ($\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) - Pi adsorvido por ligações de esfera interna bidentada, mononuclear ou binuclear e Po quimicamente estável – fração de baixa labilidade; 7) P residual orgânico e inorgânico (Quadro 1).

O P solúvel, o P resina e o Pi HCl foram determinados pelo espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES VARIAN 720- ES). O Pi NaHCO_3 e NaOH ($0,1$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), após a acidificação dos extratos, foram determinados pelo método do ácido ascórbico de acordo com Murphy e Riley (1962). O P total (NaHCO_3 e NaOH) foi obtido pela digestão em micro-ondas com $0,8 \text{ mL}$ de HNO_3 e $0,25 \text{ mL}$ de HCl (EPA 3015A - USEPA, 2007) e determinado pelo ICP. O Po foi obtido pela diferença entre P total e o P inorgânico nas extrações com NaHCO_3 e NaOH ($0,1$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). O P residual das frações orgânicas e inorgânicas recalcitrantes foi obtido pela digestão em micro-ondas com 9 mL de HNO_3 concentrado e 3 mL de HCl concentrado (EPA 3051A - USEPA, 2007) (Quadro 1).

QUADRO 1 - ETAPAS SEQUENCIAIS DO FRACIONAMENTO DE P

| Etapas | Extração | Volume (mL) ou tamanho (cm) | Procedimento | Leitura | Formas de P |
|--------|--|--|---|---------------------------------------|--|
| 1 | Água ultrapura | 10 | Agitação por 1 hora em agitador horizontal, centrifugação por 10 minutos e filtragem em 0,45 µm | ICP-OES | P solúvel |
| 2 | Resina Trocadora de Aniões (RTA) | 3x5 | Agitação em agitador vai-e-vem por 16 horas, repouso por 90 minutos e agitação em agitador horizontal por 30 minutos | ICP-OES | Pi disponível |
| 3 | NaHCO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ | 20 | Suspensão do solo no vórtex, agitação por 16 horas em agitador horizontal, centrifugação por 10 minutos e filtragem em filtro quantitativo | Espectrofotômetro (Pi) e ICP-OES (Pt) | Pi fracamente adsorvido e Po microbiano e P ligado a MOS na forma ponte de cátion de baixa energia |
| 4 | NaOH 0,1 mol L ⁻¹ | 20 | Suspensão do solo no vórtex, agitação por 16 horas em agitador horizontal e centrifugação por 10 minutos e filtragem em filtro quantitativo | Espectrofotômetro (Pi) e ICP-OES (Pt) | Pi ligado a Fe e Al e argilas silicatadas e Po* das substâncias húmicas e complexo P organomineral |
| 5 | HCl 1 mol L ⁻¹ | 20 | Suspensão do solo no vórtex, agitação por 16 horas em agitador horizontal, centrifugação por 10 minutos e filtragem em filtro quantitativo | ICP-OES | Pi ligado a cálcio |
| 6 | NaOH 0,5mol L ⁻¹ | 20 | Suspensão do solo no vórtex, agitação por 16 horas em agitador horizontal, centrifugação por 10 minutos e filtragem em filtro quantitativo | Espectrofotômetro (Pi) e ICP-OES (Pt) | Pi adsorvido por ligações de esfera interna e Po* quimicamente estável |
| 7 | Digestão ácida | 9 mL de HNO ₃ + 3 mL de HCl | Método EPA 3051A (USEPA, 2007) | ICP-OES | P residual |

As frações de P obtidas pelo fracionamento foram agrupadas com base na labilidade, considerando a força de extração: P lábil (P solúvel, Pi resina, Pi

NaHCO₃ e Po NaHCO₃), P moderadamente lábil (Pi NaOH 0,1, Po NaOH 0,1 e Pi HCl), P de baixa labilidade (Pi NaOH 0,5, Po NaOH 0,5) e P residual (Cross e Schlesinger, 1995; Linqvist et al., 2011; Cui et al, 2019).

3.4.4 Estatística

Para cada fração de P, as comparações múltiplas foram realizadas no Cambissolo vs. Organossolo por contrastes ortogonais do teste F, no software Infostat (Di Rienzo et al., 2008). As correlações de Pearson foram realizadas no Sigmaplot 12.0.

3.5 RESULTADOS

3.5.1 Labilidade de fósforo no solo

3.5.1.1 *Condição original*

Na condição original, a fração P moderadamente lábil predomina em ambos os solos, representando cerca de 50% do P total, com maiores valores no Organossolo comparado ao Cambissolo (53 vs.45%). A fração de baixa labilidade também é maior no Organossolo (21 vs. 18%) (Tabela 1 e Figura 1).

A situação da camada de 40-60 cm é semelhante à da camada superficial, com maior fração moderadamente lábil no Organossolo comparado ao Cambissolo (59 vs. 20%). Entretanto, diferente da camada de 0-10 cm, a camada de 40-60 cm apresentou maior fração lábil no Organossolo (20% vs. 13%) e maior fração de baixa labilidade no Cambissolo (33% vs. 12%) (Tabela 1 e Figura 1).

3.5.1.2 *Condição incubada (adição de P mineral equivalente a 100% CMAP)*

Com a adição de P mineral em 0 dias de incubação na profundidade de 0-10 cm, o Cambissolo continua com maior fração de P lábil comparado ao Organossolo (51 vs. 39%), mesmo com o incremento dessa fração nos dois solos, comparado com 0% da CMAP. Enquanto que a fração moderadamente lábil apresenta praticamente a mesma diferença entre os solos (Figura 1). Com o aumento do tempo de incubação (120 dias), o Cambissolo permanece com a maior fração de P lábil e o Organossolo apresenta a maior fração de P moderadamente lábil (Tabela 1). As frações de baixa labilidade e residual são semelhantes para ambos os solos, totalizando em média 5% e 2%,

respectivamente em 0 e 120 dias de incubação (Figura 1). A fração de baixa labilidade diminuiu em média 11% no Cambissolo e 13% no Organossolo, comparando com a condição original.

Na camada de 40-60 cm, a adição de P em 0 dias de incubação, diminuiu em 13% (diferença média) a fração lábil do Organossolo em relação ao Cambissolo, enquanto a fração moderadamente lábil aumentou na mesma proporção (Figura 1). Com o aumento do tempo de incubação (120 dias), a fração lábil do Organossolo continuou diminuindo (15% diferença média) em comparação ao Cambissolo, enquanto que a fração moderadamente lábil aumentou (18% aumento médio) (Figura 1). A fração de baixa labilidade diminuiu em média 28% no Cambissolo e 10% no Organossolo, comparando com a condição original. Entretanto, o tempo não alterou significativamente essa fração em ambos os solos (Tabela 1 e Figura 1).

TABELA 1 - CONTRASTES ORTOGONAIS ENTRE O CAMBISSOLO E O ORGANOSSOLO DAS FRAÇÕES DE P (LÁBIL, MODERADAMENTE LÁBIL, BAIXA LABILIDADE E RESIDUAL), NAS PROFUNDIDADES DE 0-10 E 40-60 cm, EM 3 CONDIÇÕES (0% DA CMAP E 0 DIAS (condição original), 100% DA CMAP E 0 DIAS E 100% DA CMAP E 120 DIAS) (n=18)

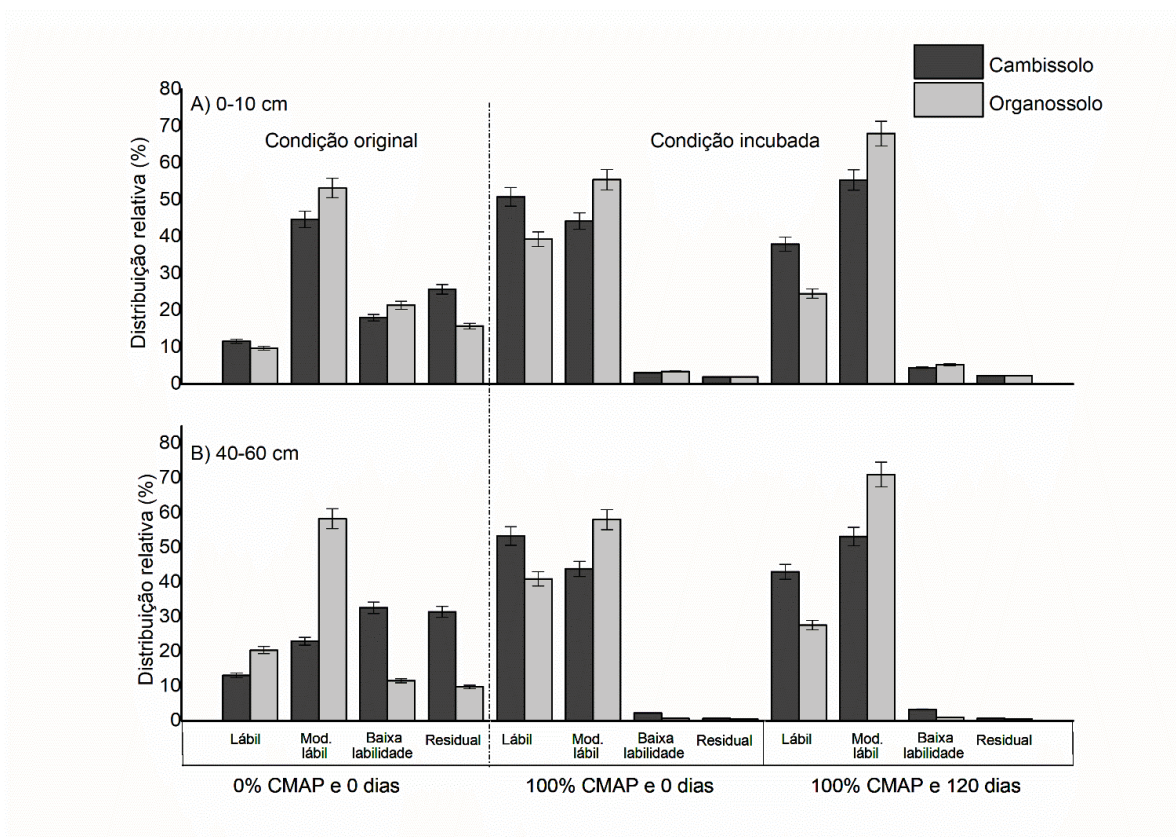
| Fração | Condição | | |
|-----------------------|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | Original 0% da CMAP 0 dias | Incubada | |
| | | 100% da CM6AP 0 dias | 100% da CMAP 120 dias |
| Profundidade 0-10 cm | | | |
| Lábil | C>O ^{ns} | C>O* | C>O* |
| Mod. Lábil | O>C* | O>C* | O>C* |
| Baixa labilidade | O>C* | O>C ^{ns} | O>C ^{ns} |
| Residual | C>O* | C>O ^{ns} | O>C ^{ns} |
| Profundidade 40-60 cm | | | |
| Lábil | O>C* | C>O* | C>O* |
| Mod. Lábil | O>C* | O>C* | O>C* |
| Baixa labilidade | C>O* | C>O ^{ns} | C>O ^{ns} |
| Residual | C>O* | C>O ^{ns} | C>O ^{ns} |

As letras C e O referem-se ao Cambissolo e Organossolo, respectivamente.

