Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Eficiência agronômica de misturas no mesmo grânulo de fosfatos acidulados, fosfatos naturais e enxofre elementar

Fábio Ricardo Coutinho Fontes César

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2016

Fábio Ricardo Coutinho Fontes César
Engenheiro Agrônomo

Eficiência agronômica de misturas no mesmo grânulo de fosfatos acidulados, fosfatos naturais e enxofre elementar

Orientador:
Prof. Dr. **TAKASHI MURAOKA**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP

César, Fábio Ricardo Coutinho Fontes
Eficiência agronômica de misturas no mesmo grânulo de fosfatos acidulados, fosfatos naturais e enxofre elementar / Fábio Ricardo Coutinho Fontes César. - - Piracicaba, 2016.
132 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Fósforo 2. Fertilizantes fosfatados 3. Adubação 4. MAP 5. SFT 6. Granulação 7. Fosfato natural reativo de Bayóvar 8. Difusão I. Título

CDD 631.85
C421e

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Á minha esposa,

Juliana Leles Costa

pelo amor,

pelo companheirismo, dedicação

e por compartilhar todos os momentos durante essa jornada...

Aos meus Pais,

***Fábio Fontes César de Carvalho** e **Dulcinea Sena Coutinho de Carvalho**,*

pelo amor,

pelo exemplo de vida e dignidade,

por nunca medirem esforços para que eu buscasse meus sonhos

e por sempre me ensinarem o caminho correto a seguir...

Á meu irmão,

Lucas Coutinho Fontes César

pelo amor,

e pelo companheirismo...

Dedico

AGRADECIMENTOS

- À Deus, por guiar e iluminar meus passos, me dar saúde e forças para seguir em frente, todos os dias da minha vida;

- Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Takashi Muraoka, pelos valiosos ensinamentos não só na carreira acadêmica, mas também para a vida, pela amizade, pelo apoio e por sempre confiar em mim;

- À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade de realização do doutorado;

- À Dra. Ganga Mali Hettiarachchi, professora da Kansas State University, Manhattan, Kansas, Estados Unidos, por aceitar fazer parte desse trabalho e pela ótima orientação durante o estágio no exterior;

- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de estudo e reserva técnica (processo - 2013/10758-8);

- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo (processo - 99999.006291/2015-05) para a realização do estágio no exterior;

- À Fundação de Apoio à Pesquisa Agropecuária de Mato Grosso (FMT) e ao Dr. Claudinei Kappes, por disponibilizar a estação experimental da FMT e pelo inestimável suporte na condução do experimento de campo;

- Aos Professores Antônio Carlos de Azevedo, Antonio Enedi Boaretto, Carlos Eduardo Pellegrino Cerri, Cassio Hamilton Abreu Junior, Elke Jurandy Bran Nogueira Cardoso, Fernando Dini Andreote, Godofredo César Vitti, Jorge de Castro Kiehl, José Laves Júnior, José Leonardo de Moraes Gonçalves, Jussara Borges Regitano, Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, Miguel Cooper, Paulo Cesar Ocheuze Trivelin, Paulo Sergio Pavinato, Rafael Otto, Sônia Maria Stéfano Piedade e Takashi Muraoka por participarem da minha formação, pelos ensinamentos durante as disciplinas e estágios em docência realizados;

- Aos professores Carlos Eduardo Pellegrino Cerri, Marcos Yassuo Kamogawa e Rafael Otto pelas sugestões e críticas construtivas durante o exame de qualificação;

- Aos cientistas George Sterbinsky, Lu Ma e Tianpin Wu responsáveis pelo beamline 9BM-B do *Advanced Photon Source* pelo auxílio nas análises e coleta de dados de XANES;

- Ao Dr. Edmilson José Ambrosano e a Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios (APTA), por todo suporte e disponibilidade durante a condução do ensaio de campo preliminar;

- Ao Dr. Vinícius de Melo Benites, pesquisador da Embrapa Solos, pela disponibilidade do laboratório de Tecnologia de Fertilizantes para granulação dos fertilizantes utilizados no ensaio de campo preliminar;

- À professora Dra. Marisa de Cássia Piccolo pela disponibilidade do Laboratório de Ciclagem de Nutrientes (CENA/USP) para realização de análises dos teores de enxofre em fertilizantes;

- Aos amigos Rodrigo Coqui e Luiz Francisco pelos valiosos ensinamentos e por sempre estarem presentes, mesmo com toda distância física;

- Aos grandes amigos e companheiros de orientação Aijânio, Alinne, Camila, Cristiano, Diogo, Fernando, Leticia, Luiz, Marco, Marcos Camacho, Mayara, Neri, Rafael, Rafhael, Rodrigo, Roger, Thaís e Thiago pela saudável convivência, pela amizade, pelos conhecimentos compartilhados, e pelos momentos de descontração;

- Aos amigos do *Soil and Environmental Chemistry Lab - Kansas State University*, Mabhubhashini Buddhika, Jay Weeks, Pavithra Pitumbe, Joy Pierzinski, Mohammad Almutari, Zafer Alasmary, Dorothy Menefee, Oshadhi Athukorala e Caleb Gravesen por todo o apoio e ajuda durante o estágio no exterior;

- A todos os amigos que convivi durante o período de república em Piracicaba, pela convivência harmoniosa e pelos momentos de descontração;

- Aos técnicos e funcionários do Laboratório de Fertilidade do Solo CENA/USP Marileusa, Sandra e João por todo o auxílio;

- Aos técnicos e funcionários do CENA/USP Renata, Robson, Marcelo e Cleusa pela ajuda em análises e condução de experimentos;

- A todos os amigos e colegas do programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas (ESALQ) e do Centro de Energia Nuclear na Agricultura que tive o prazer de conhecer durante essa jornada;

- A todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

"A persistência é o menor caminho do êxito" (Charles Chaplin)

"Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota" (Madre Teresa de Calcuta)

Sumário

RESUMO 11

ABSTRACT 13

1 INTRODUÇÃO 15

Referências 19

2 DIFUSÃO, DISPONIBILIDADE E REAÇÃO DO FÓSFORO E ENXOFRE DE FERTILIZANTES COMERCIAIS E DA MISTURA DE FOSFATOS TOTALMENTE ACIDULADOS, FOSFATO NATURAL REATIVO E ENXOFRE ELEMENTAR 23

Resumo 23

Abstract 23

2.1 Introdução 24

2.2 Material e métodos 26

2.3 Resultados e discussão 38

2.4 Conclusões 60

Referências 60

3 EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FERTILIZANTES FOSFATADOS PRODUZIDOS PELA MISTURA DE FOSFATOS TOTALMENTE ACIDULADOS, FOSFATO NATURAL REATIVO E ENXONFRE ELEMENTAR 65

Resumo 65

Abstract 65

3.1 Introdução 66

3.2 Material e métodos 68

3.3 Resultados e discussão 80

3.4 Conclusões 96

Referências 96

4 EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DA MISTURA DE MAP COM UM FOSFATO NATURAL REATIVO E ENXOFRE ELEMENTAR PARA SOJA CULTIVADA NO CERRADO 101

Resumo..... 101

Abstract 101

4.1 Introdução 102

4.2 Material e métodos..... 104

4.3 Resultados e discussão 115

4.4 Conclusões 128

Referências..... 128

RESUMO

Eficiência agronômica de misturas no mesmo grânulo de fosfatos acidulados, fosfatos naturais e enxofre elementar

Os solos brasileiros apresentam baixa disponibilidade de fósforo (P). Devido à natureza mineralógica desses solos, a adubação é uma tarefa difícil, em função dos processos de adsorção específica e precipitação, que causam baixa recuperação do P aplicado. Os fertilizantes totalmente acidulados (FTA), com praticamente todo P solúvel em água, são as fontes mais utilizadas no Brasil. Porém, a utilização dessas fontes, pode não ser o mais indicado para esses solos. Teoricamente, o fertilizante fosfatado ideal possibilitaria suprir a demanda inicial da planta, apresentando ainda liberação lenta durante o ciclo da cultura, resultando em cinética de liberação do P mais ajustada a demanda das culturas. Com base nessa premissa, objetivou-se com esse trabalho avaliar a eficiência de fertilizantes fosfatados produzidos por meio da mistura no mesmo grânulo de FTA, fosfato natural reativo de Bayóvar (FN) e enxofre elementar (S^0). Os fertilizantes foram avaliados em experimentos de incubação, casa de vegetação e campo. O estudo de incubação foi conduzido com objetivo de avaliar a difusão, disponibilidade e produtos de reação do P e S dos fertilizantes: fosfato monoamônico (MAP), superfosfato triplo (SFT) e MES (MicroEssentials®); e os fertilizantes produzidos: MAP+FN, MAP+FN+S^0[2:1], MAP+FN+S^0[1:1], SFT+FN e SFT+FN+S^0[2:1], obtidos por meio da granulação dos FTA com o FN, na relação 1:1, com base no P total das fontes, com ou sem adição de S^0 na composição. Os fertilizantes produzidos com MAP proporcionaram maiores difusões e disponibilidade do P, do que os fertilizantes com SFT. O S^0 melhorou a difusão e disponibilidade do P dos fertilizantes produzidos, principalmente nos fertilizantes contendo MAP. Dois experimentos foram conduzidos em casa de vegetação, destacando-se como objetivos principais: estudar a proporção entre os FTA o FN e a presença do S^0 na mistura; quantificar o efeito do S^0 no aumento da absorção de P do FN, utilizando o ^{32}P e avaliar os fertilizantes com S^0 na composição em fornecer S para a cultura do milho, comparando-os com fertilizantes comerciais. Nos fertilizantes com 50% de MAP ou SFT, o aumento na absorção de P dos fertilizantes em função da adição do S^0 foi de 26 e 18%, respectivamente. Os fertilizantes com S^0 na composição foram menos eficientes no fornecimento de S para o milho do que o S^0 aplicado em pó, mas, foram mais eficientes do que o fertilizante contendo S^0 pastilhado com bentonita. O estudo de campo foi conduzido com a cultura da soja em um Latossolo Vermelho na região do Cerrado, município de Itiquira-MT. Os fertilizantes avaliados foram: MAP, FN, MAP+FN, MAP+FN+S^0[2:1] e MAP+FN+S^0[1:1], aplicados a lanço e localizado. Os fertilizantes MAP+FN[2:1] e MAP+FN[1:1] obtiveram eficiência agronômica superior à do MAP+FN e semelhantes à do MAP. Os fertilizantes produzidos com S^0 na composição apresentam potencial para serem utilizados na agricultura, podendo ser fontes alternativas aos FTA, ainda com fornecimento de S. Este foi provavelmente o primeiro estudo de campo utilizando essa associação. Outros estudos, em outras condições de solo e clima, devem ser realizados para confirmar a viabilidade do uso dessas fontes.

Palavras-chave: Fósforo; Fertilizantes fosfatados; Adubação; MAP; SFT; Granulação; Fosfato natural reativo de Bayóvar; Difusão

ABSTRACT

Agronomic effectiveness of mixtures in the same granule of fully acidulated P fertilizers, phosphate rock and elemental sulfur

Brazilian soils has low phosphorus (P) availability. Due to the mineralogical composition of these soils, fertilization is a challenge, because of the specific adsorption and precipitation processes, causing low P recovery from fertilizers. Fully acidulated P fertilizers (FAP), practically with all P soluble in water, are the most used sources in Brazil. However, they may not be the most appropriate sources for these soils. Theoretically, the ideal phosphate fertilizer would be the one which supplies the initial plant demand as well as releases slowly P during the crop cycle, allowing better synchronization between the plant demand and dissolution of P source. Based on this premise, the aim of this study was to evaluate the efficiency of phosphate fertilizers produced by mixture of FAP, Bayóvar phosphate rock (PR) and elemental sulfur (S^0) in the same granule. The fertilizers were evaluated in incubation, greenhouse and field trials. The incubation study was carried out to evaluate the diffusion, availability and reaction products of P and S from the fertilizers: monoammonium phosphate (MAP), triple superphosphate (TSP) and MES (MicroEssentials®); and the produced fertilizers: MAP+PR, MAP+PR+S^0[2:1], MAP+PR+S^0[1:1], TSP+PR and TSP+PR+S^0[2:1], obtained by granulation of FAP with PR in the ratio 1:1, based on total P content, with or without S^0 in the composition. Fertilizers with MAP in the composition resulted in better P diffusion and availability than the fertilizers with TSP. The S^0 improved the P diffusion and availability mainly from fertilizers produced with MAP. Two experiments were carried out in greenhouse, with the objectives to: study the FAP and PR ratio and S^0 presence in the mixture; quantify the S^0 effect for increasing the P uptake from PR, using ^{32}P; and evaluate the fertilizers with S^0 in the composition to provide sulfur (S) for maize, comparing them with commercial sources. The S^0 presence in the granule improved the P uptake on 26 and 18% from the fertilizers produced with 50 % from MAP or TSP, respectively. The fertilizers with S^0 in the composition were less efficient than powdered S^0 providing S to maize, but they were better than commercial fertilizer with bentonite+S^0. The field trial was carried out with soybean in an Oxisol in Cerrado region, Itiquira-MT. The fertilizers evaluated were: MAP, PR, MAP+PR, MAP+PR+S^0[2:1] and MAP+PR+S^0[1:1] applied in band or broadcast. The fertilizers MAP+PR+S^0[2:1] and MAP+PR+S^0[1:1] were better than MAP+PR and similar to MAP on soybean yield and agronomic efficiency. Fertilizers produced by MAP+PR and S^0 in the same granule can be potential sources to be used in agriculture, could be alternative sources for FAP, moreover can supply S to crops. Probably this was the first study using the abovementioned association. Other studies in others soils and weather conditions should be carried out to confirm the potential use of these sources.

Keywords: Phosphorus; Phosphate fertilizers; Fertilization; MAP; TSP; Granulation; Bayóvar phosphate rock; Diffusion

1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um elemento essencial para todas as formas de vida (KHATIWADA et al., 2012). No entanto, em solos altamente intemperizados de regiões tropicais úmidas, é o nutriente mais limitante para a produção agrícola (NOVAIS; SMYTH, 1999). Isso ocorre devido à natural escassez e em função dos complexos processos de adsorção específica e precipitação, que tornam a disponibilidade do nutriente no solo muito baixa para a absorção pelas plantas. Como consequência, para suprir a demanda das culturas, a maioria dos sistemas de produção requerem adições de grandes quantidades de P via aplicação de fertilizantes.

Aproximadamente 95 % dos fertilizantes fosfatados utilizados no Brasil são provenientes de fontes com praticamente todo o P solúvel em água (SOUSA et al., 2010). São os fosfatos denominados acidulados, obtidos pela reação do concentrado fosfático com ácido sulfúrico ou fosfórico, dando origem aos superfosfatos simples (SFS) ou triplo (SFT), respectivamente, ou obtidos por meio da reação do ácido fosfórico com amônia anidra, dando origem aos fosfatos monoamônico (MAP) e diamônico (DAP). Para obtenção desses fertilizantes são necessários minérios fosfáticos com alto grau de pureza, que tem se tornado cada vez mais escassos no mundo (GILBERT, 2008), além disso, o processo industrial é oneroso, resultando em alto custo do produto final.