*Coeficiente de correlação significativo ($p > 0,05$); ns: não significativo

FONTE: A autora (2023).

FIGURA 1 –DISTRIBUIÇÃO RELATIVA (%) DAS FRAÇÕES DE P (LÁBIL, MODERADAMENTE LÁBIL, BAIXA LABILIDADE E RESIDUAL), NAS PROFUNDIDADES DE 0-10 E 40-60 cm (A E B, RESPECTIVAMENTE), EM 3 CONDIÇÕES (0% DA CMAP E 0 DIAS (condição original), 100% DA CMAP E 0 DIAS E 100% DA CMAP E 120 DIAS) (n = 12)



As barras verticais representam o desvio padrão da média.

FONTE: A autora (2023).

3.5.2 Concentração de fósforo nas extrações

O P total variou de 30 a 4157 mg kg⁻¹, com valores médios de 1188 e 1738 mg kg⁻¹ para o Cambissolo e Organossolo, respectivamente (Tabela 2). Nessa amplitude de dados está a condição original e com a adição de P. Na condição original, os valores médios do Cambissolo e Organossolo foram 74 e 203 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 6). A adição de P (100% da CMAP) no Cambissolo e no Organossolo, resultou em valores médios de Pt extraídos de 1744 e 2494 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 3).

TABELA 2 – ESTATÍSTICA DESCRITIVA DA CONCENTRAÇÃO DE P EM CADA FRAÇÃO (mg kg⁻¹) PARA O CAMBISSOLO E O ORGANOSSOLO, NAS PROFUNDIDADES 0-10 E 40-60 cm, COM 0% DA CMAP E 0 DIAS (condição original), 100% DA CMAP E 0 DIAS, 100% DA CMAP E 120 DIAS (n=18)

| | P solúvel | P resina | NaHCO ₃ | | NaOH 0,1 | | Pi HCl | NaOH 0,5 | | P res ¹ | Total | | P total ² | |
|---|---------------|----------|--------------------|-----|----------|-----|--------|----------|------|--------------------|-------|------|----------------------|------|
| | | | Pi | Po | Pi | Po | | Pi | Po | | Pi | Po | | |
| Concentração de P em cada extração (mg kg ⁻¹) | | | | | | | | | | | | | | |
| Cambissolo | Mínimo | 0,2 | 0,1 | 0,0 | 4,2 | 0,0 | 3,8 | 0,0 | 0,0 | 12,3 | 9,8 | 0,3 | 20,3 | 30,4 |
| | Máximo | 432 | 384 | 197 | 340 | 452 | 900 | 23,3 | 39,6 | 55,1 | 42,5 | 1529 | 1295 | 2866 |
| | Média | 133 | 159 | 111 | 140 | 159 | 411 | 8,7 | 8,4 | 34,5 | 23,1 | 579 | 585 | 1188 |
| | Mediana | 118 | 163 | 151 | 172 | 115 | 465 | 7,0 | 1,7 | 39,2 | 20,5 | 556 | 677 | 1254 |
| | Desvio padrão | 122 | 132 | 79 | 103 | 155 | 313 | 8,1 | 14,0 | 16,0 | 11,8 | 510 | 432 | 953 |
| Organossolo | Mínimo | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,4 | 0,0 | 49,4 | 0,4 | 0,0 | 10,6 | 7,2 | 0,6 | 60,4 | 68,1 |
| | Máximo | 535 | 410 | 197 | 346 | 579 | 1621 | 218 | 31,6 | 154 | 65,6 | 1970 | 2121 | 4157 |
| | Média | 151 | 187 | 95 | 120 | 195 | 842 | 57,7 | 7,8 | 50,5 | 32,1 | 693 | 1013 | 1738 |
| | Mediana | 120 | 205 | 122 | 117 | 103 | 983 | 9,6 | 3,5 | 40,8 | 28,6 | 563 | 1141 | 1733 |
| | Desvio padrão | 158 | 147 | 69 | 89 | 209 | 578 | 75,3 | 10,7 | 43,8 | 22,7 | 668 | 712 | 1403 |

¹ P res: P residual; ² P total é a soma do Pi, Po e o P residual

FONTE: A autora (2023).

TABELA 3 – CONCENTRAÇÃO DE P EM TODAS AS FRAÇÃO (mg kg⁻¹) E EM NaOH 0,1 PARA O CAMBISSOLO E O ORGANOSSOLO, NAS PROFUNDIDADES 0-10 E 40-60 cm, COM 0% DA CMAP E 0 DIAS (condição original), 100% DA CMAP E 0 DIAS, 100% DA CMAP E 120 DIAS (n=18)

| Frações de P | Original | | Incubada (100% CMAP) | | | |
|---|----------|----------|----------------------|----------|----------|----------|
| | | | 0 dias | | 120 dias | |
| | 0-10 cm | 40-60 cm | 0-10 cm | 40-60 cm | 0-10 cm | 40-60 cm |
| Concentração em todas as extrações (mg kg ⁻¹) | | | | | | |
| Cambissolo | | | | | | |
| P _i | 17,4 | 1,4 | 886 | 1083 | 540 | 948 |
| P _o | 60,9 | 28,3 | 928 | 656 | 1156 | 684 |
| P residual | 27,1 | 13,6 | 36,0 | 12,0 | 39,4 | 10,4 |
| Total | 105 | 43 | 1849 | 1751 | 1735 | 1642 |
| Organossolo | | | | | | |
| P _i | 23,9 | 1,1 | 1073 | 1142 | 820 | 1099 |
| P _o | 233 | 90,5 | 1594 | 847 | 1874 | 1392 |
| P residual | 48,0 | 9,9 | 51,7 | 8,4 | 62,9 | 11,5 |
| Total | 305 | 101 | 2719 | 1998 | 2756 | 2502 |
| Concentração em NaOH 0,1 (mg kg ⁻¹) | | | | | | |
| Cambissolo | | | | | | |
| P _i | 9,9 | 0,0 | 157 | 321 | 65 | 403 |
| P _o | 36,9 | 9,7 | 643 | 441 | 875 | 462 |
| Organossolo | | | | | | |
| P _i | 2,0 | 0,0 | 78 | 432 | 129 | 526 |
| P _o | 155 | 58,7 | 1344 | 720 | 1543 | 1230 |

FONTE: A autora (2023).

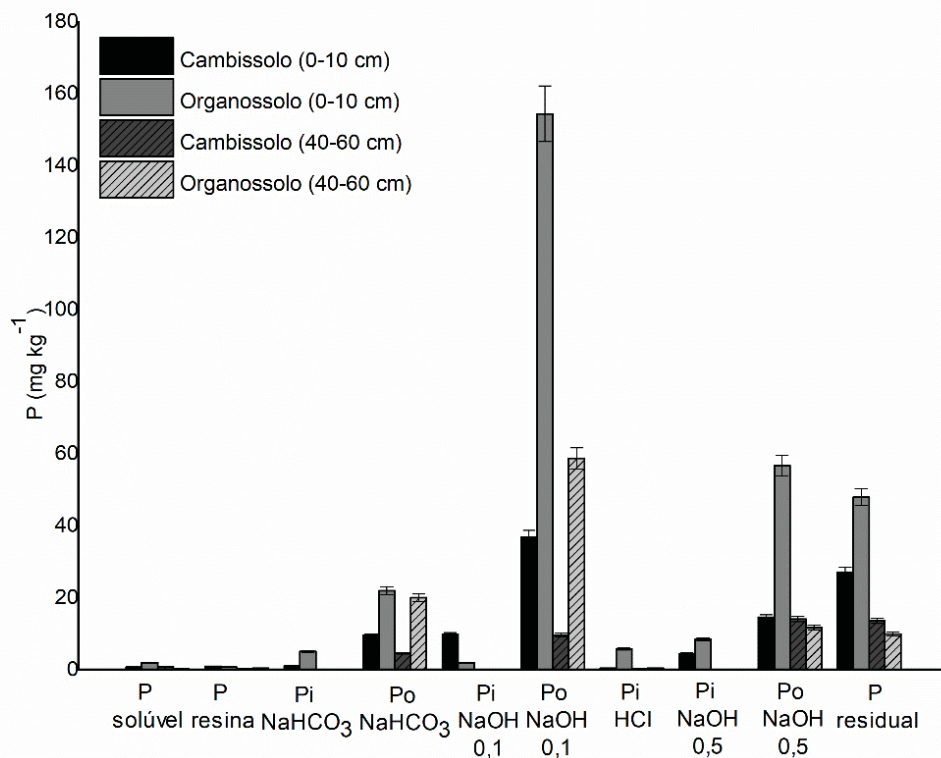
Na condição original, 80% do P_t do Organossolo corresponde ao P_o, 6% ao P_i e 14% ao P residual, enquanto que no Cambissolo, 60% do P_t corresponde ao P_o, 13% ao P_i e 27% ao P residual. As maiores concentrações de P foram obtidas na extração de P_o com o NaOH 0,1, com os respectivos valores médios de 31 e 53% no Cambissolo e Organossolo, considerando a condição original (Figura 2 e Tabela 4).

A adição de P mineral aumentou a concentração de P_i e de P_o em todas as frações, mas predominantemente na extração com NaOH 0,1 (Tabela 3 e Figura 3). Em 0 dias de incubação, o P_o NaOH 0,1 foi maior no Organossolo comparado ao Cambissolo (44 vs. 30%). Com o aumento do tempo de incubação (120 dias), a fração do P_o NaOH 0,1 aumentou em ambos os solos, no entanto, no Organossolo a fração NaOH 0,1 foi maior comparada ao Cambissolo (53 vs. 35%) (Tabelas 3 e 4). Com a adição de P mineral, os valores de P_i NaOH 0,1 foram similares em 0 e 120 dias de incubação, com valores médios de 14 e 12%

para o Cambissolo e Organossolo, respectivamente. Comparado com a condição original, o Pi NaOH 0,1 do Cambissolo dobrou com a adição de P mineral, enquanto que no Organossolo aumentou aproximadamente 10% (Tabela 3).

O P residual médio de todas as extrações foi maior no Organossolo comparado ao Cambissolo (28,9 vs. 20,3 mg kg⁻¹), considerando a condição original, o que praticamente não foi alterada com a adição de P mineral (Tabela 3).