Com a aplicação de fertilizantes totalmente solúveis em água, os teores de P na solução do solo são rapidamente aumentados, favorecendo a absorção pelas plantas. Por outro lado, em solos ácidos e altamente intemperizados, o P pode também ser rapidamente "fixado"[1], ou seja, transformado em formas não lábeis. Nestes solos, que predominam caulinita e oxihidróxidos de Fe e Al na fração argila, o P pode ser adsorvido especificamente na superfície desses minerais por meio do fenômeno de troca de ligantes (BARROW, 1983). Além disso, pode também ser precipitado com cátions, formando compostos amorfos de Fe-P e/ou Al-P (LINDSAY, 1979; FONTES; WEED, 1996; HEDLEY; McLAUGHLIN, 2005).

Em virtude dos processos supracitados, que levam a indisponibilização do P no solo, a eficiência da adubação fosfatada em solos tropicais é muito baixa. Em geral, somente 10 a 20 % do P aplicado via fertilizantes é absorvido no primeiro ciclo da cultura (RAIJ 2004; CHIEN et al., 2011). Dessa forma, pesquisas que busquem fontes alternativas de P ou visem o aumento da eficiência da adubação fosfata são necessárias.

---

[1] Os termos "P fixado" ou "fixação do P" são bastante divergentes entre autores. Neste trabalho, essas terminologias serão utilizadas referindo-se aos fenômenos que levam a diminuição da biodisponibilidade do P as plantas, como, principalmente, os de adsorção específica e de precipitação.

Os fosfatos naturais (FN) são fontes alternativas aos fosfatos totalmente acidulados (FTA). Entretanto, possuem solubilidade muito baixa, liberando o P lentamente, não satisfazendo as necessidades da planta, principalmente para culturas anuais que demandam grande quantidade de P em curto intervalo de tempo (CHIEN; MENON, 1995; CORRÊA et al., 2005; FRANZINI et al., 2009). Por outro lado, o P não solubilizado imediatamente após aplicação, fica protegido dos processos de fixação, resultando em melhor efeito residual dessas fontes para cultivos posteriores do que os fertilizantes totalmente solúveis.

Teoricamente, um fertilizante com solubilidade intermediária, entre as fontes totalmente solúveis e os FN, poderia resultar em um fertilizante com cinética de liberação do P mais ajustada a demanda das culturas (NOVAES; SMYTH, 1999), reduzindo a fixação do P. Com base nessa premissa, e, também, como meio de melhorar a solubilização dos fosfatos naturais, pesquisas foram realizadas utilizando misturas no mesmo grânulo de FN com FTA. O princípio dessa mistura é que a fração do FTA forneça o P no estágio inicial de desenvolvimento da cultura, favorecendo o desenvolvimento do sistema radicular para posterior melhor aproveitamento da fração do FN (CHIEN et al., 1996). Além disso, durante o processo de solubilização da fração do FTA, uma solução ácida é formada na região do grânulo, podendo atuar na solubilização do FN (MOKWUNYE; CHIEN, 1980; FRANZINI et al., 2009).

Alguns autores verificaram resultados satisfatórios dessa associação no mesmo grânulo. Prochnow et al. (2004) avaliaram em casa de vegetação a eficiência agronômica da mistura do FN de Patos de Minas com o SFS, na relação 1:1, para as culturas do trigo e azevém. Os autores verificaram que não houve diferença entre a mistura compactada e o SFS, na produção de massa seca para ambas culturas. Por outro lado, o fosfato natural de Patos de Minas aplicado isoladamente, proporcionou eficiência agronômica muito baixa, apenas 1 e 30 % em relação ao SFS, na produção de massa seca do trigo e azevém, respectivamente.

Franzini et al. (2009) verificaram, por meio do ^{32}P, que o aproveitamento do P do FN reativo de Gafsa, para as culturas do milho e soja, melhorou quando compactado com SFT, na relação 1:1. O mesmo não ocorreu quando as fontes foram simplesmente misturadas e aplicadas de forma localizada no solo. Assim, os autores comprovaram que o aumento da eficiência do FN reativo de Gafsa em mistura com o SFT, ocorreu principalmente em função da interação química das fontes, ou seja, a acidez proveniente da solubilização do SFT melhorou a solubilização do FN reativo de Gafsa. A eficiência agronômica relativa (EAR) da mistura em relação ao SFT, foi de 77 e 98 % na produção de massa seca do milho e soja, respectivamente.

Por outro lado, Nachtigall et al. (1989) avaliaram em estudo de casa de vegetação com a cultura do milho, a mistura no mesmo grânulo do FN de Jacupiranga com o SFT, em diferentes proporções das fontes, os autores concluíram que a disponibilidade de P do FN de Jacupiranga não aumentou quando granulado com o SFT.

A maioria dos trabalhos avaliando a associação no mesmo grânulo de FN com FTA foram realizados em casa de vegetação. Em um dos poucos trabalhos realizados em condições de campo, Oliveira Junior (2007) avaliou a EAR de misturas do FN reativo da Argélia com o SFT. Os fertilizantes foram granulados em diferentes proporções, com objetivo de obter fertilizantes com teores de P solúvel em água que fossem equivalentes a 20, 40, 60 e 80 % do teor total de P. As fontes com solubilidade em água superior a 60 % do P total apresentaram EAR de produtividade da soja semelhantes à do SFT, em dois anos de cultivos.

Um questionamento sobre a associação de FN com FTA no mesmo grânulo é que a dissolução dos FTA é bastante rápida, em menos de uma semana praticamente todo o P do grânulo se difunde para o solo (LAWTON; VOMOCIL, 1954; WILLIAMS, 1971). Deste modo, a fração do FN, que não foi solubilizada por meio da acidez gerada da solubilização do FTA, fica em restrito contato com o solo e com prótons (H^+), necessários para sua solubilização (KHASAWNEH; DOLL, 1978). Caso não haja revolvimento do solo, para que aumente o contato do resíduo do grânulo com o solo, possivelmente a solubilização do FN seria muito lenta. Assim, uma possível forma de aumentar a eficiência dessa associação é por meio da adição de enxofre elementar (S^0) na mistura. O S^0 é oxidado por microrganismos do solo a sulfato (SO_4^{2-}) e essa reação gera acidez (H^+), que também pode atuar melhorando a solubilização da fração do FN presente no grânulo (RAJAN; WATKINSON; SINCLAIR, 1996). Teoricamente, a fração do FN que não foi solubilizada, em contanto íntimo com o S^0 no resíduo do grânulo, seria favorecida por meio da acidez gerada da oxidação do S^0 ao longo do tempo.

Vários autores verificaram benefícios da associação do S^0 com fosfatos naturais (KITTAMS; ATTOE, 1965; EVANS; MCDONALD; PRICE, 2006; EVANS; PRICE 2009), porém, na maioria dos estudos, as fontes foram aplicadas na forma de pó ou fareladas, sem íntimo contato das fontes no mesmo grânulo. Até onde se sabe, o único trabalho que avaliou a associação no mesmo grânulo de FTA com um FN e S^0 foi realizado por Begum et al. (2004). O estudo foi conduzido em casa de vegetação, onde avaliaram a mistura do FN de Jhamarkora (Índia) com SFT ou MAP mais S^0, contudo, a associação dos fertilizantes foi obtida por compactação. Além disso, o solo do estudo apresentava características químicas bastantes diferentes das encontradas nos solos tropicais, como por exemplo, solo alcalino (pH 8,5 em

água). Os autores verificaram que o S^0 foi benéfico na mistura, melhorando a solubilização do FN. Além disso, o fertilizante composto pelo FN mais o MAP e S^0 obteve eficiência semelhante à do MAP (fonte padrão utilizada).

Com a estratégia supracitada, além da possível melhor eficiência dos fertilizantes fosfatados, merece destaque também, o fornecimento de enxofre (S) para as culturas. Visto que, a deficiência de S nos solos tem se tornado cada vez mais frequente, isso tem ocorrido em função de múltiplas causas, como: redução do uso de fertilizantes contendo S na composição; redução das emissões de dióxido de enxofre pelas indústrias, em função de controles de poluição mais rigorosos; e intensificação dos sistemas de produção, utilizando variedades de alto rendimento e que removem grandes quantidades de S (SCHERER, 2009). Assim sendo, a demanda por fertilizantes sulfatados tem aumentado (DEGRYSE et al., 2016).

Comparado com fontes que contém S na forma de SO_4^{2-}, a utilização do S^0 apresenta como vantagem a alta concentração de S (~100 %). Assim, nos últimos anos tem crescido o número de produtos no mercado utilizando S^0 incorporados a fertilizantes fosfatados e nitrogenados (CHIEN; PROCHNOW; CANTARELLA, 2011). No Brasil, esses produtos têm se tornado atrativos aos produtores em função do aumento do preço do gesso agrícola e em função dos altos custos de transporte do gesso agrícola para regiões distantes dos locais de produção, como ocorre em grande parte da região dos Cerrados (VITTI; OTTO; SAVIETO, 2015). Outra vantagem do S^0 é que ele não lixivia no solo antes de ser oxidado a SO_4^{2-}. Além do mais, grandes quantidades de S^0 são geradas nos processos de controle de poluição atmosférica industrial e o produto deverá ter oferta abundante e crescente nos próximos anos (CANTARELLA; MONTEZANO, 2010).

Com base no exposto, a hipótese geral testada foi: a produção de fertilizantes a partir da mistura no mesmo grânulo de fosfatos totalmente acidulados com o fosfato natural reativo de Bayóvar e enxofre elementar, pode resultar em um fertilizante com eficiência agronômica igual ou superior as fontes totalmente aciduladas, podendo ter melhor efeito residual, além de fornecer enxofre para as culturas.

Os objetivos foram: (i) avaliar a difusão, disponibilidade e produtos da reação do P e S dos fertilizantes fosfatados produzidos (misturas) e de fertilizantes comerciais aplicados, em solos contrastantes quanto a capacidade máxima de adsorção do P; (ii) avaliar os fertilizantes totalmente acidulados (SFT e MAP) e a proporção destes em mistura com o FN reativo de Bayóvar; (iii) quantificar e avaliar o efeito do S^0 no aumento da absorção do P do FN, utilizando o método da diluição isotópica com ^{32}P; (iv) avaliar os fertilizantes produzidos, a

forma de aplicação (lanço ou localizada), o efeito residual e a reaplicação das fontes para a cultura da soja em um Latossolo da região do Cerrado brasileiro.

Para abordar os objetivos propostos, foram realizados três estudos, sendo: incubação em placas de petri, em casa de vegetação e campo. Assim, a tese foi elaborada em três capítulos:

1. Difusão, disponibilidade e reação do fósforo e enxofre de fertilizantes comerciais e da mistura de fosfatos totalmente acidulados, fosfato natural reativo e enxofre elementar (estudo de incubação);

2. Eficiência agronômica de fertilizantes fosfatados produzidos pela mistura de fosfatos totalmente acidulados, fosfato natural reativo e enxofre elementar (estudo de casa de vegetação);

3. Eficiência agronômica da mistura de MAP com um fosfato natural reativo e enxofre elementar para soja cultivada no Cerrado (estudo de campo).

Referências

BARROW, N.J. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.34, p.733-750, 1983.

BEGUM, M.; NARAYANASAMY, G.; BISWAS, D.R. Phosphorus supplying capacity of phosphate rocks as influenced by compaction with water-soluble P fertilizers**. Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 68, p. 73-84, 2004.

CANTARELLA, H.; MONTEZANO, Z.F. Nitrogênio e Enxofre. In: PROCHNOW, L.I.; CASARIN, V.; STIPP, S.R. **Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes:** Nutrientes. Piracicaba, SP: IPNI - Brasil, 2010. v. 2, cap. 1, p. 5-46.

CHIEN, S.H.; MENON, R.G. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 41, p. 227-234, 1995.

CHIEN, S.H.; MENON, R.G.; BILLINGHAM, K.S. Phosphorus availability from phosphate rock as enhanced by water-soluble phosphorus. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 60, p. 1173-1177, 1996.

CHIEN, S.H.; PROCHNOW, L.I.;TU, S.; SNYDER, C.S. Agronomic and environmental aspects of phosphate fertilizers varying in source and solubility: an update review. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 89, p.229–255, 2011.

CORRÊA, R.M.; NASCIMENTO, C.W.A.; SOUZA, S.K.S; FREIRE, F.J.; SILVA, G.B. Gafsa rock phosphate and triple superphosphate for dry matter production and p uptake by corn. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 62, p. 159-164, 2005.

DEGRYSE, F.; AJIBOYE, B.; BAIRD, R.; SILVA, R.C.; MCLAUGHLIN M.J. Oxidation of elemental sulfur in granular fertilizers depends on the soil-exposed surface area. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.80, p.798 - 802, 2016.

EVANS, J.; MCDONALD, L.; PRICE, A. Application of reactive phosphate rock and sulphur fertilisers to enhance the availability of soil phosphate in organic farming. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 75, p. 233–246, 2006.

EVANS, J.; PRICE, A. Influence of rates of reactive phosphate rock and sulphur on potentially available phosphorous in organically managed soils in the south-eastern near-Mediterranean cropping region of Australia. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 84, p. 105-118, 2009.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, Philadelphia, v.72, p.37-51, 1996.

FRANZINI, V.I.; MURAOKA, T.; CORASPE-LEON, H.M.; MENDES, F.L. Eficiência de fosfato natural reativo aplicado em misturas com superfosfato triplo em milho e soja **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 44, p. 1092-1099, 2009.

FRANZINI, V.I.; MURAOKA, T.; MENDES, F.L. Ratio and rate effects of ^{32}P-triple superphosphate and phosphate rock mixtures on corn growth. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.66, p. 71-76, 2009.

GILBERT, N. The disappearing nutrient. **Nature**, New York, v. 461, n. 4, p. 716-718, 2008.

HEDLEY, M.J.; McLAUGHLIN, M.J. Reactions of phosphate fertilizers and by-products in soils. In: SIMS, T.J.; SHARPLEY, A.N. (Ed.). **Phosphorus:** agriculture and the environment. Madison: ASA, CSSA, SSSA, 2005. p. 181-252. (Agronomy Monografy, 46).

KHASAWNEH, F.E.; DOLL, E.C. The use of phosphate rock for direct application to soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 30, p. 159-206, 1978.

KHATIWADA, R.; HETTIARACHCHI, G.M.; MENGEL, D.; FEI, M. Speciation of phosphorus in a fertilized reduced till soil system: in-field treatment incubation study. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.76, p.2006-2018, 2012.

KITTAMS, H.H.; ATTOE. O.J. Availability of phosphorus in rock phosphate-sulfur infusions. **Agronomy Journal**, Madison, v.57, p.331–334, 1965.

LAWTON, K.; VOMOCIL, J.A. The dissolution and migration of phosphorus from granular superphosphate in some Michigan soils. **Soil Science Society America Proceedings**, Madison, v.18, p.26-32, 1954.

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

MOKWUNYE, A.U.; CHIEN, S.H. Reactions of partially acidulated phosphate rock with soils from the tropics. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.44, p.477-482, 1980.

NACHTIGALL, G.R.; BRAUNER, J.L.; ZOLEZZI, M.; TAPIA, F. Mistura de superfosfato triplo com fosfato de Jacupiranga no mesmo grânulo na eficiência do fosfato natural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Campinas, v. 13, p. 269-273, 1989.

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

OLIVEIRA Jr, A. **Eficiência agronômica de fosfatos de rocha, utilizados isoladamente ou associados ao superfosfato triplo, para a cultura da soja**. 2007. 123p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

PROCHNOW, L.I.; CHIEN, S.H.; CARMONA, G.; HENAO, J. Greenhouse evaluation of phosphorus sources produced from a low-reactive Brazilian phosphate rock. **Agronomy Journal**, Madison, v. 96, p. 761-768, 2004.

RAJAN, S.S.S.; WATKINSON, H.; SINCLAIR, A.G. Phosphate rocks for direct application to soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 57, p. 77-159, 1996.

RAIJ, B.V. Fósforo no solo e interação com outros elementos. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S.R.S. (Ed). **Fósforo na Agricultura Brasileira**. Piracicaba:Potafós, 2004. p.107-114.

SCHERER, H.W. 2009. Sulfur in soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science,** Weinheim, v. 172, p. 326-335, 2009.

SOUSA, D.M.G.; REIN, T.A.; GOEDERT, W.J.; LOBATO, E.; NUNES, R.S. Fósforo. In: PROCHNOW, L.I.; CASARIN, V.; STIPP, S.R. **Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes:** Nutrientes. Piracicaba: IPNI - Brasil, 2010. v. 2, p. 71-126.

WILLIAMS, C.H. Reactions of surface-applied superphosphate with soil: II Movement of the phosphorus and sulphur into the soil. **Australian Journal of Soil Research,** Collingwood, v.9, n.1, p.95-106, 1971.

2 DIFUSÃO, DISPONIBILIDADE E REAÇÃO DO FÓSFORO E ENXOFRE DE FERTILIZANTES COMERCIAIS E DA MISTURA DE FOSFATOS TOTALMENTE ACIDULADOS, FOSFATO NATURAL E ENXOFRE ELEMENTAR

Resumo

Entender as reações e a dinâmica do fósforo (P) aplicado via fertilizantes é de importância fundamental para o manejo da adubação fosfatada. Além disso, pode fornecer subsídios para desenvolvimento de novas formulações de fertilizantes. Objetivou-se com esse trabalho avaliar a difusão, a disponibilidade e os produtos de reação do P e S de fertilizantes fosfatados comerciais e de fertilizantes produzidos pela mistura no mesmo grânulo de fosfatos totalmente acidulados, fosfato natural reativo de Bayóvar (FN) e enxofre elementar (S^0). Para isso, foi conduzido um estudo de incubação em placas de petri, em condições controladas, utilizando amostras de dois solos com contrastantes capacidades máxima de adsorção de fósforo (CMAP), um Latossolo Vermelho com alta adsorção (LV-alta adsorção) e um Latossolo Vermelho Amarelo de baixa adsorção (LVA-baixa adsorção). Os fertilizantes avaliados foram: as fontes comercias fosfato monoamônico (MAP), superfosfato triplo (SFT) e o MES (MicroEssentials®); e os fertilizantes produzidos: MAP+FN, MAP+FN+S^0[2:1], MAP+FN+S^0[1:1], SFT+FN e SFT+FN+S^0[2:1], que foram obtidos por meio da mistura e granulação das fontes totalmente aciduladas (MAP ou SFT) com o FN, na relação 1:1, com base no teor de P total das fontes, com ou sem adição de S^0 na composição. Nos fertilizantes com S^0, o mesmo foi adicionado na mistura com base no teor de S total e em quantidade para obter no mesmo grânulo a relação P:S de 2:1 ou 1:1, conforme simbolizado entre os colchetes na sigla dos fertilizantes. Grânulos dos fertilizantes foram adicionados no centro das placas de petri, previamente preenchidas com as amostras dos solos, e incubadas por 42 dias. Ao final do período de incubação foi realizada a amostragem do solo das placas de petri, na forma de anéis concêntricos, a partir do ponto de aplicação dos fertilizantes. As amostras foram analisadas quanto ao pH, P total, P disponível (resina) e S disponível. Assim, foi possível avaliar a difusão e a disponibilidade do P e S dos fertilizantes avaliados. Verificou-se que a difusão do P dos fertilizantes foi diretamente influenciada pela CMAP dos solos. Não houve diferenças contundentes na difusão e disponibilidade do P entre os fertilizantes comerciais no LV-alta adsorção, porém, no LVA-baixa adsorção, observou-se tendência de maior difusão e disponibilidade do P dos fertilizantes MAP e MES, do que o SFT. Os fertilizantes produzidos com MAP na composição proporcionaram maiores difusões e disponibilidade do P, do que os fertilizantes produzidos com SFT, principalmente no LVA-baixa adsorção. O S^0 melhorou a difusão e disponibilidade do P dos fertilizantes fosfatados produzidos, principalmente nos fertilizantes com MAP na composição. Além disso, os fertilizantes com S^0 aumentaram a disponibilidade de S-sulfato em ambos os solos.

Palavras-chave: MAP; SFT; Granulação; fosfato natural reativo de Bayóvar

Abstract

Understanding phosphorus (P) reactions and dynamics in the soil applied as fertilizers is very important for fertilizer management. Moreover, it can provide support for developing new fertilizer formulations. The aims of this study were to evaluate the diffusion, availability and reaction products of P and S from produced fertilizers by granulation of fully

soluble P fertilizers, Bayóvar phosphate rock (PR) with or without elemental sulfur (S^0) compared to commercial fertilizers. An incubation study was conducted in petri dishes under controlled environment using samples of two Oxisol contrasting maximum P adsorption capacity (Pmax). The fertilizers evaluated were the commercial sources, monoammonium phosphate (MAP), triple superphosphate (TSP) and MES (MicroEssentials®); and the fertilizers produced: MAP+PR, MAP+PR+S^0[2:1], MAP+PR+S^0[1:1], TSP+PR and TSP+PR+S^0[2:1], which were obtained by blend and granulation of fully acidulated P fertilizers (MAP or TSP) with PR at the ratio 1:1, based on total P content in the sources, with or without the addition of S^0 in the composition. In the fertilizers with S^0 in the composition this was added based on total S content in amount for obtaining the ratio P:S of 2:1 or 1:1 in the granule, as symbolized between brackets on the fertilizers abbreviations. Fertilizers granules were added in the center of petri dishes previously filled with soil samples and incubated for 42 days. At the end of incubation time, soil samples were taken out by concentric rings around the fertilizer point application. Soils samples were analyzed for pH, total P, available P (resin) and available S. Thus, it was possible to assess the P and S diffusion and availability from the fertilizers. The Pmax influenced the P diffusion. No differences on P diffusion or availability amount commercial fertilizers on high Pmax Oxisol. However, on low Pmax Oxisol, MAP and MES were better than TSP. The fertilizers produced with MAP in the composition were better than with TSP on P diffusion and P availability, especially on low Pmax Oxisol. The S^0 improved the P diffusion and P availability of the fertilizers produced by mix of PR and fully soluble P fertilizers mainly on fertilizers with MAP in the composition. Furthermore, the fertilizers with S^0 in the composition increased S availability on both soils.

Keywords: MAP; TSP; Granulation; Bayóvar PR

2.1 Introdução

O fósforo (P) é considerado o nutriente mais limitante da produção agrícola nos solos de regiões tropicais úmidas. O manejo da adubação fosfatada nesses solos é um desafio, em função dos complexos processos de adsorção específica e/ou precipitação que levam a indisponibilidade do nutriente aplicado via fertilizantes.

Os fosfatos totalmente acidulados (FTA), como os superfosfatos simples e triplo (SFS e SFT) e os fosfatos monoamônico e diamônico (MAP e DAP) são as fontes de P mais utilizadas na agricultura (LEIKAM; ACHORN, 2005). Esses fertilizantes contêm praticamente todo o P solúvel em água, e, após o contato com o solo, os compostos que os constituem, como o fosfato monocálcico ($Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$) nos SFS e SFT, e os fosfato mono ($NH_4H_2PO_4$) e diamônico ($(NH_4)_2HPO_4$) no MAP e DAP, respectivamente, são rapidamente dissolvidos e movem-se em direção ao solo, podendo o P ser absorvido pelas plantas, mas também, podendo reagir com o solo sendo transformado em formas não lábeis. Para obtenção dos FTA são necessários minérios fosfáticos com alto grau de pureza, o que

tem se tornado cada vez mais escasso no mundo (GILBERT, 2008), além disso, o processo industrial é oneroso, resultando em alto custo do produto final.

Buscando alternativas aos FTA, alguns autores encontraram resultados satisfatórios da mistura no mesmo grânulo de FTA com fosfatos naturais (FN) (CHIEN et al., 1987; PROCHNOW et al., 2004; OLIVEIRA JÚNIOR, 2007; FRANZINI et al., 2009). Uma das premissas dessa associação é que a acidez proveniente da solubilização da fração totalmente acidulada ajude a solubilizar a fração do FN presente no grânulo (MOKWUNYE; CHIEN, 1980). Outra possível forma de auxiliar a solubilização dos FN é por meio da adição no mesmo grânulo de enxofre elementar (S^0). O S^0 é oxidado por microrganismos do solo a sulfato (SO_4^{2-}), e nessa reação gera acidez (H^+) que pode aturar na solubilização do FN (RAJAN; WATKINSON; SINCLAIR, 1996). Além do mais, essa estratégia poderia fornecer SO_4^{2-} para as culturas, pois, a deficiência de enxofre (S) nos solos tem se tornado cada vez mais frequente (SCHERER, 2009).

A eficiência agronômica dos fertilizantes fosfatados depende de suas composições e da interação de seus constituintes com o solo. É conhecido na literatura que o P aplicado via fertilizantes move-se a curta distância. O grau e a extensão do movimento do P dependem de uma série de fatores relacionados as propriedades do solo e do próprio fertilizante. Entre eles, a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) do solo e a composição química do fertilizante (WILLIAMS, 1971; BENDI; GILKES, 1987). Entender as reações e a dinâmica do P aplicado via fertilizantes, pode ser de grande ajuda para o manejo da adubação fosfatada, além disso, pode fornecer subsídios para desenvolvimento de novas formulações de fertilizantes (DEGRYSE; McLAUGHLIN, 2014).

Com base no exposto, objetivou-se com esse trabalho avaliar a difusão, a disponibilidade e os produtos de reação do P e S de fertilizantes fosfatados comerciais e de fertilizantes produzidos pela mistura no mesmo grânulo de fosfatos totalmente acidulados (SFT ou MAP), mais o FN reativo de Bayóvar e S^0.

2.2 Material e métodos

Solos utilizados no estudo

Foram utilizadas no estudo amostras de dois solos com contrastantes capacidades máxima de adsorção de fósforo (CMAP), sendo um Latossolo Vermelho (LV) de textura muito argilosa, coletada numa área sob mata nativa, no município de Itiquira, Mato Grosso, região sob bioma de Cerrado e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) de textura franco-argiloarenosa, coletada no município de Piracicaba, São Paulo. As amostras foram coletadas na camada de 0 a 0,2 m, secas ao ar, peneiradas em malha de 2 mm e determinadas as propriedades químicas, segundo os procedimentos descritos por Raij et al. (2001) e físicas de acordo com Bouyoucos (1962) (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Propriedades químicas e físicas das amostras dos solos utilizadas no experimento

Solo	pH	MO	P	S	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	H+Al	SB	T	V	M
	$CaCl_2$	g dm^{-3}	mg dm^{-3}		mmol$_c$ dm^{-3}							%	
LV	4,4	53	10	12	2,8	13	10	5	88	26	114	23	16
LVA	4,0	27	5	10	0,5	10	4	4	64	15	79	18	22

Caracterização física[1]

	Argila	Silte	Areia total	Areia grossa	Areia fina
	mg dm^{-3}				
LV	697	43	260	160	100
LVA	210	20	770	310	460

[1]Frações de areia: grossa = 2,00 a 0,210; fina = 0,210 a 0,053; areia total = 2,00 a 0,053 (mm); Silte = 0,053 a 0,002 (mm); Argila total < 0,002 (mm).

As amostras dos solos foram caracterizadas quanto a CMAP. Para isso, inicialmente determinou-se o P-remanescente, avaliado pela concentração de P na solução de equilíbrio após agitação de 2,5 g da amostra que receberam 25 ml de solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1}, contendo 60 mg L^{-1} de P (ALVAREZ V. et al., 2000). Os valores de P-remanescente verificados foram 42,51 e 13,8 mg L^{-1}, respectivamente, para o LVA e LV. Para avaliação da CMAP, 2,5 g de solo foram transferidos para tubos de centrífuga com capacidade para 50 mL, os quais receberam 25 mL de solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} contendo diferentes concentrações de P, variando de 0 a 150 mg L^{-1} de P, com três repetições para cada amostra. As concentrações de P e o intervalo dessas, foram definidas em função dos resultados do P-remanesceste. Após 24 horas de agitação, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 10 minutos e filtradas com papel de filtro (Whatman® 42). A determinação do P na solução de

equilíbrio foi realizada segundo Braga e Defelipo (1974). Os resultados de P adsorvido e as concentrações de P nas soluções de equilíbrio foram ajustados a isoterma de Langmuir para estimar a CMAP, que apresentaram 1.155,13 e 244,14 mg kg^{-1} para o LV e LVA, respectivamente (Figura 2.1). Deste modo, os solos serão referidos no texto como LV-alta adsorção e LVA-baixa adsorção, respectivamente.