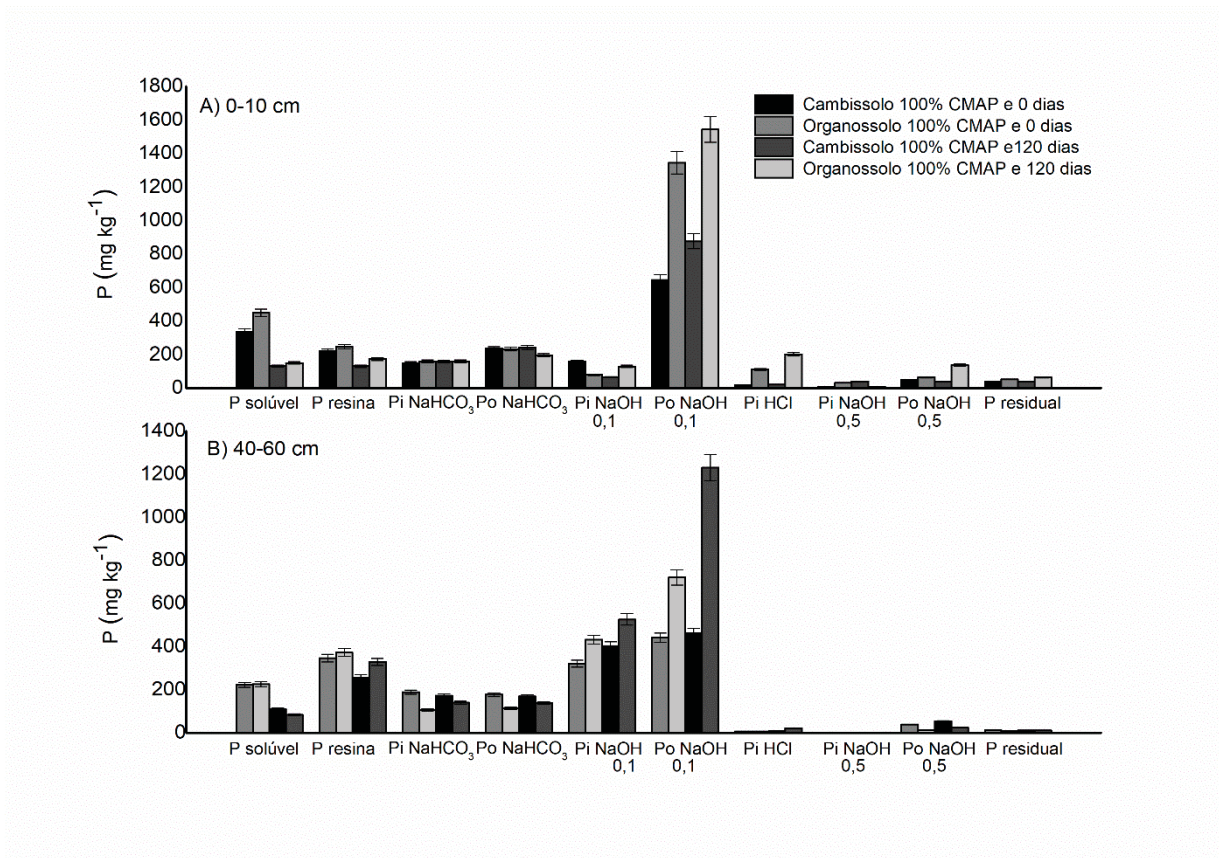
FIGURA 2 - TEORES DE P EM DIFERENTES FRAÇÕES NO CAMBISSOLO E ORGANOSSOLO NA CONDIÇÃO ORIGINAL (0% DA CMAP E 0 DIAS DE INCUBAÇÃO EM 0-10 E 40-60 cm DE PROFUNDIDADE (n = 12)



As barras verticais representam o desvio padrão da média.

FONTE: A autora (2023).

FIGURA 3 - TEORES DE P EM DIFERENTES FRAÇÕES NO CAMBISSOLO E ORGANOSSOLO EM 0-10 e 40-60 cm DE PROFUNDIDADE (A E B, RESPECTIVAMENTE) EM DIFERENTES TEMPOS (0 E 120 DIAS) E CMAP DE INCUBAÇÃO (100%) (n = 12)



As barras verticais representam o desvio padrão da média.

FONTE: A autora (2023).

TABELA 4 - CONTRASTES ORTOGONAIS ENTRE O CAMBISSOLO E O ORGANOSSOLO DAS FRAÇÕES (P SOLÚVEL, P RESINA, Pi NaHCO₃, Po NaHCO₃, Pi NaOH 0,1, Po NaOH 0,1, Pi HCl, Pi NaOH 0,5, Po NaOH 0,5, P RESIDUAL), NAS PROFUNDIDADES DE 0-10 E 40-60 cm, EM 3 CONDIÇÕES (0% DA CMAP E 0 DIAS (condição original), 100% DA CMAP E 0 DIAS E 100% DA CMAP E 120 DIAS) (n=18)

| Fração | Condição | | |
|-----------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| | Original 0% da CMAP 0 dias | Incubada | |
| | | 100% da CMAP 0 dias | 100% da CMAP 120 dias |
| Profundidade 0-10 cm | | | |
| P solúvel | C>O ^{ns} | C>O* | C>O ^{ns} |
| P resina | C>O ^{ns} | C>O ^{ns} | C>O ^{ns} |
| Pi NaHCO ₃ | O>C ^{ns} | C>O ^{ns} | C>O ^{ns} |
| Po NaHCO ₃ | C>O ^{ns} | C>O ^{ns} | C>O ^{ns} |
| Pi NaOH 0,1 | C>O ^{ns} | C>O* | O>C* |
| Po NaOH 0,1 | O>C* | O>C* | O>C* |
| Pi HCl | O>C ^{ns} | O>C* | O>C* |
| Pi NaOH 0,5 | C>O* | O>C* | C>O* |
| Po NaOH 0,5 | O>C* | C>O ^{ns} | O>C* |
| P residual | C>O* | C=O* | C=O* |
| Profundidade 40-60 cm | | | |
| P solúvel | C>O ^{ns} | C>O ^{ns} | C>O ^{ns} |
| P resina | C>O ^{ns} | C>O ^{ns} | C>O* |
| Pi NaHCO ₃ | C=O ^{ns} | C>O* | C>O* |
| Po NaHCO ₃ | O>C ^{ns} | C>O* | C>O* |
| Pi NaOH 0,1 | C=O ^{ns} | O>C* | C>O* |
| Po NaOH 0,1 | O>C ^{ns} | O>C* | O>C* |
| Pi HCl | C>O ^{ns} | C=O ^{ns} | O>C* |
| Pi NaOH 0,5 | C=O ^{ns} | C=O ^{ns} | C=O ^{ns} |
| Po NaOH 0,5 | C>O ^{ns} | C>O* | C>O* |
| P residual | C>O* | C>O* | C>O ^{ns} |

As letras C e O referem-se ao Cambissolo e Organossolo, respectivamente.

*Coeficiente de correlação significativo ($p > 0,05$); ns: não significativo

FONTE: A autora (2023).

3.6 DISCUSSÃO

3.6.1 Labilidade de fósforo no solo

Na condição original, a fração moderadamente lábil foi predominante no nosso Organossolo. Na China, a conversão de arrozais às áreas úmidas também aumentou a fração moderadamente lábil (Po moderadamente orgânico, P-Al e P-Fe e P húmico) e diminuiu a fração lábil (Pi lábil) após 2° ou 3° ano de restauração (Cui et al., 2019). Na camada de 0-10 cm, o nosso Organossolo

apresentou menor fração lábil e maior fração de baixa labilidade comparado com o Cambissolo. Solos hidromórficos superficiais (0-10 cm) na Flórida armazenaram mais P do que as terras altas adjacentes em função do acúmulo de MOS (Dunne et al., 2007). Esses resultados demonstram maior estabilidade de P no Organossolo, condizente com a funcionalidade das áreas úmidas naturais em atuar como drenos e estabilizadoras de P em paisagens agrícolas (Reddy et al., 1999). Na camada de 40-60 cm, a fração lábil é maior no Organossolo do que no Cambissolo. Essa mudança na labilidade, provavelmente ocorreu pela redução de 1,5 vezes no teor da MOS com o incremento da profundidade (Tabela 2 – Capítulo 1). Nas áreas úmidas, grande parte do P armazenado está associado a MOS e, portanto, alterações nesse fator de controle, podem diminuir a estabilidade de P, aumentando a sua labilidade (Richardson e Marshall, 1986; Reddy et al., 1998; Steinmuller e Chambers, 2019).

Com a adição de P mineral em 0 dias, o nosso Organossolo apresentou menor fração lábil em ambas as profundidades comparado ao Cambissolo, refletindo a imediata retenção de P em formas mais estáveis. Isso fica mais evidente com o aumento do tempo de incubação (120 dias), onde observou-se diminuição da fração lábil e aumento da fração moderadamente lábil no Organossolo. De forma semelhante aos nossos resultados, solos orgânicos demonstraram grande capacidade de retenção de P até os 120 dias (Shenker et al., 2005). No entanto, o P retido pode ser liberado, por meio da dissolução redutiva dos hidróxidos férricos em condições anaeróbica, liberando primeiro o P adsorvido na esfera externa e depois o P de esfera interna, principalmente em solos com alto teor de P e baixo de MOS (Shenker et al., 2005; Gu et al., 2019).

3.5.2 Concentração de P nas extrações

No Brasil, o teor de P total em solos nativos minerais (sem atividade antrópica) varia normalmente de < 25 a > 500 mg kg⁻¹, considerando que os maiores teores estão associados ao material de origem rico em P com altos teores de argila, Fe e/ou Al e C orgânico (Pavinato et al., 2021). Teor semelhante de P (30 a 500 mg kg⁻¹) também foram encontrados em solos hidromórficos, não impactados por carga antropogênica de P (Reddy e DeLaune 2008). Inserida

nessas faixas de variação, estão os valores médios do nosso Cambissolo e Organossolo, na condição original, ou seja, sem a aplicação de P mineral.

Com a adição de P mineral (100% da CMAP em 0 e 120 dias) os respectivos valores médios de Pt foram de 1744 e 2494 mg kg⁻¹ para o nosso Cambissolo e Organossolo. Na Planície de Sanjiang, no Nordeste da China, cinco áreas úmidas alteradas pelo cultivo agrícola e construção de canais e diques, apresentaram concentração máxima de Pt de 1953 mg kg⁻¹ em Organossolos e Espodossolos (Wang et al., 2006). Organossolos coletados em áreas úmidas na Alemanha alteradas com diferentes usos da terra e pouca intensidade de manejo e, conseqüentemente, pouca perda de turfa continham Pt máximo de 2489 mg kg⁻¹ (Schlichting et al., 2002). Nas áreas úmidas enriquecidas com P das áreas agrícolas em Everglades, na Flórida, o Pt estimado foi de 2.100 e 3.660 mg kg⁻¹ para os anos de 1990 e 1998, respectivamente (Grunwald et al., 2004).

A literatura menciona que o Po das áreas úmidas representa 30 a 90% do Pt, sendo que os valores mais baixos são típicos de solos minerais e os mais altos são dominados por solos orgânicos (Reddy et al., 1998; Reddy et al., 2013). Por exemplo, solos hidromórficos nos Estados Unidos, com teor médio de C de 1,2% e sob diferentes sistemas de manejo (arroz convencional, arroz orgânico e áreas úmidas naturais), apresentaram apenas 29% de Po, enquanto que 53% foi de Pi e 18% de P residual (Linguist et al. (2011). No entanto, Organossolos com teor médio de carbono de 36,4%, localizados na Suécia e utilizados como áreas de cultivo apresentaram 44% como Po, 26% como Pi e 30% como P residual (Otabbong et al, 2009). Como o nosso Organossolo apresentou maior teor médio de C (Tabela 2 – Capítulo 1), não foi surpreendente que o Po do Organossolo foi maior do que do Cambissolo, sendo respectivamente 80 vs. 60% na condição original e 57 vs. 46% (teor médio em 0 e 120 dias) com a adição de P mineral. Nossos resultados foram semelhantes as áreas úmidas dos Estados Unidos, onde 60 a 80% do P era orgânico (Qualls e Richardson, 1995; Bruland e Richardson, 2006).

Os solos de áreas úmidas com alto teor de C orgânico apresentam uma maior proporção de P na fração orgânica, com predomínio da fração NaOH 0,1 (Reddy et al., 1999; Wang et al., 2006). No nosso Organossolo, foram obtidas as seguintes frações de Po na condição original: Po NaOH 0,1 (53%) > Po NaOH

0,5 (17%) > Po NaHCO₃ (10%), acrescido do P residual (14%). As áreas úmidas ribeirinhas localizadas na China apresentaram o Po NaOH como a forma predominante do Po total (Yu et al., 2014). Semelhante as nossas principais frações de Po, Qu et al. (2021) em áreas úmidas na China, com diferentes vegetações e profundidades, encontraram Po NaHCO₃ e Po NaOH, acrescida da fração P residual.

A fração Po NaOH 0,1 também foi predominante na condição com adição de P mineral em ambos os solos, apesar de ser proporcionalmente maior no Organossolo. O P mineral, adicionado aos solos na incubação, provavelmente interagiu com a MOS, transformando-se em Po, extraível com NaOH 0,1. Essa solução básica é responsável pela solubilização dos ácidos fúlvicos e húmicos e pela concentração da fração humina (Swift, 1996). Com a solubilização desses compostos, pode ocorrer a liberação de P associado a essa fase sólida, sendo que os ácidos fúlvicos são mais lábeis e contém maiores concentrações de P do que os ácidos húmicos (Ivanoff et al., 1998; Wan et al., 2020). Por ser um fracionamento sequencial espera-se que o P ligado a MOS na forma ponte de cátion de baixa energia (ligação eletrostática) já tenha sido removido nas extrações prévias com RTA e NaHCO₃. Justamente por isso, a solubilização da matéria orgânica de baixo peso molecular, mais reativa e com maior ocorrência de grupos carboxílicos desprotonados de superfície, possibilitou a extração do P estrutural e do P ligado a MOS na forma de ponte de cátion de alta energia (complexo P organomineral). Como o nosso Organossolo possuiu maior teor de MOS que o Cambissolo (teor médio de 213 e 61 g kg⁻¹, respectivamente) e apresenta cátions polivalentes naturalmente presentes no solo, favoreceu a ligação de P com a MOS na forma de pontes de cátion de alta energia (complexo organomineral). Na China, a MOS influenciou o teor de Po NaOH em quatro áreas úmidas, comprovada pelas correlações altamente significativas (r=0,96) com os teores de C orgânico dos solos (0,1 a 102,4 g kg⁻¹) (Wang et al., 2008). Isso é consistente com os nossos resultados e reforça o papel da MOS na retenção de altas doses de P a longo prazo (Tiemeyer et al., 2005).

O NaOH 0,1 extrai o Pi com os ânions OH⁻ da solução extratora, capazes de dissolver uma parte do P ligado ao ferro e alumínio, por meio da hidrólise (Fixen e Groven, 1990). O Pi NaOH 0,1 do nosso Organossolo apresentou menos de 1% em relação Pt na condição original e 12% (valor médio) com adição

de P mineral (0 e 120 dias). De acordo com Olila et al. (1995) e Reddy et al. (1995) o Pi NaOH 0,1 representou 43% do Pt nos solos hidromórficos diferente do nosso Organossolo, possivelmente pela diferença do teor de MOS. No Cambissolo, os valores de Pi NaOH 0,1 também foram baixos, apresentando 7% na condição original e 14% com a adição de P mineral (0 e 120 dias). Dessa forma, na extração com NaOH 0,1, o Po foi maior que o Pi, reforçando a forte interação do P com a MOS, principalmente no Organossolo.

O P residual pode constituir uma proporção significativa de Pt no fracionamento (Condrón e Newman, 2011). Caso do Cambissolo e do Organossolo que na condição original apresentaram P residual de 29% e 13% (média das profundidades), respectivamente. Nos solos minerais essa fração está associada aos materiais orgânicos altamente estáveis (P estrutural) e nos solos orgânicos, além do P estrutural, pode estar associada a MOS, por meio de pontes de cátions de alta energia que não foram extraídas pelo NaOH (Syers et al., 1973; Ivanoff et al., 1998). Entretanto, como a técnica do fracionamento foi desenvolvida para solos minerais, não identifica uma proporção significativa de Po que constitui o P residual (Reddy et al., 1998; Reddy et al., 2013). Possivelmente a alta resistência das formas orgânicas dificulta a extração pelos extratores sequenciais e, por conta disso, a fração recalcitrante do Po pode ser incluída na composição do P residual, sem condições de diferenciar a fração orgânica da inorgânica (Fisher e Reddy, 2010). Inclusive na área úmida de Yeyahu, na China, foi utilizado o fracionamento sequencial químico e técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^{31}P para mostrar que o Po é composto na sua maioria por frações altamente resistentes e moderadamente resistentes (em média 69% e 16% do Po total, respectivamente) (Li et al., 2013). O Po é formado pelos monoésteres, diésteres e fosfonatos, mas reconhece-se que existe P em estruturas orgânicas não identificadas (Po não identificado), responsáveis pelo maior reservatório de Po nos solos (Deiss et al., 2018; McLaren et al., 2020). A composição do Po de um Gleissolo revelou que 30% do P não identificado pertencia a MOS associada à fase mineral do solo (Reusser et al., 2023). Diante do exposto, sugere-se que a fração de Po do Cambissolo e do Organossolo na condição original, pode ser maior do que a extraída pelos extratores sequenciais do fracionamento, pois o Po não identificado, foi considerado P residual.

3.7 CONCLUSÃO

O Organossolo na condição original apresenta maior estabilidade de P no solo comparado ao Cambissolo e maior teor de Po, sendo a extração com NaOH 0,1 predominante.

A adição de P mineral, associada à incubação de 120 dias, demonstrou que o Organossolo armazena P estável ao longo do tempo, diminuindo a fração lábil e aumentando a fração moderadamente lábil. A adição de P mineral nos solos, aumentou o Pi, bem como o Po, com predominância da fração Po NaOH 0,1 (moderadamente lábil) em ambos os solos. No entanto, no Organossolo foi proporcionalmente maior comparado ao Cambissolo, evidenciando a forte interação de P com a MOS.

O Organossolo atua como dreno ao armazenar P em formas estáveis, tanto na condição original (sem adição de P) como com adição de P mineral. Constatada a função ambiental de filtro de P desempenhada pelo Organossolo, faz-se necessário a preservação permanente das áreas úmidas.

3.7 REFERÊNCIAS

BARROW, N.; SEN, A.; ROY, N.; DEBNATH, A. The soil phosphate fractionation fallacy. **Plant and Soil**, 459, 2021.

BRULAND, G. L.; RICHARDSON, C. J. An assessment of the phosphorus retention capacity of wetlands in the Painter Creek Watershed, Minnesota, USA. **Water, Air, & Soil Pollution**, 171 (1-4), 169-184, 2006.

CARPENTER, S. R., CARACO, N. F., CORRELL, D. L., HOWARTH, R. W., SHARPLEY, A. N.; SMITH, V. H. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. **Ecological Applications**, v 8, 559–568, 1998.

CELANTE, L. S.; FAVARETTO, N.; MELO, V.F.; BARTH, G.; CHEROBIM, V. F. Can Application of Dairy Liquid Manure over 10 Years into No-Tillage Affect Soil Phosphorus Lability? **Water Air Soil Pollut**, 234, 453, 2023.

CONDRON, L. M.; NEWMAN, S. Revisiting the fundamentals of phosphorus fractionation of sediments and soils. **Journal of Soils and Sediments**, 11(5), 830–840, 2011.

CONDRON, L. M.; GOH, K. M.; NEWMAN, R. H. Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed by P nuclear

magnetic resonance analysis. **Journal of Soil Science**, Oxford, v 36, p. 199-207, 1985.

CROSS, A. F.; SCHLESINGER, W. H. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. **Geoderma**, v. 64, n. 3–4, p. 197–214, 1995.

CUI, H.; OU, Y., WANG, L.; WU, H.; YAN, B.; LI, Y. Distribution and release of phosphorus fractions associated with soil aggregate structure in restored wetlands. **Chemosphere**, 223:319-329, 2019.

DAMIAN, J. M.; FIRMANO, R. F.; CHERUBIN, M. R.; PAVINATO, P. S.; SOARES, T. de M; PAUSTIAN, K.; CERRI, C. E. P. Changes in soil phosphorus pool induced by pastureland intensification and diversification in Brazil, Science of The Total Environment. **Science of The Total Environment**, 703, 135463, 2020.

DEISS, L.; DE MORAES, A.; MAIRE, V. Environmental drivers of soil phosphorus composition in natural ecosystems. **Biogeosciences**, 15, 4575–4592, 2018.

DI RIENZO J. A.; CASANOVES F.; BALZARINI M. G.; GONZALEZ L.; TABLADA M.; ROBLEDO C. W. **InfoStat (versión 2008)**. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 2008. <https://www.infostat.com.ar/index.php>

DUNNE, E. J.; SMITH, J.; PERKINS, D. B.; CLARK, M. W.; JAWITZ, J. W.; REDDY, K. R. Phosphorus storages in historically isolated wetland ecosystems and surrounding pasture uplands. **Ecological Engineering**, 31, 1, 16-28, 2007.