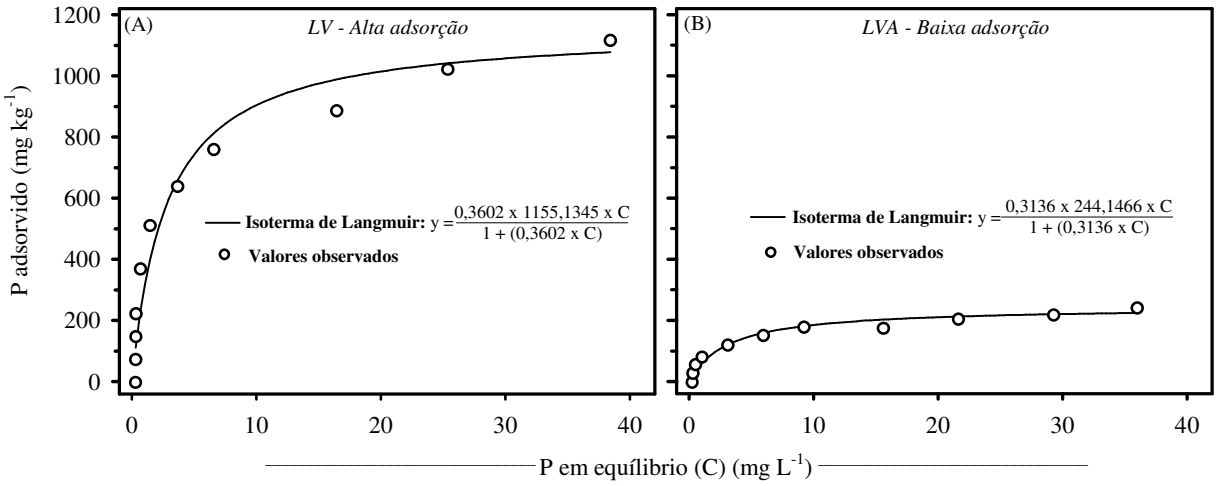


Figura 2.1 - Representação gráfica das curvas de adsorção com os valores observados e ajustados a equação da isoterma de Langmuir para descrever a capacidade máxima de adsorção de fósforo, (A) Latossolo Vermelho (LV) – alta adsorção e (B) Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) – baixa adsorção

Processo de obtenção dos fertilizantes avaliados

Para testar as hipóteses do estudo foram produzidos fertilizantes fosfatados por meio da mistura dos fosfatos totalmente acidulados (FTA), fosfato monoamônico (MAP) ou superfosfato triplo (SFT), com o fosfato natural reativo de Bayóvar (Sechura) – Peru (FN), com ou sem adição de enxofre elementar (S^0) na mistura. As quantidades/frações das fontes de P utilizadas na granulação foram calculadas com base no teor de P total. Nos fertilizantes com adição de S^0, o mesmo foi utilizado com base no teor de enxofre (S) total, em quantidade para obter no mesmo grânulo a relação P:S de 2:1 ou 1:1, dependendo do tratamento, conforme simbolizado entre os colchetes nas siglas dos fertilizantes (Tabela 2.2). As descrições das composições dos fertilizantes produzidos podem ser verificadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Descrição da composição dos fertilizantes produzidos

Fertilizante	Composição do fertilizante		
	Fração do fosfato totalmente acidulado	Fração do fosfato natural	Relação P:S na mistura
MAP+FN	50 % MAP	50 % FN	-
MAP+FN+S^0[2:1]	50 % MAP	50 % FN	2:1
MAP+FN+S^0[1:1]	50 % MAP	50 % FN	1:1
SFT+FN	50 % SFT	50 % FN	-
SFT+FN+S^0[2:1]	50 % SFT	50 % FN	2:1

SFT: Superfosfato Triplo; MAP: Fosfato Monoamônico; FN: Fosfato Natural Reativo de Bayóvar (Sechura) – Peru; S^0: Enxofre Elementar.

Além dos fertilizantes produzidos, foram avaliados os fertilizantes comerciais totalmente acidulados: MAP, SFT e o MES10 (MicroEssentials®-Mosaic company) (MES) que é um fertilizante com MAP na composição, "enriquecido" com 10 % de S, sendo 5 % na forma de sulfato e 5 % na forma de S^0. Por conter sulfato e S^0 na composição, esse fertilizante foi importante para verificarmos a dinâmica do S no estudo, auxiliando como uma fonte referência.

Antes da granulação foi realizada análise do teor de P total nas matérias primas utilizadas e, em seguida, foram realizados todos os cálculos para atingir as proporções desejadas entre as fontes na mistura. Os fosfatos totalmente acidulados (MAP e SFT), por serem comercializados na forma de grânulos, foram finamente moídos antes da granulação (< 0,149 mm), o FN foi utilizado com partículas do mesmo tamanho (< 0,149 mm) e o S^0 com 95 % das partículas < 0,075 e 100 % < 0,149 mm. A granulação foi realizada em um granulador tipo prato e com a mistura das fontes por via úmida. Esse método envolve a aplicação de água sobre a mistura dos pós secos (fontes), resultando em uma mistura compacta. Após a obtenção dos grânulos, estes foram secos a 40 ºC e classificados em tamanhos de aproximadamente 2 mm de diâmetro. Na figura 2.1 são mostradas etapas do processo de granulação dos fertilizantes. Ao final, foi realizada a caracterização química dos fertilizantes produzidos, com base nas recomendações do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (BRASIL 2007). Foram analisados os teores de P total, em citrato neutro de amônio + água (CNA + H_2O) e em ácido cítrico a 2% (AC) e os teores de S (específico para algumas fontes). A caracterização dos fertilizantes produzidos e dos fertilizantes comerciais avaliados podem ser verificadas na tabela 2.3.

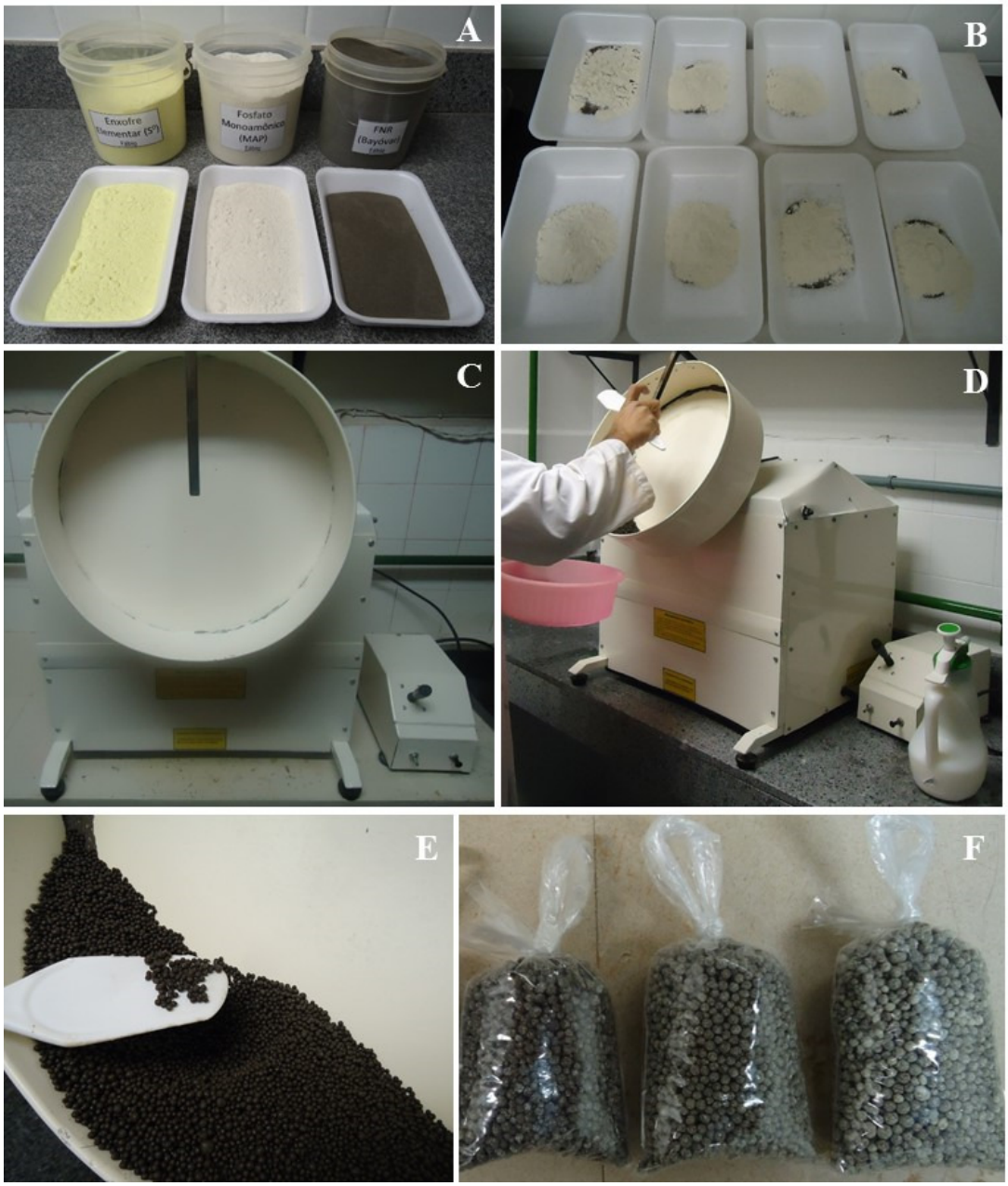


Figura 2.1 - Procedimentos de granulação dos fertilizantes. (A) Fontes prontas para mistura; (B) mistura dos pós de fosfato monoamônico, fosfato natural de Bayóvar e enxofre elementar; (C) granulador do tipo prato; (D) granulação; (E) detalhe dos grânulos do fertilizante MAP+FN ao final da granulação, prontos para serem secos; (F) fertilizantes: MAP+FN, MAP+FN+S^0[2:1] e MAP+FN+S^0[1:1] (da esquerda para direita) após secagem e classificação, prontos para serem utilizados

Tabela 2.3 - Caracterização química dos fertilizantes avaliados

Fertilizantes/tratamentos	Teor de P_2O_5			S total
	(1)Total	(2)AC	(3)CNA+H_2O	
	%			
Fosfato monoamônico (MAP)	52,0	51,8	51,8	-
Superfosfato triplo (SFT)	42,3	42,0	38,8	-
MES10 (MicroEssentials®)	40,0	-	39,9	10
MAP+FN	37,3	26,4	18,2	-
MAP+FN+S^0[2:1]	33,8	24,6	15,6	8,5
MAP+FN+S^0[1:1]	30,5	22,7	14,1	15,8
SFT+FN	35,3	21,5	15,3	-
SFT+FN+S^0[2:1]	31,0	21,0	14,7	8,0

(1) Solubilizado com ácido nítrico e ácido clorídrico;
(2) Fração solúvel em ácido cítrico (2%);
(3) Fração solúvel em citrato neutro de amônio + água (9:1);
- Não analisado

Condução do experimento – incubação em placas de petri

O estudo foi conduzido no *Soil and Environmental Chemistry Lab - Kansas State University*. Antes da instalação do experimento as amostras dos solos utilizadas no estudo foram corrigidas, aplicando-se carbonato de cálcio e de magnésio (p.a.), na relação 3:1, respectivamente, com objetivo em elevar a saturação por bases a 70 % (RAIJ et al., 1997). Após a aplicação, as amostras foram incubadas por 30 dias mantendo a umidade em 70 % da capacidade máxima de retenção de água.

O experimento de incubação em placas de petri seguiu a metodologia proposta por Lombi et al. (2004a). Para isso, placas de petri com 8,6 cm de diâmetro e 1,1 cm de altura foram utilizadas. Foram adicionados 78 g de solo (peso seco) por placa de petri, objetivando-se atingir a densidade desejada de 1,2 g cm^3. Para facilitar o acondicionamento nas placas de petri, inicialmente, a amostra de solo foi umedecida com água deionizada para atingir 10 % de umidade (m/m). A quantidade de água necessária foi adicionada com auxílio de um borrifador e com revolvimento constante da amostra, para garantir uniformidade da umidade na amostra. Após o pré-umedecimento, 88 g de solo úmido foi adicionado por placa de petri. Ao final, com auxílio de uma seringa, foi adicionado gota a gota, a quantidade de água necessária para atingir 60 % da capacidade máxima de retenção.

As placas de petri foram tampadas, vedadas com parafilm, recobertas com papel alumínio e pré-incubadas por 24 h com temperatura controlada em 25 °C. A pré-incubação é fundamental para garantir uniforme distribuição da água na amostra de solo contida na placa de petri. Após a pré-incubação, as placas foram abertas e um grânulo dos fertilizantes avaliados foram adicionados exatamente no centro da placa de petri e entre a superfície e o fundo da placa. Os grânulos foram selecionados por peso, com objetivo de adicionar 8 mg P por placa de petri, além disso, foram selecionados grânulos homogêneos, considerando tamanho e forma. Em função dos fertilizantes que contém nitrogênio (N) na composição, para balancear a quantidade de N, NH_4Cl foi adicionado na vizinhança do grânulo na placa de petri. Por fim, as placas de petri foram etiquetadas, tampadas, novamente seladas com parafilm, recobertas com papel alumínio e mantidas incubadas em temperatura controlada a 25 °C por 43 dias (Figura 2.2).

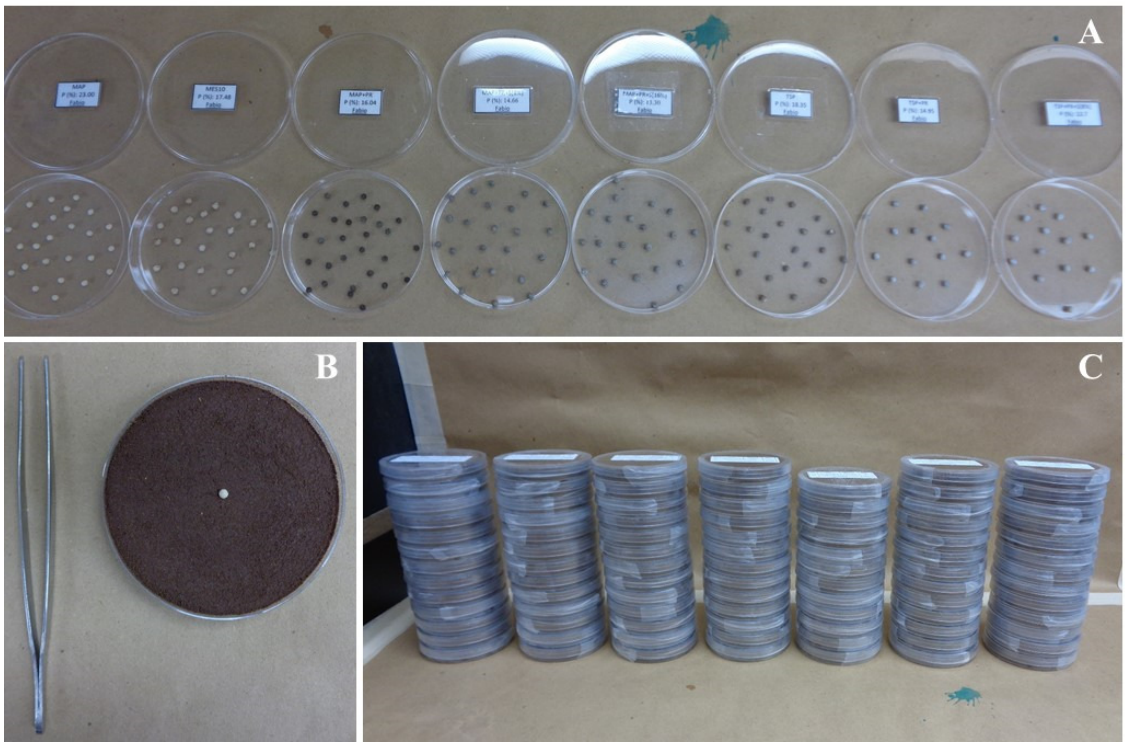


Figura 2.2 - Etapas de montagem das placas de petri. (A) Grânulos dos fertilizantes selecionados com 8 mg de P, considerando tamanho e forma; (B) placa de petri pronta para receber o grânulo; (C) placas de petri após receber os fertilizantes, prontas para serem cobertas com papel alumínio e incubadas

Ao final do período de incubação, as placas de petri foram abertas e amostradas na forma de anéis concêntricos, retirados em torno do ponto de aplicação do grânulo, com auxílio de uma serie de cilindros. As secções foram amostradas nos diâmetros de 15,5 mm,

27 mm, 51 mm e 86 mm (Figura 2.3). As amostras foram secas em estufa a 40 ºC, pesadas e acodicionadas para as analises químicas.