FISHER, M. M.; REDDY, K. R. Estimating the Stability of Organic Phosphorus in Wetland. **Soil Science Society American Journal**, 74: 1398-1405, 2010.

FISHER, M. M.; REDDY, K. R. Phosphorus flux from wetland soils affected by long-term nutrient loading. **Journal of Environmental Quality**, 30:261–271, 2001.

FIXEN, P. E.; GROVE, J. H. Testing Soils for Phosphorus. In: R. L. Westerman, R. L. (Ed.). **Soil Testing and Plant Analysis**, 3 ed, Madison, 1990, pp. 141-180.

GU, S.; GRUAU, G.; DUPAS, R.; PETITJEAN, P.; QINGMAN, L.; GILLES P. Respective roles of Fe-oxyhydroxide dissolution, pH changes and sediment inputs in dissolved phosphorus release from wetland soils under anoxic conditions. **Geoderma**, 338: 365-374, 2019.

GU, S.; GRUAU, G.; MALIQUE, F.; DUPAS, R.; PETITJEAN, P.; GASCUEL-ODOUX, C. Drying/rewetting cycles stimulate release of colloidal-bound phosphorus in riparian soils. **Geoderma**, 321. 32-41, 2018.

GU, S.; GRUAU, G.; DUPAS, R.; RUMPEL, C.; CRÈME, A.; FOVET, O.; GASCUEL-ODOUX, C.; JEANNEAU, L.; HUMBERT, G.; PETITJEAN, P.

Release of dissolved phosphorus from riparian wetlands: Evidence for complex interactions among hydroclimate variability, topography and soil properties. **Science of The Total Environment**, 598. 421-431, 2017

GUPPY, C. N., MENZIES, N. W., MOODY, P. W., BLAMEY, F. P. C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. **Australian Journal of Soil Research**, 43, 189-202, 2005.

GRUNWALD, S.; REDDY, K. R.; NEWMAN, S; DEBUSK, W. F. Spatial variability, distribution and uncertainty assessment of soil phosphorus in a south Florida wetland. **Environmetrics**, 15: 811-825, 2004.

HANSEN, N. C.; DANIEL, T. C.; SHARPLEY, A. N.; LEMUNYON, J. L. The fate and transport of phosphorus in agricultural systems. **J. Journal of Soil and Water Conservation**, 57, 408–417, 2002.

HEDLEY, M.J.; STEWART, J.W.B.; CHAUHAN, B.S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. **Soil Science Society American Journal**, 46:970-976, 1982.

IVANOFF, D. B.; REDDY, K. R.; ROBINSON, S. Chemical fractionation of organic phosphorus in selected Histosols. **Soil Science**, 163:36-45, 1998.

LI, M.; ZHANG, J.; WANG, G.; YANG, H.; WHELAN M. J.; WHITE, S. M. Organic phosphorus fractionation in wetland soil profiles by chemical extraction and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Applied Geochemistry**, 33, 213-221, 2013.

LINQUIST, B. A.; RUARK, M. D.; HILL, J. E. Soil order and management practices control soil phosphorus fractions in managed wetland ecosystems. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, 90, 51–62, 2011.

LUO, L.; HAOYANG Y.; ZHANG, D.; GU, J-D.; OUPING D. The dynamics of phosphorus fractions and the factors driving phosphorus cycle in Zoige Plateau peatland soil. **Chemosphere**, 278, 130501, 2021.

MCLAREN, T. I.; SMERNIK, R. J.; MCLAUGHLIN, M. J.; DOOLETTE, A. L.; RICHARDSON, A. E.; FROSSARD, E. **Chapter Two - The chemical nature of soil organic phosphorus: A critical review and global compilation of quantitative data**. In: Sparks, D. L. (Ed.), *Advances in Agronomy*, Academic Press, 160, pp. 51-124, 2020.

MCLATCHEY, G.P., REDDY, K.R. Regulation of organic matter decomposition and nutrient release in a wetland soil. **Journal of Environmental Quality**, 27, 1268–1274, 1998.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, Oxford, v 27, p. 31-36, 1962.

OLILA, O. G.; REDDY, K. R.; HARRIS, W. G. Forms and distribution of inorganic phosphorus in sediments of two shallow eutrophic lakes in Florida. **Hydrobiologia**, 302:147–161, 1995.

OTABBONG, E.; FRISTEDT, A.; OTABBONG, I. R. Phosphorus status, disposition and seasonal dynamics in the Swedish Kristianstad Riparian Histosol Wetlands. **Acta Agriculturae Scandinavica Section B – Soil and Plant Science**, 59:2, 179-188, 2009.

PARENT, L. E.; SASSEVILLE, L.; NDAYEGAMIYE, A.; KARAM, A. The P status of cultivated organic soils in Quebec. **Proceedings International Peat Congress**, 400-410, 1992.

PAVINATO, P. S.; ROCHA, G. C.; CHERUBIN, M. R.; HARRIS, I.; JONES, D. L.; WITHERS, P. J. A. Map of total phosphorus content in native soils of Brazil. **Scientia Agricola**, 78(6), 1-5, 2021.

PRÜTER, J.; SCHUMANN, R.; KLYSUBUN, W.; LEINWEBER, P. Characterization of Phosphate Compounds along a Catena from Arable and Wetland Soil to Sediments in a Baltic Sea lagoon. **Soil Systems**, 7, 15, 2023.

QU, F.; MENG, L.; XIA, J.; HUANG, H.; ZHAN, C.; LI, Y. Soil phosphorus fractions and distributions in estuarine wetlands with different climax vegetation covers in the Yellow River Delta. **Ecological Indicators**, 125, 107497, 2021.

QUALLS, R.; RICHARDSON, C. Forms of soil phosphorus along a nutrient enrichment gradient in the Northern Everglades. **Soil Science**, 160 (3), 1995.

REDDY, K. R.; CHUA, T.; RICHARDSON, C.J. **Organic Phosphorus Mineralization in Wetland Soils**. In: DeLaune, R. D.; Reddy, K. R.; Richardson, C. J.; Megonigal, J. P (Eds.). *Methods in Biogeochemistry of Wetlands*, 2013.

REDDY, K. R.; DELAUNE R. D. **Biogeochemistry of wetlands: science and applications**. CRC, Boca Raton, FL, 2008.

REDDY, K. R.; KADLEC, R. H.; FLAIG, E.; GALE, P. M. Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 29 (1), 83– 146, 1999.

REDDY, K.R.; WANG, Y.; DEBUSK, W.F.; FISHER, M. M.; NEWMAN, S. Forms of soil phosphorus in selected hydrological units of the Florida Everglades. **Soil Science Society American Journal**, 62, 1134–1147, 1998.

REDDY, K. R.; DIAZ, O. A.; SCINTO, L. J.; AGAMI, M. Phosphorus dynamics in selected wetlands and streams of the Lake Okeechobee Basin. **Ecological Engineering**, 5(2-3), 183-207, 1995.

REUSSER, J. E.; PICCOLO, A.; VINCI, G.; SAVARESE, C.; CANGEMI, S.; COZZOLINO, V.; VEREL, R.; FROSSARD, E.; MCLAREN, T. I. Phosphorus

species in sequentially extracted soil organic matter fractions. **Geoderma**, 429, 116227, 2023.

RICHARDSON, C. J.; MARSHALL, P. E. Processes controlling movement, storage, and export of phosphorus in a fen peatland. **Ecological Monographs**, 56, 279–302, 1986.

SÁNCHEZ-CARRILLO, S.; ANGELER, D. G.; ÁLVAREZ-COBELAS, M.; SÁNCHEZ-ANDRÉS, R. **Freshwater Wetland Eutrophication**. In: Ansari, A. A.; Gill, S. S.; Lanza, G. R.; Rast, W. (Org.) Eutrophication: Causes, Consequences and Control. Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2011.

SCHLICHTING, A.; LEINWEBER, P.; MEISSNER, R.; ALTERMANN, M. Sequentially extracted phosphorus fractions in peat-derived soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 165: 290-298, 2002.

SHAO, W.; ZHU, J.; TENG, Z.; ZHANG, K.; LIU, S.; LI, M. Distribution of inorganic phosphorus and its response to the physicochemical characteristics of soil in Yeyahu Wetland, China. **Process Safety and Environmental Protection**, 125, 1-8, 2019.

SHARPLEY, A.; WANG, X. Managing agricultural phosphorus for water quality: Lessons from the USA and China. **Journal of Environmental Sciences**, 16:1770-1782, 2014.

SHARPLEY, A.; MCDOWELL, R.; KLEINMAN, P. Phosphorus Loss from Land to Water: Integrating Agricultural and Environmental Management. **Plant and Soil**, 237: 287-307, 2001.

SHENKER, M.; SEITELBACH, S.; BRAND, S.; HAIM, A.; LITAOR, M. I. Redox reactions and phosphorus release in re-flooded soils of an altered wetland. **European Journal of Soil Science**, 56: 515-525, 2005.

STEINMULLER, H. E.; LISA G. CHAMBERS, L. G. Characterization of coastal wetland soil organic matter: Implications for wetland submergence. **Science of The Total Environment**, 677: 648-659, 2019.

SWIFT, R. Organic matter characterization. In: BIGHAM, J. M. (Eds.). **Methods of soil analysis**. Part 3 Chemical methods. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1996. p.1011-1069.

SYERS, J. K.; HARRIS, R. F.; ARMSTRONG, D. E. Phosphate Chemistry in Lake Sediments. **Journal of Environment Quality**, 2(1), 1, 1973.

TIEMEYER, B.; LENNARTZ, B.; SCHLICHTING, A.; VEGELIN, K. Risk assessment of the phosphorus export from a re-wetted peatland. **Physics and Chemistry of the Earth**, 30 (8–10), 550-560, 2005.

USEPA 3051A. Method 3051A: **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**, 2007. Disponível em:

<<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3051a.pdf>>.

Acesso em: 23 de jan de 2023.

USEPA 3015A. Method 3015A (SW-846): **Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts**, Revision 1. Washington, DC, 2007.

Disponível

em:

<<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso

em: 23 de jan de 2023.

WANG, G.-P.; ZHAI, Z.-L.; LIU, J.-S.; WANG, J.-D. Forms and profile distribution of soil phosphorus in four wetlands across gradients of sand desertification in Northeast China, **Geoderma**, 145, 1-2, 50–59, 2008.

WANG, G.-P.; LIU, J.-S.; WANG, J.-D.; YU, J.-BAO. Phosphorus forms and their variations in depressional and riparian freshwater wetlands (Sanjiang Plain, Northeast China). **Geoderma**, 132 (1–2), 59–74, 2006.