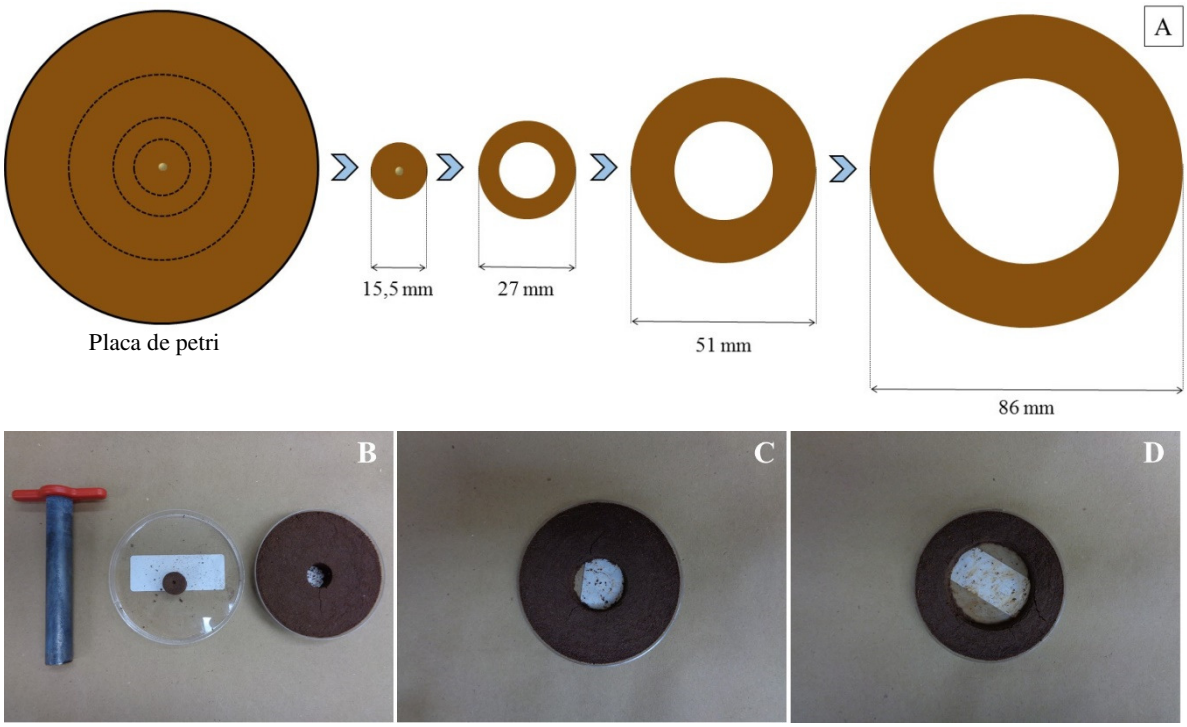


Figura 2.3 - (A) Representação da placa de petri com fertilizante e das secções amostradas (anéis concêntricos). Linhas tracejadas representam o local de retirada dos anéis; (B) retirada do primeiro anel (15,5 mm) da placa de petri; (C) retirada do segundo anel (27 mm) da placa de petri; e (D) retirada do quarto anel (51 mm) da placa de petri, restando o ultimo anel (86 mm)

Avaliações – análises químicas

Em cada secção, foram realizadas as seguintes análises químicas: (1) pH do solo em água (relação 1:10); (2) P-disponível (resina); (3) P-total (água régia); e (4) S-disponível, especifico para as fontes contendo S na composição.

O P-disponível, analisado pela resina, seguiu os procedimentos descritos por Myers et al. (2005). Tiras da resina aniônica (distribuidor: CTL Scientific Supply Corporation, Deer Park, NY) foram cortadas em tamanhos de 2,5 x 5,0 cm e saturadas com $NaHCO_3$ (0,5 mol L^{-1}). A etapa de extração do P seguiu os seguintes procedimentos: 1,0 g de solo de cada amostra foi pesado e colocado em frasco plástico com capacidade para 250 mL, contendo 80 mL de água deionizada, duas tiras de resina (2,5 x 5,0 cm), previamente saturadas com $NaHCO_3$, foram adicionadas por amostra, os frascos foram tampados e

colocados para agitar por 24 h em agitador horizontal-circular a 130 rpm. Após o período de agitação, as resinas foram removidas e brevemente lavadas com água deionizada para remover partículas de solo aderidas. Na sequência, as resinas foram transferidas para outro frasco plástico com capacidade para 250 mL, contendo 50 mL de HCl (0,5 mol L^{-1}), que foram tampados e colocados para agitar por 90 minutos. Ao final do período de agitação, as resinas foram removidas para regeneração e o extrato foi filtrado com papel de filtro (Whatman® n.42). A concentração do P no extrato foi determinada colorimetricamente por meio de espectrofotômetro (Beckman 800, Brea, CA), segundo metodologia descrita por Murphy e Riley (1962).

Para análise do P-total (água régia), 0,5 g de solo foi colocado em tudo de digestão que recebeu 5 mL de solução água régia, preparada no momento da utilização, por meio da mistura do HNO_3 e HCl concentrados, na relação 1:3, respectivamente. As amostras foram mantidas *overnight* em capela e na manhã seguinte procedeu-se com a finalização da digestão. As amostras foram colocadas em bloco de digestão e a temperatura aumentada gradativamente até 140 °C, a digestão foi finalizada quando havia menos de 1 mL de solução no tubo. A solução remanescente foi diluída com HNO_3 (0,1 mol L^{-1}), mistura utilizando vortex e filtrada com papel de filtro (Whatman® n.42). A determinação do P-total foi realizada por espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, Varian 720-series ICP-OES; Walnut, CA).

Para determinação do S-disponível seguiu-se os procedimentos descritos por Tabatabai (1996). Para isso, 1,0 g de solo recebeu 10 mL da solução $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$ (500 mg L^{-1} de P), que foram agitadas por 30 minutos, filtradas com papel de filtro (Whatman® n.42) e o S no extrato determinado por espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, Varian 720-séries ICP-OES; Walnut, CA).

Visualização da zona de difusão do P ao longo do tempo

Foi utilizado o método não destrutivo, proposto por Degryse; McLaughlin (2014), para visualizar a zona de difusão do P dos fertilizantes ao longo do período de incubação. O princípio do método é que o P do fluxo difusivo do fertilizante seja "capturado" por um papel de filtro impregnado com óxido de Fe colocado sobre a superfície do solo, após coloração com um indicador a zona de difusão pode ser calculada (DEGRYSE; McLAUGHLIN, 2014). A vantagem da técnica é que permite avaliar a difusão do P ao longo do tempo na mesma amostra/placa de petri.

Preparação de papéis de filtro impregnados com óxido de Fe

Papéis de filtro (Whatman® n.1), com 90 mm de diâmetro, foram adicionados em uma solução de $Fe(NO_3)_3$ (0,37 mol L^{-1}), deixando-os na solução por 15 minutos. Os papéis foram removidos um a um, após permitir que todo o excesso da solução fosse escorrido, foram transferidos para uma solução de NH_4OH (2,7 mol L^{-1}), permitindo que cada lado do papel filtro ficasse em contato com a solução por pelo menos 15 segundos. Por fim, os papéis de filtro foram enxaguados com água deionizada, colocados para secar e armazenados.

Desenvolvimento do método

A zona de difusão do P dos fertilizantes foi avaliada aos 1, 8, 15, 29 e 43 dias após a incubação das placas de petri com os fertilizantes. Em cada época de visualização, as placas de petri foram abertas e um papel de filtro impregnado com óxido de Fe foi colocado na superfície do solo, assegurando perfeito contado entre o papel e o solo contido na placa. Para a visualização realizada 1 dia após a incubação, o tempo de contato do solo com o papel de filtro foi de 5 minutos, após 8 dias de incubação utilizou-se 10 minutos de contato papel/solo, para as demais épocas (15, 29 e 43 dias), o tempo de duração do contato papel/solo foi 30 minutos.

Após decorrido o tempo necessário de contato do papel com o solo, em cada época de avaliação, os papéis de filtro foram removidos da superfície do solo, em seguida, partículas de solo que ficaram aderidas foram cuidadosamente removidas com água deionizada. Na sequência, foi realizada a coloração da zona de difusão do P, capturada nos papéis impregnados com óxido de Fe, seguindo os seguintes procedimentos:

1. Os papéis foram colocados em uma solução de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ (10 g L^{-1}) por 30 minutos;
2. Os papéis foram transferidos para uma solução de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ (10 g L^{-1}) + HNO_3 (1 mol L^{-1}) por 15 minutos;
3. Após permitir que o excesso da solução anterior fosse escorrido, os papéis foram colocados em uma bandeja, com a superfície que ficou em contato com o solo voltada para cima, e 1,5 mL de uma solução de verde de malaquita (4 g L^{-1} em 1 mol L^{-1} HCl) foi pipetada sobre o papel, assegurando boa distribuição da solução sobre toda a superfície do papel e deixando reagir por 15 minutos;

4. O excesso da solução verde de malaquita foi lavada com água deionizada e os papéis foram transferidos para uma solução de H_2SO_4 (1 mol L^{-1}), onde os óxidos de Fe foram dissolvidos, com isso, tornando a zona de difusão do P mais visível. O tempo para a completa dissolução dos óxidos de Fe variou de 7 a 15 minutos. Por fim, os papéis foram transferidos para uma solução de água deionizada para remover o excesso do ácido e colocados para secar.

Detalhes dos procedimentos realizados para visualização da zona de difusão do P podem ser verificados na figura 2.4.

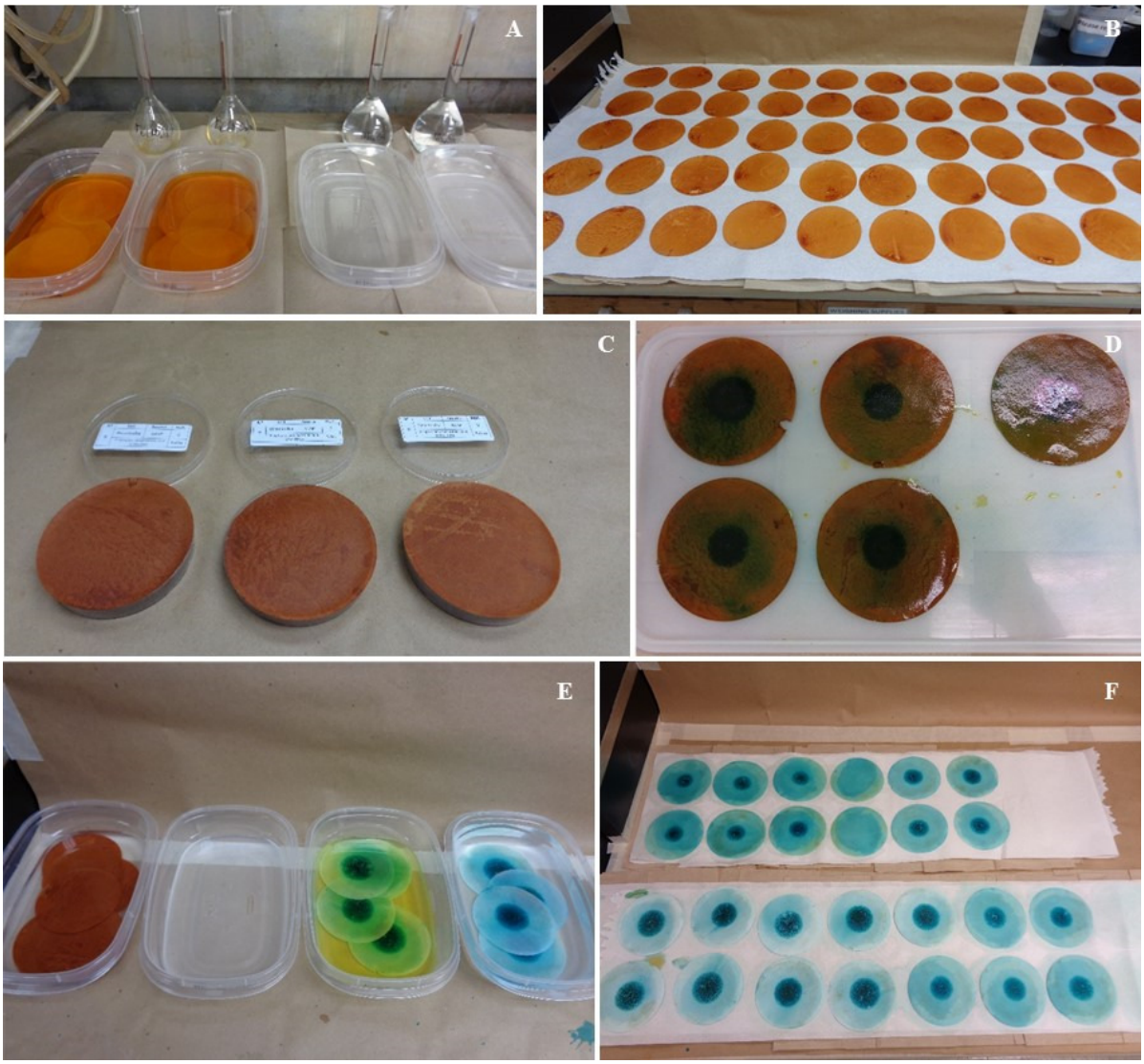


Figura 2.4 - Procedimentos para visualização da zona de difusão do P. (A) início da preparação dos papéis de filtro, com imersão na solução de $Fe(NO_3)_3$; (B) secagem dos papéis de filtro impregnados com óxido de Fe; (C) adição dos papéis de filtro sobre a superfície do solo contido na placa de petri, assegurando perfeito contado entre papel/solo; (D) papéis de filtro logo após receberem verde malaquita; (E) papéis de filtro adicionados a solução de molibdato de amônio, ao ácido sulfúrico e sendo enxaguados em água deionizada (esquerda para direita); (F) papéis de filtro sendo secos, após todos os procedimentos para a captura da zona de difusão do P dos fertilizantes

Análise das imagens

Os papéis de filtro, após todos os procedimentos para captura da zona de difusão do P, foram escaneados e analisados utilizando o *software* (GNU image Manipulation Program, v. 2.8.14). A área da difusão do P foi contabilizada utilizando o processamento da imagem, conforme exemplo abaixo (Figura 2.5).