WAN J.; YUAN X.; HAN L.; YE H.; YANG X. Characteristics and Distribution of Organic Phosphorus Fractions in the Surface Sediments of the Inflow Rivers around Hongze Lake, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 19;17(2):648, 2020.

WENG, L.; VAN RIEMSDIJK, W. H.; HIEMSTRA, T. Factors Controlling Phosphate Interaction with Iron Oxides. **Journal of Environmental Quality**, 41: 628-635, 2012.

XU, G.; SHAO, H.-B.; SUN, J.-N.; CHANG, S. X. Phosphorus fractions and profile distribution in newly formed wetland soils along a salinity gradient in the Yellow River Delta in China. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 175: 721-728, 2012.

YANG, X.; POST, W. M. Phosphorus transformations as a function of pedogenesis: A synthesis of soil phosphorus data using Hedley fractionation method. **Biogeosciences**, 8, 2907–2916, 2011.

YU, J.; QU, F.; WU, H.; MENG, L.; DU, S.; XIE, B. Soil phosphorus forms and profile distributions in the tidal river network region in the Yellow River Delta estuary. **Scientific World Journal**, 1-11, 2014.

ZHANG, W.-L.; ZENG, C.-S.; TONG, C.; ZHAI, S.-J.; LIN, X.; GAO, D.-Z. Spatial distribution of phosphorus speciation in marsh sediments along a hydrologic gradient in a subtropical estuarine wetland, China. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 154, 30-38, 2015.

ZHANG, W.; JIN, X.; DING, Y.; ZHU, X.; RONG, N.; LI, J.; SHAN, B. Composition of phosphorus in wetland soils determined by SMT and solution ³¹P-NMR analyses. **Environmental Science and Pollution Research International**, 23(9):9046-53, 2016.

4. CONCLUSÃO GERAL

A CMAP média do Cambissolo e Organossolo foi respectivamente 2464 e 3281 mg kg⁻¹, sendo 33% maior no solo hidromórfico. O GSP pela CMAP e pelo Fe+Al extraído com Mehlich-1 foi adequado para estimar o risco de perda de P no Cambissolo e no Organossolo. O LCAP médio do Cambissolo foi de 24% de GSP ou 582 mg kg⁻¹ de P Mehlich-1 e do Organossolo foi de 19% GSP ou 609 mg kg⁻¹ de P Mehlich-1. A CAP do Organossolo foi menos restritiva que o LCAP do Organossolo, pois a partir de 887 mg kg⁻¹ P Mehlich-1, o solo torna-se fonte de P ao invés de atuar como dreno.

A fração moderadamente lábil e de baixa labilidade foram predominantes no Organossolo indicando a maior estabilidade de P, comparado ao Cambissolo. Com a adição de P mineral (100% da CMAP) e o aumento do tempo de incubação (120 dias), a fração lábil diminuiu e a fração moderadamente lábil aumentou no Organossolo, indicando a capacidade desse solo de armazenar P em formas estáveis ao longo do tempo. O P mineral adicionado ao solo (100% da CMAP) resultou no aumento do Pi e também do Po, demonstrando a forte interação com a MOS. Na condição natural, o Po do Organossolo foi maior comparado ao Cambissolo (80 vs. 60%). A forma predominante do Po foi NaOH 0,1 para ambos os solos e condições (original e incubada com P mineral 100% da CMAP), mas foi proporcionalmente maior no Organossolo comparado ao Cambissolo.

O Organossolo apresenta elevada capacidade de tamponamento de P, atuando como dreno ao armazenar P em formas estáveis. No entanto, apesar das áreas úmidas desempenharem a função ambiental de filtro de P, os solos hidromórficos não são fontes infindáveis de P e, justamente por isso, os princípios do desenvolvimento sustentável devem ser adotados nas práticas agrícolas.

5. REFERÊNCIAS

- ABBOUD, F. Y.; FAVARETTO, N.; MOTTA, A. C. V.; BARTH, G.; GOULARTE, G. D. Phosphorus mobility and degree of saturation in oxisol under no-tillage after long-term dairy liquid manure application. **Soil & Tillage Research**, v. 177, p. 45-53, 2018.
- AKPAN, U. S.; NKANGA, N. A. Phosphate Sorption Capacity, Bonding Energy and Buffering Mechanisms of Wetland Soils in Akwa Ibom State, Nigeria. **Greener Journal of Agricultural Sciences**, 7:065-073, 2017.
- ALBUQUERQUE C. G.; GAVELAKI F.; MELO V. F.; MOTTA A. C. V.; ZARBIN, A. J. G.; FERREIRA C. M. Model of inner-sphere adsorption of oxyanions in goethite – why is phosphate adsorption more significant than that of sulfate? **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 46:e0210146, 2022.
- ALVA, A.K.; LARSEN, S. & BILLE, S.W. The influence of rhizosphere in rice crop on resin-extractable phosphate in flooded soils at various levels of phosphate applications. **Plant Soil**, 56:17-25, 1980.
- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; MORAES GONÇALVES, J. L.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, 22, 711–728, 2013.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. Boletim Informativo. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 25:27-32, 2000.
- ALVAREZ V. V. H., FONSECA D. M. Definição de doses de fósforo para determinação de capacidade máxima de adsorção de fosfatos e para ensaios de casa de vegetação. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Campinas, 14:49-55, 1990.
- BAJWA, M. I. Soil Clay Mineralogies in Relation to Fertility Management: Effect of Clay Mineral Types on Ammonium Fixation under Conditions of Wetland Rice Culture. **Agronomy Journal**, 74: 143-144, 1982.
- BARBIER, E. B.; ACREMAN, M.; KNOWLER, D. **Valoración económica de los humedales. Guía para decisores y planificadores**. Oficina de la Convención de Ramsar, 1997.
- BARBOSA, J.; POGGERE, G.; MANCINI, M.; SILVA, S. H. G.; MOTTA, A. C. V.; MARQUES, J.; SÁ E MELO, J. J. G.; CURI, N. National-scale spatial variations of soil phosphorus retention capacity in Brazil. **Physics and Chemistry of the Earth Parts**, v. 128, p. 103271, 2022.
- BARROW, N.; SEN, A.; ROY, N.; DEBNATH, A. The soil phosphate fractionation fallacy. **Plant and Soil**, 459, 2021.

BEDROCK, C. N.; CHESHIRE M. V.; SHAND, C. A. The involvement of iron and aluminum in the bonding of phosphorus to soil humic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 28:11-12, 961-971, 1997.

BLOOM, P. R. Phosphorus Adsorption by an Aluminum-Peat Complex. **Soil Science Society of America Journal**, 45: 267-272, 1981.

BORTOLON, L.; ERNANI, P. R.; BORTOLON, E. S. O.; GIANELLO, C.; ALMEIDA, R.G.O.; WELTER, S.; ROGERI, D. A. Degree of phosphorus saturation threshold in soils from Southern Brazil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [s. l.], v. 51, n.9, p. 1088-1098, 2016.

BREEUWSMA, A.; SILVA, S. Phosphorus fertilization and environmental effects in The Netherlands and the Po Region (Italy). In: **Report 57**, Agricultural Research Department, The Winand Staring Centre for Integrated Land, Soil, and Water Research, 1992.

BRULAND, G. L.; RICHARDSON, C. J. An assessment of the phosphorus retention capacity of wetlands in the Painter Creek Watershed, Minnesota, USA. **Water, Air, & Soil Pollution**, 171 (1-4), 169-184, 2006.

CARPENTER, S. R., CARACO, N. F., CORRELL, D. L., HOWARTH, R. W., SHARPLEY, A. N.; SMITH, V. H. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. **Ecological Applications**, v 8, 559–568, 1998.

CELANTE, L. S.; FAVARETTO, N.; MELO, V.F.; BARTH, G.; CHEROBIM, V. F. Can Application of Dairy Liquid Manure over 10 Years into No-Tillage Affect Soil Phosphorus Lability? **Water Air Soil Pollut**, 234, 453, 2023.

CONDON, L. M.; NEWMAN, S. Revisiting the fundamentals of phosphorus fractionation of sediments and soils. **Journal of Soils and Sediments**, 11(5), 830–840, 2011.

CONDON, L. M.; GOH, K. M.; NEWMAN, R. H. Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed by P nuclear magnetic resonance analysis. **Journal of Soil Science**, Oxford, v 36, p. 199-207, 1985.

CORRELL, D. L. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. **Journal of Environmental Quality**, 27, 261-266, 1998.

CROSS, A. F.; SCHLESINGER, W. H. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. **Geoderma**, v. 64, n. 3–4, p. 197–214, 1995.

CUI, H.; OU, Y., WANG, L.; WU, H.; YAN, B.; LI, Y. Distribution and release of phosphorus fractions associated with soil aggregate structure in restored wetlands. **Chemosphere**, 223:319-329, 2019.

DAMIAN, J. M.; FIRMANO, R. F.; CHERUBIN, M. R.; PAVINATO, P. S.; SOARES, T. de M; PAUSTIAN, K.; CERRI, C. E. P. Changes in soil phosphorus pool induced by pastureland intensification and diversification in Brazil, *Science of The Total Environment*, 703, 135463, 2020.

DEISS, L.; DE MORAES, A.; MAIRE, V. Environmental drivers of soil phosphorus composition in natural ecosystems. *Biogeosciences*, 15, 4575–4592, 2018.

DI RIENZO J.A., CASANOVES F., BALZARINI M.G., GONZALEZ L., TABLADA M., ROBLEDO C.W. **InfoStat (versión 2008)**. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 2008. <https://www.infostat.com.ar/index.php>

DUNNE, E. J.; REDDY, R.; CLARK, M. W. Biogeochemical indices of phosphorus retention and release by wetland soils and adjacent stream sediments. *Wetlands*, 26(4):1026–1041, 2006.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p.

FERREIRA, D. F. SISVAR: A Computer Analysis system to fixed effects split plot type designs. *Revista Brasileira de Biometria*, v. 37, n. 4, p. 529, 2019.

FINK, J.; INDA, A.; TIECHER, T.; BARRÓN, V. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. *Ciência e Agrotecnologia*, 40. 369-379, 2016.

FISHER, M. M.; REDDY, K. R. Estimating the Stability of Organic Phosphorus in Wetland. *Soil Science Society American Journal*, 74: 1398-1405, 2010.

FISHER, M. M.; REDDY, K. R. Phosphorus flux from wetland soils affected by long-term nutrient loading. *Journal of Environmental Quality*, 30:261–271, 2001.

GATIBONI, L. C.; NICOLOSO, R. S.; MUMBACH, G. L.; SOUZA, A. A.; DALL'ORSOLETTA, D. J.; SCHMITT, D. E.; SMYTH, T. J. Establishing environmental soil phosphorus thresholds to decrease the risk of losses to water in soils from Rio Grande do Sul, Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 44, p. 1–14, 2020.

GATIBONI, L. C.; SMYTH, T. J.; SCHMITT, D. E.; CASSOL, P. C.; OLIVEIRA, C. M. B. Soil phosphorus thresholds in evaluating risk of environmental transfer to surface waters in Santa Catarina, Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 39, n. 4, p. 1225–1234, 2015.

GERKE, J. Humic (organic matter)-Al (Fe)-phosphate complexes: an underestimated phosphate form in soils and source of plant-available phosphate. *Soil Science*, 175 (9), 417–425, 2010.

GU, S.; GRUAU, G.; DUPAS, R.; PETITJEAN, P.; QINGMAN, L.; GILLES P. Respective roles of Fe-oxyhydroxide dissolution, pH changes and sediment

inputs in dissolved phosphorus release from wetland soils under anoxic conditions. **Geoderma**, 338: 365-374, 2019.

GU, S.; GRUAU, G.; MALIQUE, F.; DUPAS, R.; PETITJEAN, P.; GASCUEL-ODOUX, C. Drying/rewetting cycles stimulate release of colloidal-bound phosphorus in riparian soils. **Geoderma**, 321. 32-41, 2018.

GU, S.; GRUAU, G.; DUPAS, R.; RUMPEL, C.; CRÈME, A.; FOVET, O.; GASCUEL-ODOUX, C.; JEANNEAU, L.; HUMBERT, G.; PETITJEAN, P. Release of dissolved phosphorus from riparian wetlands: Evidence for complex interactions among hydroclimate variability, topography and soil properties. **Science of The Total Environment**, 598. 421-431, 2017

GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; RENÓ, N. B.; MACHADO, R. A. F. Adsorção de fósforo em solos de várzea do estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 27-34, 2000.

GUPPY, C. N., MENZIES, N. W., MOODY, P. W., BLAMEY, F. P. C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. **Australian Journal of Soil Research**, 43, 189-202, 2005.

GRUNWALD, S.; REDDY, K. R.; NEWMAN, S; DEBUSK, W. F. Spatial variability, distribution and uncertainty assessment of soil phosphorus in a south Florida wetland. **Environmetrics**, 15: 811-825, 2004.

HANSEN, N. C.; DANIEL, T. C.; SHARPLEY, A. N.; LEMUNYON, J. L. The fate and transport of phosphorus in agricultural systems. **J. Journal of Soil and Water Conservation**, 57, 408–417, 2002.

HARGROVE, W.L.; THOMAS, G. W. Conditional formation constants for aluminumorganic matter complexes. **Canadian Journal Soil Science**, 62:571-575,1982.

HEDLEY, M.J.; STEWART, J.W.B.; CHAUHAN, B.S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. **Soil Science Society American Journal**, 46:970-976, 1982.

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

HUE, N. V.; CRADDOCK, C. R.; ADAMS, F. Effect of organic acids on aluminium toxicity in subsoils. **Soil Science Society of America Journal**, 50, 28 – 34, 1986.

IVANOFF, D. B.; REDDY, K. R.; ROBINSON, S. Chemical fractionation of organic phosphorus in selected Histosols. **Soil Science**, 163:36-45, 1998.

IYAMUREMYE, F. & DICK, R.P. Organic amendments and phosphorus sorption by soils. **Advances in Agronomy**, 56:139-185, 1996.

JANARDHANAN, L.; DAROUB, S. Phosphorus sorption in organic soils in South Florida. **Soil Science Society of America Journal**, 74, 2010.

JUO, A.S.R.; FOX, R. L. Phosphate sorption capacity of some benchmark soils in West Africa. **Soil Science**, 124:370-376, 1977.

KAY, P., EDWARDS, A. C., FOULGER, M. A review of the efficacy of contemporary agricultural stewardship measures for ameliorating water pollution problems of key concern to the UK water industry. **Agricultural Systems**, 99, 67–75, 2009.

LARSEN, J. E.; WARREN, G. F.; LANGSTON, R. Effect of iron, aluminum and humic acid on phosphorus fixation by organic soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, 23:438–440, 1959.

LAWTON L. A.; CODD G. A. Cyanobaeterial (blue-green algal) toxins and their significance in UK and European waters. **Water and Environmental Journal**, v 5, p. 460-465, 1991.

LI, M.; ZHANG, J.; WANG, G.; YANG, H.; WHELAN M. J.; WHITE, S. M. Organic phosphorus fractionation in wetland soil profiles by chemical extraction and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Applied Geochemistry**, 33, 213-221, 2013.

LINQUIST, B. A.; RUARK, M. D.; HILL, J. E. Soil order and management practices control soil phosphorus fractions in managed wetland ecosystems. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, 90, 51–62, 2011.

LITAOR, M.; REICHMANN, O.; BELZER, M.; AUERSWALD, K.; NISHRI, A.; SHENKER, M. Spatial Analysis of Phosphorus Sorption Capacity in a Semiarid Altered Wetland. **Journal of Environmental Quality**, 32. 335-43, 2003.

LUO, L.; HAOYANG Y.; ZHANG, D.; GU, J-D.; OUPING D. The dynamics of phosphorus fractions and the factors driving phosphorus cycle in Zoige Plateau peatland soil. **Chemosphere**, 278, 130501, 2021.

MAACK, R. **Geografia Física do estado do Paraná**. 4 ed. Curitiba: Imprensa Oficial, 2012. 526 p.

MCDOWELL, R. W.; SHARPLEY, A. N.; WITHERS, P. Indicator to Predict the Movement of Phosphorus from Soil to Subsurface Flow. **Environmental Science & Technology**, 36:1505-1509, 2002.

MCDOWELL, R. W.; SHARPLEY, A. N.; BROOKES, P. C.; POULTON, P. R. Relationship between soil test phosphorus and phosphorus release to solution. **Soil Science**, 166, 137-149, 2001.

MCKEAGUE, J. A. **Manual on Soil Sampling and Methods of Analysis**. 2nd Edition, Canadian Society of Soil Science, Ottawa, p. 212, 1978.

MCLAREN, T. I.; SMERNIK, R. J.; MCLAUGHLIN, M. J.; DOOLETTE, A. L.; RICHARDSON, A. E.; FROSSARD, E. **Chapter Two - The chemical nature of soil organic phosphorus: A critical review and global compilation of quantitative data**. In: Sparks, D. L. (Ed.), *Advances in Agronomy*, Academic Press, 160, pp. 51-124, 2020.

MCLATCHEY, G.P., REDDY, K.R. Regulation of organic matter decomposition and nutrient release in a wetland soil. **Journal of Environmental Quality**, 27, 1268–1274, 1998.

MEHRA, O. P. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, 7, 317-327, 1960.

MESQUITA FILHO, M. V.; TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the Cerrado region (Brazil). **Geoderma**, v.58, p.107-123, 1993.

MITSCH, W, J.; GOSSELINK, J, G. **Wetlands**. 2 ed. New York, 1993.722 p.

MUKHERJEE, A.; NAIR, V.; CLARK, M.; REDDY, K. Development of Indices to Predict Phosphorus Release from Wetland Soils. **Journal of environmental quality**, 38. 878-86, 2009.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, Oxford, v 27, p. 31-36, 1962.

MNG'ONG'O, M., MUNISHI, L., BLAKE, W., NDAKIDEMI, P., COMBER, S., & HUTCHINSON, T. Characterization of soil phosphate status, sorption and saturation in paddy wetlands in usangu basin-Tanzania. **Chemosphere**, 278, 130466, 2021.

NAIR, V.; CLARK, M.; REDDY, K. Evaluation of Legacy Phosphorus Storage and Release from Wetland Soils. **Journal of Environmental Quality**, 44(6):1956-64, 2015.

NAIR, V. Soil phosphorus saturation ratio for risk assessment in land use systems. **Frontiers in Environmental Science: Agroecology and Land Use Systems**, 2014.

NAIR, V. D.; REDDY, K. R. **Phosphorus sorption and desorption in wetland soils**. In: DELAUNE, R.; REDDY, K. R.; RICHARDSON, C. J.; MEGONIGAL, P. *Methods in Biogeochemistry of Wetlands*. Madison, WI: Soil Science Society of America Publication, 667–678, 2013.

NAIR, V. D.; HARRIS, E. G. A capacity factor as an alternative to soil test phosphorus in phosphorus risk assessment. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, 47:491–497, 2004.

NAIR, V. D.; PORTIER, K. M.; GRAETZ, D. A.; WALKER, M. L. An Environmental Threshold for Degree of Phosphorus Saturation in Sandy Soils. **Journal of Environmental Quality**, 33:107-113, 2004.

NOVAK, J. M.; WATTS, D. W. Phosphorus sorption by sediments in a southeastern Coastal Plain in-stream wetland. **Journal of Environmental Quality**, 35:1975–1982, 2006.

OHNO, T.; HOSKINS, B.; ERICH, M. Soil organic matter effects on plant available and water-soluble phosphorus. **Biology and Fertility of Soils**, 43: 683-690, 2007.

OLILA, O. G.; REDDY, K. R.; HARRIS, W. G. Forms and distribution of inorganic phosphorus in sediments of two shallow eutrophic lakes in Florida. **Hydrobiologia**, 302:147–161, 1995.

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

OTABBONG, E.; FRISTEDT, A.; OTABBONG, I, R. Phosphorus status, disposition and seasonal dynamics in the Swedish Kristianstad Riparian Histosol Wetlands. **Acta Agriculturae Scandinavica Section B – Soil and Plant Science**, 59:2, 179-188, 2009.

PARANÁ. Resolução Conjunta IBAMA/SEMA/IAP N° 005, de 28 de março de 2008. **Casa Civil Governadoria do Poder Executivo do Estado do Paraná**. Curitiba, PR, 2008.

PARENT, L. E.; SASSEVILLE, L.; NDAYEGAMIYE, A.; KARAM, A. The P status of cultivated organic soils in Quebec. **Proceedings International Peat Congress**, 400-410, 1992.

PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, 30: 1-5, 1978.

PAUTLER, M. C.; SIMS, J. T. Relationships Between Soil Test Phosphorus, Soluble Phosphorus, and Phosphorus Saturation in Delaware Soils. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 64, n. 2, p. 765, 2000.

PAVAN, M. A.; BLOCH, M. DE F.; ZEMPULSKI, H. DA C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. Londrina. IAPAR, circular n.76, p.38, 1992.

PAVINATO, P. S.; ROCHA, G. C.; CHERUBIN, M. R.; HARRIS, I.; JONES, D. L.; WITHERS, P. J. A. Map of total phosphorus content in native soils of Brazil. **Scientia Agricola**, 78(6), 1-5, 2021.

PENN C. J.; MULLINS G. L.; ZELAZNY L. W. Mineralogy in relation to phosphorus sorption and dissolved phosphorus losses in runoff. **Soil Science Society of America Journal**, 69:1532–1540, 2005.