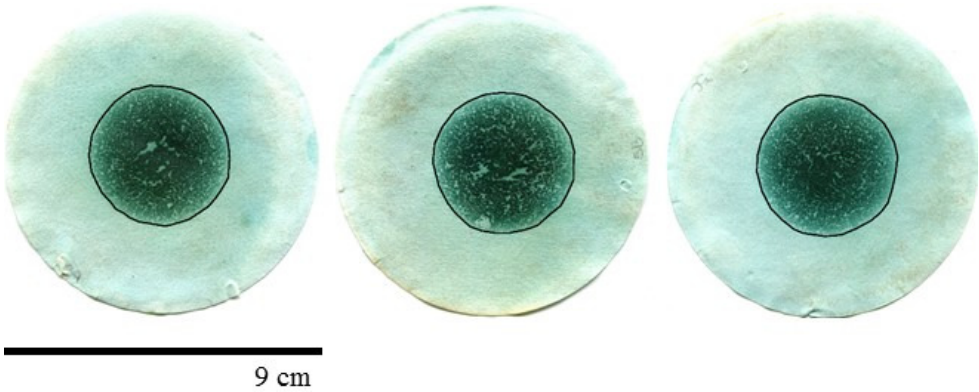


Figura 2.5 - Visualização da difusão do P aos 8 dias após aplicação do fertilizante MES (3 repetições) no LVA – baixa adsorção. A linha que delineia a zona de difusão foi determinada e a área contabilizada utilizando processamento da imagem do *software*

Especiação do fósforo e enxofre – XANES análises[2]

Com objetivo de entender quais são as espécies de P e S, formadas na região em torno do ponto de aplicação do grânulo do fertilizante. Análises de espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (X-ray Absorption Near Edge Structure - XANES) com base em luz sincrotron, foram realizadas no *Advanced Photon Source* (APS), *Argonne National laboratory* (ANL), Chicago, IL, EUA. As amostras para P e S especiação, foram analisadas na borda da camada K, realizadas no beamline 9-BM-B do APS. O anel de armazenamento de elétrons do APS é operado a 7 GeV com uma corrente máxima de 100 mA. A linha utilizada paras as análises possue uma gama energia de 2,1-23 keV e é equipado com um monocromador de Si (III) com feixe focado de tamanho 500 x 500 µm. O monocromador da linha de análise foi calibrado utilizando pentóxido de fósforo (P_2O_5) e tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$), para as analises de P e S, respectivamente.

[2] A proposta de trabalho para realização das análises no *Advanced Photon Source* foi aprovada para execução no período de 06 a 10 de abril de 2016. Em virtude do curto intervalo de tempo, entre a coleta dos dados até a finalização desde trabalho (maio de 2016), os resultados das análises XANES não serão apresentados.

Apenas a primeira (15,5 mm) e segunda (27 mm) secções do solo da placa de petri, foram analisadas quanto a especiação do P, e apenas a primeira secção para S. As amostras foram finamente moídas utilizando almofariz de ágata e pastilhadas em tamanho de 4 mm. Com esse procedimento é possivel obtenção de melhor sinal dos espectros coletados. As pastilhas foram fixadas em uma fita livre de S e centralizadas em um anel de teflon, por fim, esse conjunto foi fixado em um suporte de alumínio próprio para análise (Figura 2.6). Os dados foram coletados no modo de fluorescência, sendo tomados quatro a seis espectros por amostra.

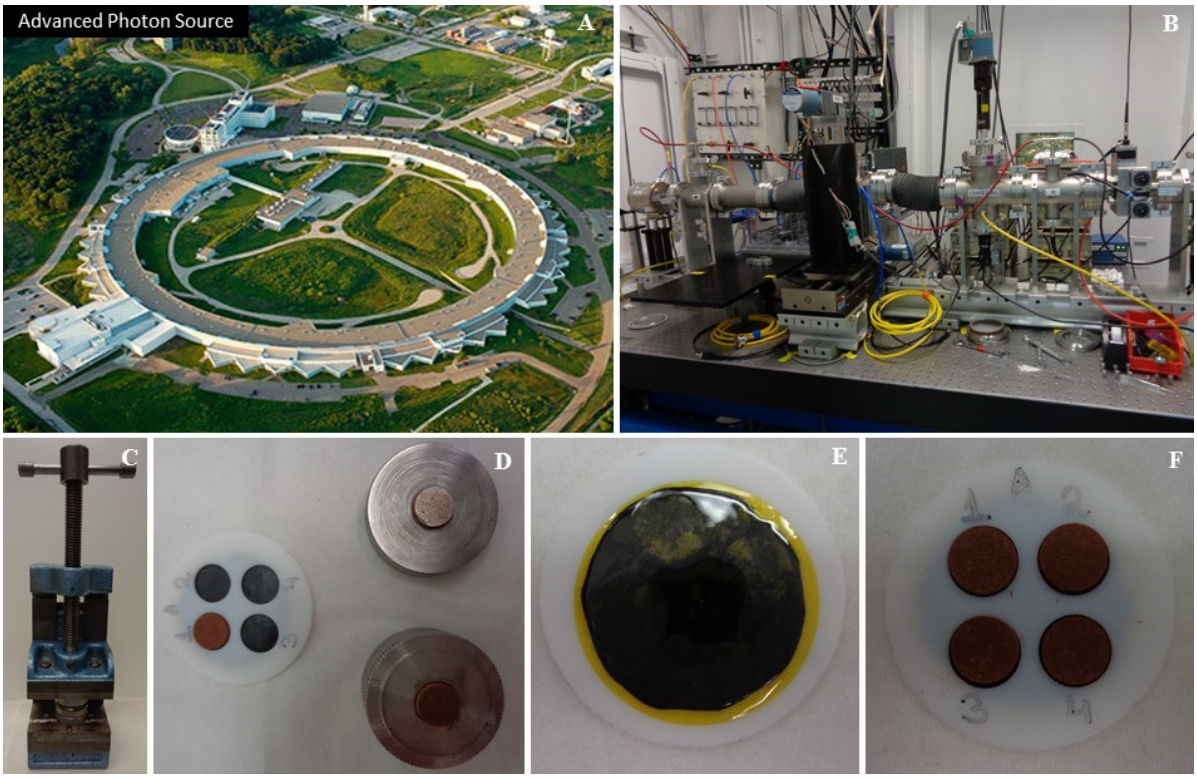


Figura 2.6 - (A) Advanced Photon Source, visão geral; (B) detalhe do beamline 9-BM-B; (C) e (D) preparação das pastilhas das amostras de solo; (E) detalhe do fundo do anel de teflon com a fita livre de S, utilizado para fixar as amostras (pastilhas); (F) pastilhas fixadas no anel de teflon, prontas para análise

Delineamento experimental e análise dos dados

O experimento foi conduzido em delineamento experimental inteiramente casualizado com 10 repetições. Sendo 5 repetições utilizadas exclusivamente para as análises químicas, 3 repetições para a visualização da zona de difusão do P ao longo do tempo e 2 repetições para as análises de especiação do P e S (XANES). Os dados foram analisados pela análise de variância (ANOVA), com os fertilizantes como parcelas principais e as secções do solo como

subparcelas. O teste LSD, ao nível de 5 % de significância, foi utilizado para comparações entre as médias dos tratamentos. As análises estatística dos dados foram realizadas utilizando os pacotes estatísticos SAS® - "Statistical Analysis System" (SAS INSTITUTE, 1996) e SigmaPlot® versão 11 (SYSTAT SOFTWARE Inc., 2006).

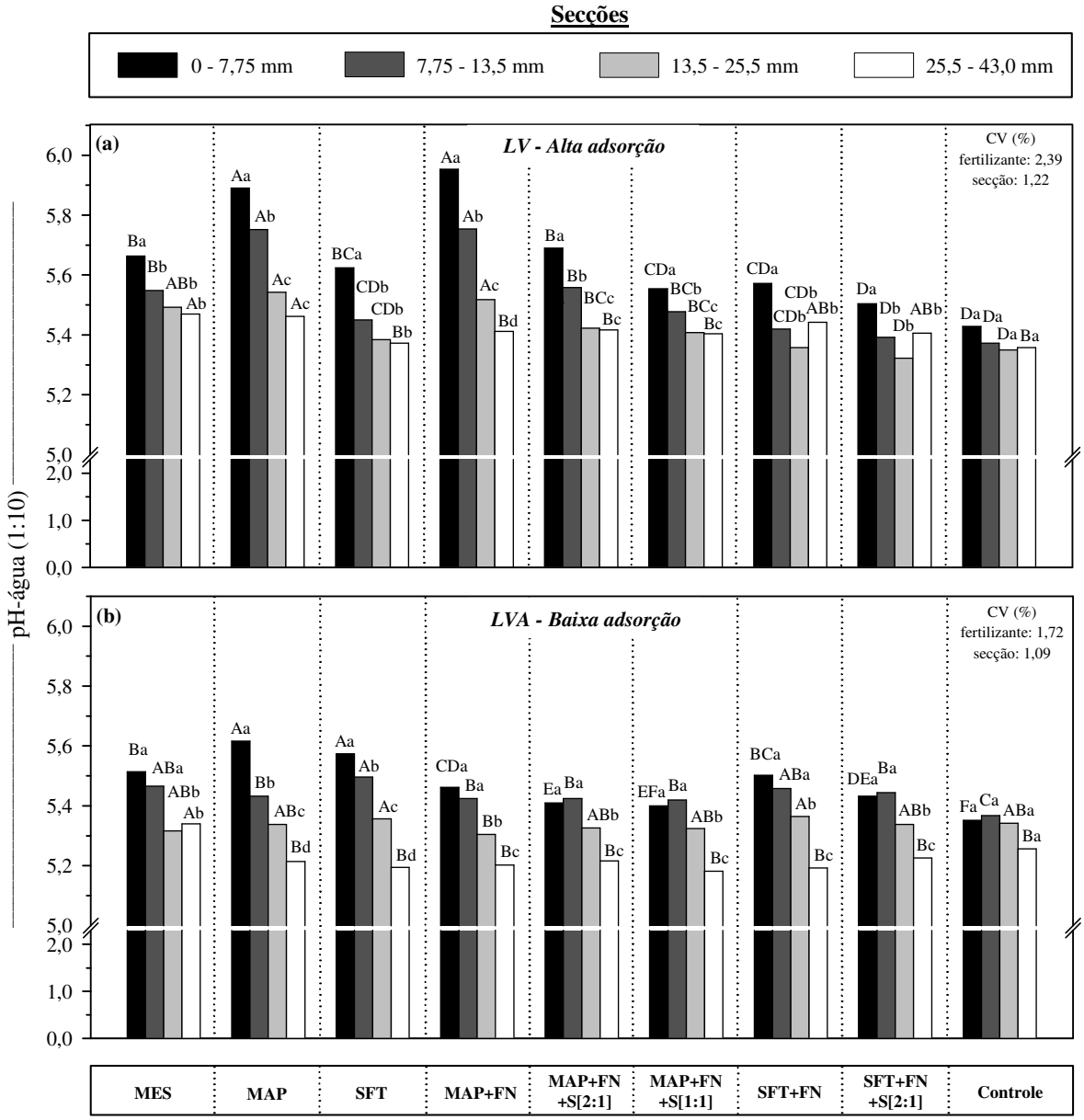
2.3 Resultados e discussão

pH do solo

Os resultados do pH do solo, avaliados ao final do período de incubação em cada secção das plantas de petri são mostrados da figura 2.7. Independente do fertilizante aplicado no LVA – baixa adsorção, o pH do solo nas duas secções mais próximas a aplicação do grânulo (0 – 7,5 e 7,5 a 13,5 mm), foram superiores ao pH do tratamento controle. No LV – alta adsorção, de forma geral, os fertilizantes também causaram aumento do pH do solo em relação ao controle, porém apenas na primeira secção (0 – 7,5 mm). Nas secções onde houve alteração do pH em relação ao controle, os fertilizantes produzidos com S^0 na composição apresentaram valores pH mais baixos do que os fertilizantes sem S^0. Provavelmente em função da acidez gerada pela oxidação do S^0 a sulfato (SO_4^{2-}) nesses fertilizantes. Dentre os fertilizantes totalmente acidulados, o MAP apresentou valores de pH mais elevados do que o SFT e o MES. A única diferença do MAP para o MES é a presença de S (5 % SO_4^{2-} e 5 % S^0) no MES, sugerindo que acidez proveniente do S^0 também contribui para o menor pH nesse fertilizante.

Mudanças do pH do solo na região próxima a aplicação dos fertilizantes são causadas por inúmeros fatores. Entre eles, em função da troca de cátions dos fertilizantes com H^+ dos sítios de adsorção do solo, processos de nitrificação de compostos nitrogenados presentes no fertilizante e em função do próprio pH do fertilizante após sua dissolução no solo (LOMBI et al., 2004a). Além desses fatores, a própria adsorção especifica do P ($H_2PO_4^{2-}$) a superfície dos óxidos de Fe e Al, libera OH^- para a solução do solo, podendo aumentar os valores de pH (GOLDEN et al., 1991). No presente estudo, o fato do solo que recebeu o SFT ter apresentado valor de pH mais baixo que o MAP, no solo de alta adsorção, se deve a presença de Ca na composição do SFT e do pH da solução saturada gerada com sua dissolução. Após a aplicação dos fertilizantes ao solo, a água move-se em direção ao grânulo por uma diferença de osmótico (HETTIARACHCHI et al., 2006), com isso, os compostos dos fertilizantes de elevada solubilidade se dissolvem dando origem a uma solução saturada com características

distintas, dependendo das características do fertilizante e do solo. Para o SFT, cujo fosfato monocálcico é o principal componente, o pH da solução saturada pode variar de 1,0 a 1,5, enquanto para o MAP, a solução saturada pode chegar a pH de 3,5 (HEDLEY; McLAUGHLIN, 2005). Além disso, maior acidificação pode ter ocorrido em função da troca do Ca liberado pelo SFT com H^+ adsorvido aos coloides do solo. Deve ser ressaltado que a quantidade de N adicionado via MAP foi balanceada em todos os tratamentos, com adição do N na mesma forma química (NH_4^+).



Figuras 2.7 - pH do solo nas secções da placa de petri, coletadas em diferentes distâncias a partir do ponto de aplicação dos fertilizantes. (a) pH do solo LV – alta adsorção e (b) pH do solo LVA – baixa adsorção. Colunas seguidas de letras iguais não diferem significativamente ($P \leq 0,05$) pelo teste LSD. (i) Letras maiúsculas – comparação de diferentes fertilizantes na mesma secção; (ii) Letras minúsculas – comparação entre as secções de um fertilizante

Em solos com grande predomínio de oxihidróxidos de Fe e Al na fração argila, como os utilizados no presente estudo. O principal fator que leva a indisponibilidade de P no solo é a adsorção específica do P a superfície desses minerais. Esse fenômeno é conhecido como troca de ligantes, em que o $H_2PO_4^-$ da solução do solo pode ser trocado por OH^- e OH_2^+ da superfície dos minerais (PARFITT, 1978; BARROW, 1985). Possivelmente, a liberação de OH^- em função da adsorção especifica do P, foi responsável pela elevação do pH do solo na região próxima a aplicação dos grânulos dos fertilizantes. Comportamento semelhante já foi relatado por Golden et al. (1991).

No presente estudo, o comportamento do pH do solo na região próxima a aplicação do grânulo dos fertilizantes foi bastante divergente dos verificados por Lombi et al. (2004a); Lombi et al. (2004b) e Hettiarachchi et al. (2010), nesses estudos, os autores verificaram que o pH do solo diminuiu com a aplicação dos fertilizantes em relação ao controle, atribuindo essas mudanças a acidificação do solo causada pelos componentes dos fertilizantes. Provavelmente, esses resultados contrastantes, devem-se as características dos solos utilizados nos estudos citados, que foram todos de solos calcários e/ou de pH alcalino. É necessário destacar que um dos principais fatores que transformam o P lábil em não lábil nesses solos é a precipitação do P com Ca, formando compostos pouco solúveis, o que não resulta em liberação de OH^- para o meio. Hettiarachchi et al. (2006) verificaram que a disponibilidade e difusão do P de fertilizantes granulados, aplicados a solos calcários, foram fortemente reduzidas em função da precipitação do P, formando compostos de baixa solubilidade com Ca, isso ocorreu na zona imediatamente adjacente ao grânulo.

Difusão do P - Visualização da zona de difusão do P ao longo do tempo

Nas tabelas 2.4 e 2.5 e figuras 2.7 e 2.8, são apresentados os resultados e imagens da visualização da zona de difusão do P dos fertilizantes, ao longo do tempo de incubação. As áreas da zona de difusão foram transformadas para diâmetro (D), por meio da equação 2.1.

$$D = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \; x\, 2 \qquad (2.1)$$

Em que A é a área da zona de difusão.

A difusão dos fertilizantes foi maior no solo de baixa adsorção. No solo LVA – baixa adsorção, a difusão do P dos fertilizantes, ao final do período de incubação (43 dias), variou de 3,44 a 4,58 cm de diâmetro entre os tratamentos. Por outro lado, no LV – alta adsorção, a

variação entre os fertilizantes foi de 2,03 a 2,56 cm. As diferenças de difusão dos fertilizantes, entre os dois solos, podem ser visualmente verificadas nas das figuras 2.7 e 2.8.

A difusão ocorreu de forma rápida para todos os fertilizantes, na análise realizada 1 dia após a incubação, a extensão da zona da difusão já havia alcançado cerca de 70 a 80 % do máximo que chegou aos 43 dias, no LVA – baixa adsorção e LV – alta adsorção, respectivamente. Após o contato do fertilizante com solo, água move-se rapidamente para o interior do grânulo, com isso, a maior parte dos compostos solúveis presentes, movem-se para fora do grânulo na primeira semana após a aplicação (WILLIAMS, 1971). Lawton e Vomocil (1954) verificaram que 50 a 80 % do P do SFT moveram-se para fora do grânulo em apenas 24 horas após a aplicação.

Dentre os fertilizantes totalmente acidulados, verificou-se que o SFT apresentou difusão um pouco mais lenta do que o MAP e MES. Porém, alcançando a mesma extensão da zona da zona de difusão ao final do período de avaliação. Possivelmente, essas diferenças se devem a dinâmica do íon acompanhante do P nos fertilizantes. O MES e MAP possuem o P ligado ao NH_4 (P-NH_4), enquanto o SFT possui o P ligado ao Ca (P-Ca). O N é um elemento muito mais dinâmico no solo do que o Ca, provavelmente o N se difundiu rapidamente da região de aplicação do fertilizante, ao contrário do Ca. Assim, facilitando a retrogradação da formação P-Ca do fertilizante, reduzindo a velocidade de difusão do P.

Os fertilizantes produzidos com MAP na composição, difundiram mais no solo do que os fertilizantes produzidos com SFT, esse comportamento foi verificado em ambos os solos. Dentre os fertilizantes produzidos com e sem S^0 na composição, na média geral das avaliações, observou-se maior difusão nos fertilizantes com S^0. Porém, poucas diferenças foram verificadas na última avaliação (43 dias). Os fertilizantes totalmente acidulados apresentaram maior difusão do que os fertilizantes produzidos, nos dois solos estudados. No entanto, as diferenças entre as fontes foram menos acentuadas no solo LV-alta adsorção.

Tabela 2.4 - Diâmetro da zona de difusão do P aos 1, 8, 15, 29 e 43 dias, após a adição dos fertilizantes no centro da placa de petri no solo LVA – baixa adsorção

Fertilizante	**Tempo após aplicação e incubação do solo com fertilizante**					
	1 dia	8 dias	15 dias	29 dias	43 dias	**Média**
	Diâmetro (cm)					
MES	3,12 A e	3,95 A d	4,27 A c	4,44 A b	4,58 A a	4,07 A
MAP	3,13 A e	3,94 A d	4,24 A c	4,40 A b	4,50 AB a	4,04 A
TSP	2,74 BC e	3,71 B d	4,04 B c	4,25 B b	4,45 B a	3,84 B
MAP+PR	2,72 C e	3,20 C d	3,43 C c	3,56 C b	3,70 C a	3,32 D
MAP+FN+S^0[2:1]	2,79 BC e	3,25 C d	3,46 C c	3,61 C b	3,73 C a	3,36 C
MAP+FN+S^0[1:1]	2,82 B d	3,28 C c	3,50 C b	3,59 C b	3,73 C a	3,38 C
SFT+FN	2,42 D d	2,96 D c	3,19 D b	3,38 D a	3,44 E a	3,07 E
SFT+FN+ S^0[2:1]	2,43 D e	2,97 D d	3,24 D c	3,38 D b	3,59 D a	3,12 D
CV (%)	1,67					

Colunas e linhas seguidas de iguais não diferem significativamente (P≤0,05) pelo teste LSD. (i) Letras maiúsculas – comparação de diferentes fertilizantes no mesmo tempo de incubação; (ii) Letras minúsculas – comparação de um mesmo fertilizante nos diferentes tempos de incubação

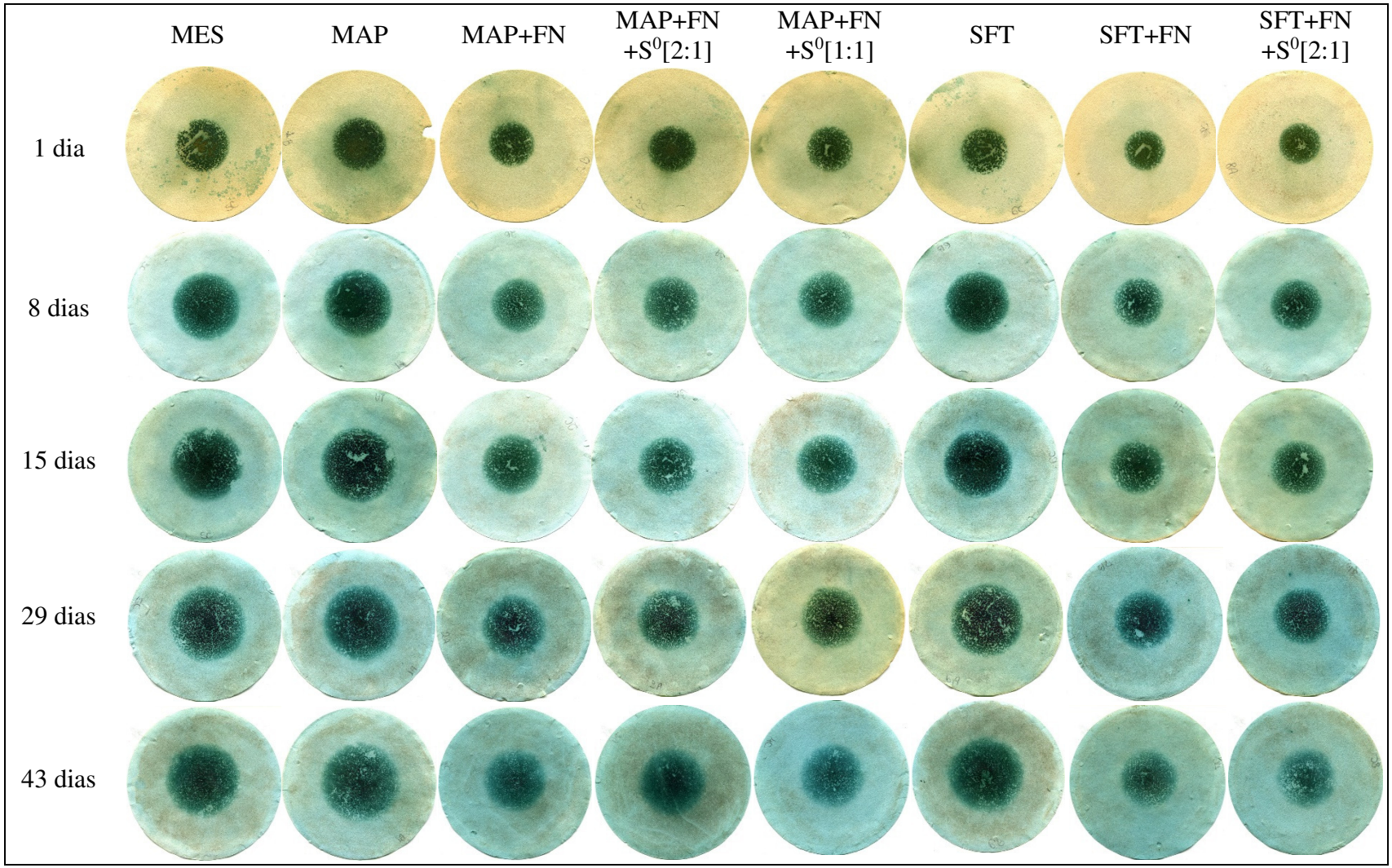


Figura 2.7 - Visualização da zona de difusão do P aos 1, 8, 15, 19 e 43 após adição dos fertilizantes e incubação no LVA – baixa adsorção. Apenas uma repetição é mostrada, todas as repetições apresentaram resultados semelhantes

Tabela 2.5 - Diâmetro da zona de difusão do P aos 1, 8, 15, 29 e 43 dias, após a adição dos fertilizantes no centro da placa de petri no solo LV – alta adsorção

Fertilizante	**Tempo após aplicação e incubação do solo com fertilizante**																		
	1 dia			8 dias			15 dias			29 dias			43 dias			**Média**
	Diâmetro (cm)															
MÊS	2,27	A	b	2,56	A	a	2,52	A	a	2,53	A	a	2,55	A	a	2,48 A
MAP	2,20	A	b	2,49	A	a	2,54	A	a	2,52	A	a	2,55	A	a	2,46 A
SFT	1,95	B	d	2,39	B	c	2,44	B	bc	2,48	A	ab	2,56	A	a	2,36 B
MAP+FN	1,72	C	c	1,79	D	c	2,05	DE	b	2,09	C	ab	2,15	BC	a	1,96 E
MAP+FN+S^0[2:1]	1,78	C	d	1,97	C	c	2,10	CD	b	2,16	BC	ab	2,19	B	a	2,03 D
MAP+FN+S^0[1:1]	1,77	C	c	2,04	C	b	2,17	C	a	2,18	B	a	2,22	B	a	2,07 C
SFT+FN	1,45	D	d	1,76	D	c	1,94	F	b	1,96	D	ab	2,03	D	a	1,83 G
SFT+FN+S^0[2:1]	1,50	D	d	1,83	D	c	2,00	EF	b	2,01	D	ab	2,09	CD	a	1,89 F
CV (%)	2,28															

Colunas e linhas seguidas de letras iguais não diferem significativamente ($P \leq 0,05$) pelo teste LSD. (i) Letras maiúsculas – comparação de diferentes fertilizantes no mesmo tempo de incubação; (ii) Letras minúsculas – comparação de um mesmo fertilizante nos diferentes tempos de incubação

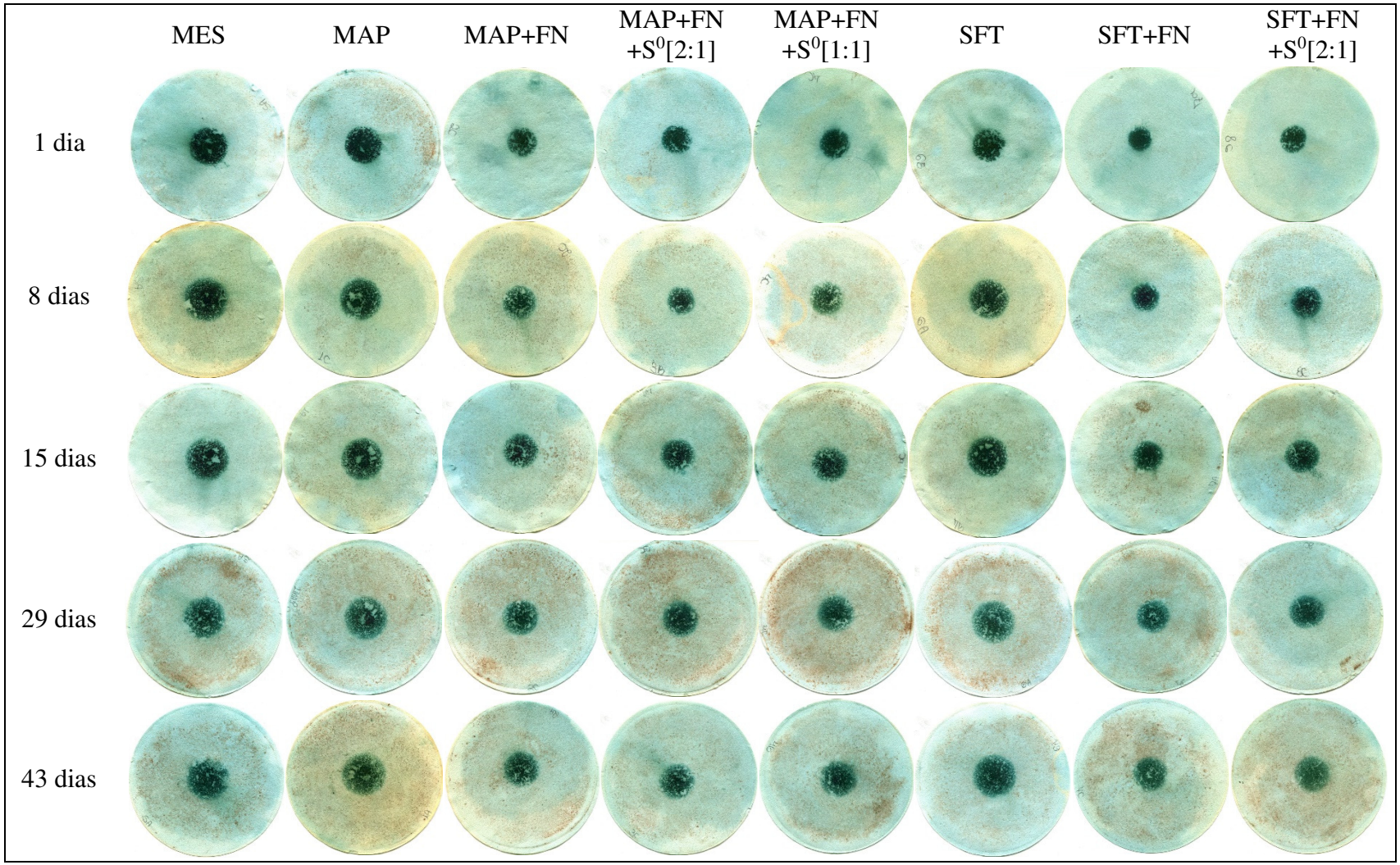


Figura 2.8 - Visualização da zona de difusão do P aos 1, 8, 15, 19 e 43 após adição dos fertilizantes e incubação no LV – alta adsorção. Apenas uma repetição é mostrada, todas as repetições apresentaram resultados semelhantes

Difusão do P – Análise química do P-total

O total de P adicionado pelos fertilizantes, em cada placa de petri, foi calculado por meio do balanço de massas das secções e dos resultados de P total. Verificou-se que as mesmas quantidades de P foram adicionadas em todas unidades experimentais (8,0 mg/placa de petri ± 0,07 mg).