PRÜTER, J.; SCHUMANN, R.; KLYSUBUN, W.; LEINWEBER, P. Characterization of Phosphate Compounds along a Catena from Arable and Wetland Soil to Sediments in a Baltic Sea lagoon. **Soil Systems**, 7, 15, 2023.

QU, F.; MENG, L.; XIA, J.; HUANG, H.; ZHAN, C.; LI, Y. Soil phosphorus fractions and distributions in estuarine wetlands with different climax vegetation covers in the Yellow River Delta. **Ecological Indicators**, 125, 107497, 2021.

QUALLS, R.; RICHARDSON, C. Forms of soil phosphorus along a nutrient enrichment gradient in the Northern Everglades. **Soil Science**, 160 (3), 1995.

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

RANNO, S. K.; SILVA, L. S.; GATIBONI, L. C.; RHODEN, A.C. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 1, p. 21-28, 2007.

REDDY, K. R.; CHUA, T.; RICHARDSON, C.J. **Organic Phosphorus Mineralization in Wetland Soils**. In: DeLaune, R. D.; Reddy, K. R.; Richardson, C. J.; Megonigal, J. P (Eds.). *Methods in Biogeochemistry of Wetlands*, 2013.

REDDY, K. R.; DELAUNE R. D. **Biogeochemistry of wetlands: science and applications**. CRC, Boca Raton, FL, 2008.

REDDY, K. R.; KADLEC, R. H.; FLAIG, E.; GALE, P.M. Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 29:83–146, 1999.

REDDY, K.R.; WANG, Y.; DEBUSK, W.F.; FISHER, M. M.; NEWMAN, S. Forms of soil phosphorus in selected hydrological units of the Florida Everglades. **Soil Soil Science Society American Journal**, 62, 1134–1147, 1998.

REDDY, K. R.; FLAIG, E.; GRAETZ, D. A. Phosphorus storage capacity of uplands, wetlands and streams of the Lake Okeechobee Watershed, Florida. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 59, n. 3, p. 203-216, 1996.

REDDY, K. R.; DIAZ, O. A.; SCINTO, L. J.; AGAMI, M. Phosphorus dynamics in selected wetlands and streams of the Lake Okeechobee Basin. **Ecological Engineering**, 5(2-3), 183-207, 1995.

REUSSER, J. E.; PICCOLO, A.; VINCI, G.; SAVARESE, C.; CANGEMI, S.; COZZOLINO, V.; VEREL, R.; FROSSARD, E.; MCLAREN, T. I. Phosphorus species in sequentially extracted soil organic matter fractions. **Geoderma**, 429, 116227, 2023.

RICHARDSON, C. J. Ecological functions and human values in wetlands: a framework for assessing impact. **Wetlands**, 14:1-9, 1994.

RICHARDSON, C. J., MARSHALL, P. E. Processes controlling movement, storage, and export of phosphorus in a fen peatland. **Ecological Monographs**, 56, 279–302, 1986.

RICHARDSON, C. J. Mechanisms controlling phosphorus retention capacity in freshwater wetlands. **Science**, 228:1424—1427, 1985.

RODERJAN, C. V.; GALVÃO, F.; KUNIYOSHI, Y. S.; HATSCHBACH, G. G. As unidades fitogeográficas do estado do Paraná, Brasil. **Ciência e Ambiente**. Santa Maria, n.24. 2002 p.75-92.

SÁNCHEZ-CARRILLO, S.; ANGELER, D. G.; ÁLVAREZ-COBELAS, M.; SÁNCHEZ-ANDRÉS, R. **Freshwater Wetland Eutrophication**. In: Ansari, A. A.; Gill, S. S.; Lanza, G. R.; Rast, W. (Org.) Eutrophication: Causes, Consequences and Control. Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2011.

SANYAL, S. K.; DE DATTA, S. K. Chemistry of Phosphorus Transformations in Soil. **Advances in Soil Science**, v. 16, p. 1–120, 1991.

SCHLICHTING, A.; LEINWEBER, P.; MEISSNER, R.; ALTERMANN, M. Sequentially extracted phosphorus fractions in peat-derived soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 165: 290-298, 2002.

SEKHON, B.S., BHUMBLA, D.K., SENCINDIVER, J.; MCDONALD, L. M. Using soil survey data for series-level environmental phosphorus risk assessment. **Environmental Earth Sciences**, 72:2345–2356, 2014.

SHAO, W.; ZHU, J.; TENG, Z.; ZHANG, K.; LIU, S.; LI, M. Distribution of inorganic phosphorus and its response to the physicochemical characteristics of soil in Yeyahu Wetland, China. **Process Safety and Environmental Protection**, 125, 1-8, 2019.

SHARPLEY, A.; WANG, X. Managing agricultural phosphorus for water quality: Lessons from the USA and China. **Journal of Environmental Sciences**, 16:1770-1782, 2014.

SHARPLEY, A.; MCDOWELL, R.; KLEINMAN, P. Phosphorus Loss from Land to Water: Integrating Agricultural and Environmental Management. **Plant and Soil**, 237: 287-307, 2001.

SHARPLEY, A. Dependence of runoff phosphorus on extractable soil phosphorus. **Journal of Environmental Quality**, 24: 920-926, 1995.

SHENKER, M.; SEITELBACH, S.; BRAND, S.; HAIM, A.; LITAOR, M. I. Redox reactions and phosphorus release in re-flooded soils of an altered wetland. **European Journal of Soil Science**, 56: 515-525, 2005.

SIMONETE, M. A.; ERNANI, P. R.; TEIXEIRA-GANDRA, C. F. A.; MORO, L. Phosphorus adsorption in lowlands of Santa Catarina cultivated with rice and its relation with soil properties. **Revista Ciência Agronômica**, v. 49, p. 566-573, 2018.

SIMS, J. T. Environmental Soil Testing for Phosphorus. **Journal of Production Agriculture**, 6: 501-507, 1993.

SMITH, V. H.; TILMAN, G. D.; NEKOLA, J. C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. **Environmental Pollution**, 100:179-196, 1999.

SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. 2nd Edition, New York: Oxford. University Press, 2008.

STEINMULLER, H. E.; LISA G. CHAMBERS, L. G. Characterization of coastal wetland soil organic matter: Implications for wetland submergence. **Science of The Total Environment**, 677: 648-659, 2019.

STEVENSON, F.J. **Cycles of Soil: C, N, P, S, Micronutrients**. John Wiley and Sons, New York, NY, USA, 1986.

SWIFT, R. Organic matter characterization. In: BIGHAM, J. M. (Eds.). **Methods of soil analysis**. Part 3 Chemical methods. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1996. p.1011-1069.

USEPA 3051A. Method 3051A: **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**, 2007. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3051a.pdf>>. Acesso em: 23 de jan de 2023.

USEPA 3015A. Method 3015A (SW-846): **Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts**, Revision 1. Washington, DC, 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 23 de jan de 2023.

VAN DER ZEE, S. E. A. T. M.; FOKKINK, L. G. J.; VAN RIEMSDIJK, W. H. A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 51, n. 3, p. 599-604, 1987.

VEPRASKAS, M.J.; CALDWELL, P.V. Interpreting morphological features in wetland soils with a hydrologic model. **Catena**, v.73, p.153-165, 2008.

VILLAPANDO, R. R.; GRAETZ, D. A. Phosphorus Sorption and Desorption Properties of the Spodic Horizon from Selected Florida Spodosols. **Soil Science Society of America Journal**, 65: 331-339, 2001.

WAN J.; YUAN X.; HAN L.; YE H.; YANG X. Characteristics and Distribution of Organic Phosphorus Fractions in the Surface Sediments of the Inflow Rivers around Hongze Lake, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 19;17(2):648, 2020.

WANG, G.-P.; ZHAI, Z.-L.; LIU, J.-S.; WANG, J.-D. Forms and profile distribution of soil phosphorus in four wetlands across gradients of sand desertification in Northeast China, **Geoderma**, 145, 1-2, 50–59, 2008.

WANG, G.-P.; LIU, J.-S.; WANG, J.-D.; YU, J.-BAO. Phosphorus forms and their variations in depressional and riparian freshwater wetlands (Sanjiang Plain, Northeast China). **Geoderma**, 132 (1–2), 59–74, 2006.

WANG, L.; LIANG, T. Effects of exogenous rare earth elements on phosphorus adsorption and desorption in different types of soils. **Chemosphere**, 103, 148–155, 2014.

WANG, X.; PHILLIPS, B. L.; BOILY, J.-F.; HU, Y.; HU, Z.; YANG, P.; FENG, X.; XU, W.; ZHU, M. Phosphate Sorption Speciation and Precipitation Mechanisms on Amorphous Aluminum Hydroxide. **Soil Systems**, 3, 20, 2019.

WANG, X.; HU, Y.; TANG, Y.; YANG, P.; FENG, X.; XU, W.; ZHU, M. Phosphate and phytate adsorption and precipitation on ferrihydrite surfaces. **Environmental Science: Nano journal**, 4, 2193–2204, 2017.

WENG, L.; VAN RIEMSDIJK, W. H.; HIEMSTRA, T. Factors Controlling Phosphate Interaction with Iron Oxides. **Journal of Environmental Quality**, 41: 628-635, 2012.

XU, G.; SHAO, H.-B.; SUN, J.-N.; CHANG, S. X. Phosphorus fractions and profile distribution in newly formed wetland soils along a salinity gradient in the Yellow River Delta in China. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 175: 721-728, 2012.

YANG, X.; POST, W. M. Phosphorus transformations as a function of pedogenesis: A synthesis of soil phosphorus data using Hedley fractionation method. **Biogeosciences**, 8, 2907–2916, 2011.

YANG, X.; CHEN, X.; YANG, X. Effect of organic matter on phosphorus adsorption and desorption in a black soil from Northeast China. **Soil and Tillage Research**, 187. 85-91, 2019.

YU, J.; QU, F.; WU, H.; MENG, L.; DU, S.; XIE, B. Soil phosphorus forms and profile distributions in the tidal river network region in the Yellow River Delta estuary. **Scientific World Journal**, 1-11, 2014.

ZHANG, W-L.; ZENG, C-S.; TONG, C.; ZHAI, S-J.; LIN, X.; GAO, D-Z. Spatial distribution of phosphorus speciation in marsh sediments along a hydrologic gradient in a subtropical estuarine wetland, China. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 154, 30-38, 2015.

ZHANG, W.; JIN, X.; DING, Y.; ZHU, X.; RONG, N.; LI, J.; SHAN, B. Composition of phosphorus in wetland soils determined by SMT and solution ^{31}P -NMR analyses. **Environmental Science and Pollution Research International**, 23(9):9046-53, 2016.