Com os resultados do P-total (Figuras 2.9 e 2.10), comprovou-se a maior difusão do dos fertilizantes no solo com baixa adsorção. Por exemplo, no LVA - baixa adsorção, cerca de 25 % do P dos fertilizantes MES e MAP chegaram até a terceira secção (13,5 – 25,5 mm do ponto de aplicação), enquanto no LV – alta adsorção, apenas cerca de 5 %. Além disso, no solo de alta adsorção, cerca de 70 % do P desses fertilizantes foram encontrados na primeira secção, enquanto no solo de baixa adsorção apenas 35 %. Ou seja, mais de dois terços do P dos fertilizantes, no solo de alta adsorção, ficou restrito a região de 15,5 mm de diâmetro.

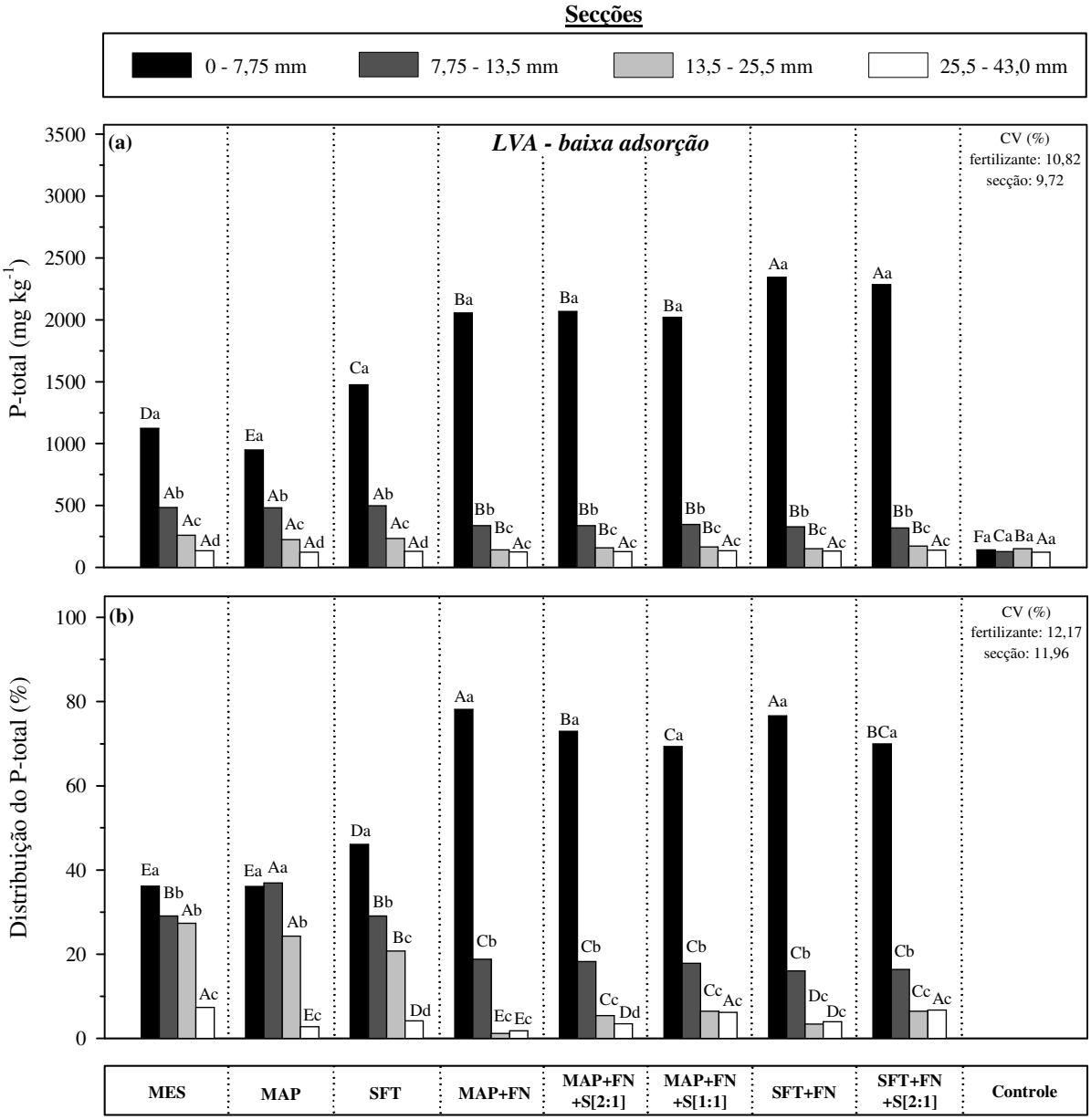
Os principais fatores que afetam a difusão do P são: o teor de água no solo, a CMAP e a quantidade de P adicionado via fertilizante que permanece na forma lábil após as reações químicas com o solo (LEHR et al. 1959; DEGRYSE; McLAUGHLIN, 2014). Porém, em alguns casos, esses fatores não alteram necessariamente a disponibilidade do P. Por exemplo, McBeath et al. (2012) avaliaram a difusão e disponibilidade do P e Zn de fertilizantes granulados e líquidos, aplicados em solo seco e úmido, com 80 % da capacidade máxima de retenção de água. Os autores verificaram que a difusão foi reduzida no solo seco, porém, não alterou a disponibilidade do P e Zn para as plantas.

A difusão do P é inversamente correlacionada com a CMAP do solo. Os dados do presente estudo corroboram diversos autores que verificaram que quanto maior a CMAP do solo menor a difusão do P do fertilizante (WILLIAMS, 1971; LOMBI et al., 2004a; DEGRYSE; McLAUGHLIN, 2014). Outro fator que também afeta a difusão do P no solo, porém, em menor magnitude, é a granulometria das partículas do solo, pois, quando menor as partículas do solo maior a tortuosidade dos poros (LOMBI et al. 2004a). Dessa forma, é esperado que em solos argilosos a difusão seja menor do que em solos arenosos, considerando apenas o tamanho das partículas dos solos. Provavelmente, esse fator também contribuiu para a maior difusão dos fertilizantes no solo LVA – baixa adsorção, de textura arenosa, do que no LV – alta adsorção, de textura muito argilosa.

Por meio do P-total também se comprovou maior difusão do P nos fertilizantes com S^0 na composição. O P dos fertilizantes MAP+FN+S^0[2:1] e MAP+FN+S^0[1:1] difundiu mais em ambos os solos do que o fertilizante MAP+FN. Também se verificou maior difusão do P

do SFT+FN+S^0[2:1] comparado ao SFT+FN, porém, apenas no solo LVA – baixa adsorção. Esses resultados sugerem que a presença do S^0 no grânulo favoreceu a solubilização do FN, aumentando a quantidade de P disponível pelo fertilizante, e, consequentemente, resultando em maior difusão do P nos fertilizantes com S^0. Essa premissa é fortalecida quando analisamos a porcentagem de P total na primeira secção da placa de petri (0 – 7,75 mm). Os fertilizantes que mais difundiram no solo, com S^0, apresentaram menor porcentagem de P na primeira secção do que os fertilizantes sem S^0 na composição, indicando que mais P do FN saiu do grânulo nesses fertilizantes. Uma vez que, o resíduo do grânulo ao fim do período de incubação, foi homogeneizado com o solo da primeira secção.

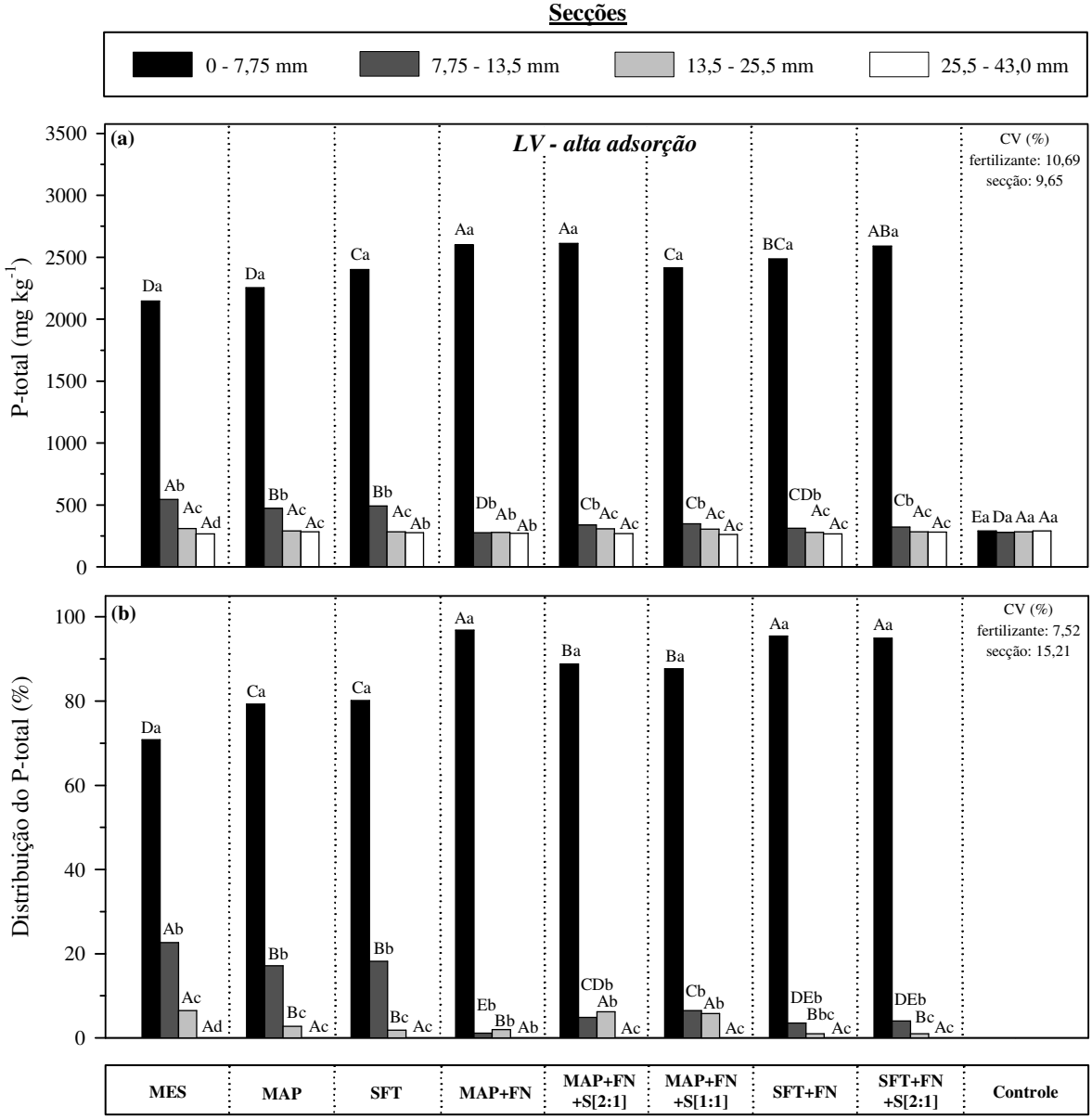
Com base nos resultados de difusão do P, podemos verificar que a porção do solo que realmente é fertilizada se restringe a poucos milímetros do ponto de aplicação dos fertilizantes. Esse comportamento é agravado em solos com alta CMAP. Esses resultados concordam com vários trabalhos da literatura (LAWTON; VOMOCIL, 1954; WILLIAMS, 1970; LOMBI et al. 2004). A difusão do P dos fertilizantes é um importante fator a ser considerado no manejo da adubação fosfatada. Por exemplo, Degryse e McLaughlin (2014) modelaram o volume de solo fertilizado pela aplicação de 20 kg ha^{-1} de P, por meio de fertilizante totalmente acidulado, aplicado a lanço, em solos com baixa e alta CMAP. Os autores verificaram que no solo com baixa CMAP, um ano após aplicação do fertilizante toda a camada superficial (10 cm de profundidade) teria sido fertilizada. Por outro lado, no solo com alta CMAP, apenas 4 % da mesma camada teria sido fertilizada.



Figuras 2.9 - (a) Teor do P total do solo (LVA – baixa adsorção) nas secções da placa de petri, coletadas em diferentes distâncias a partir do ponto de aplicação dos fertilizantes e (b) porcentagem do P total do fertilizante em cada secção (%P_fS_i) calculado segundo proposto por Lombi et al. (2004):

$$\% \ P_fS_i = \left[\frac{(Pf)Si * Wi}{\sum i=1-4\ ((Pf)Si * Wi)}\right]$$

Em que: **i** é a secção da placa de petri (1 a 4); **(Pf)Si** e **Wi** representam a concentração de P total derivado do fertilizante e a massa de solo em cada secção, respectivamente. O (Pf)Si foi calculado subtraindo a concentração de P do tratamento controle (134,4 mg kg^{-1} de P) dos demais tratamentos com fertilizantes. Colunas seguidas de letras iguais não diferem significativamente ($P \leq 0,05$) pelo teste LSD. (i) Letras maiúsculas – comparação de diferentes fertilizantes na mesma secção; (ii) Letras minúsculas – comparação entre as secções de um fertilizante



Figuras 2.10 **-** (a) Teor do P total do solo (LV – alta adsorção) nas secções da placa de petri, coletadas em diferentes distâncias a partir do ponto de aplicação dos fertilizantes e (b) porcentagem do P total do fertilizante em cada secção (%P_fS_i) calculado segundo proposto por Lombi et al. (2004):

$$\% \ P_fS_i = \left[\frac{(Pf)Si * Wi}{\sum i=1-4\ ((Pf)Si * Wi)}\right]$$

Em que: **i** é a secção da placa de petri (1 a 4); **(Pf)Si** e **Wi** representam a concentração de P total derivado do fertilizante e a massa de solo em cada secção, respectivamente. O (Pf)Si foi calculado subtraindo a concentração de P do tratamento controle (288,7 mg kg^{-1} de P) dos demais tratamentos com fertilizantes. Colunas seguidas de letras iguais não diferem significativamente ($P \leq 0,05$) pelo teste LSD. (i) Letras maiúsculas – comparação de diferentes fertilizantes na mesma secção; (ii) Letras minúsculas – comparação entre as secções de um fertilizante

Disponibilidade do P e S

Praticamente não houve diferença no teor de P-disponível extraído pela resina entre os fertilizantes totalmente acidulados, nas secções do LV – alta adsorção (Figura 2.12). Esse resultado é corroborado analisando o teor de P-disponível em toda placa de petri (Figura 2.13 a), onde também não se verificou diferença entre os fertilizantes MAP, MES e SFT. Por outro lado, no solo LVA – baixa adsorção, o SFT apresentou menor disponibilidade de P do que os fertilizantes MAP e MES, considerando o P disponível em toda placa de petri (Figura 2.13 b). Também se verificou que o SFT apresentou menor teor de P-disponível na terceira secção analisada (13,5 a 25,5 mm) (Figura 2.11).

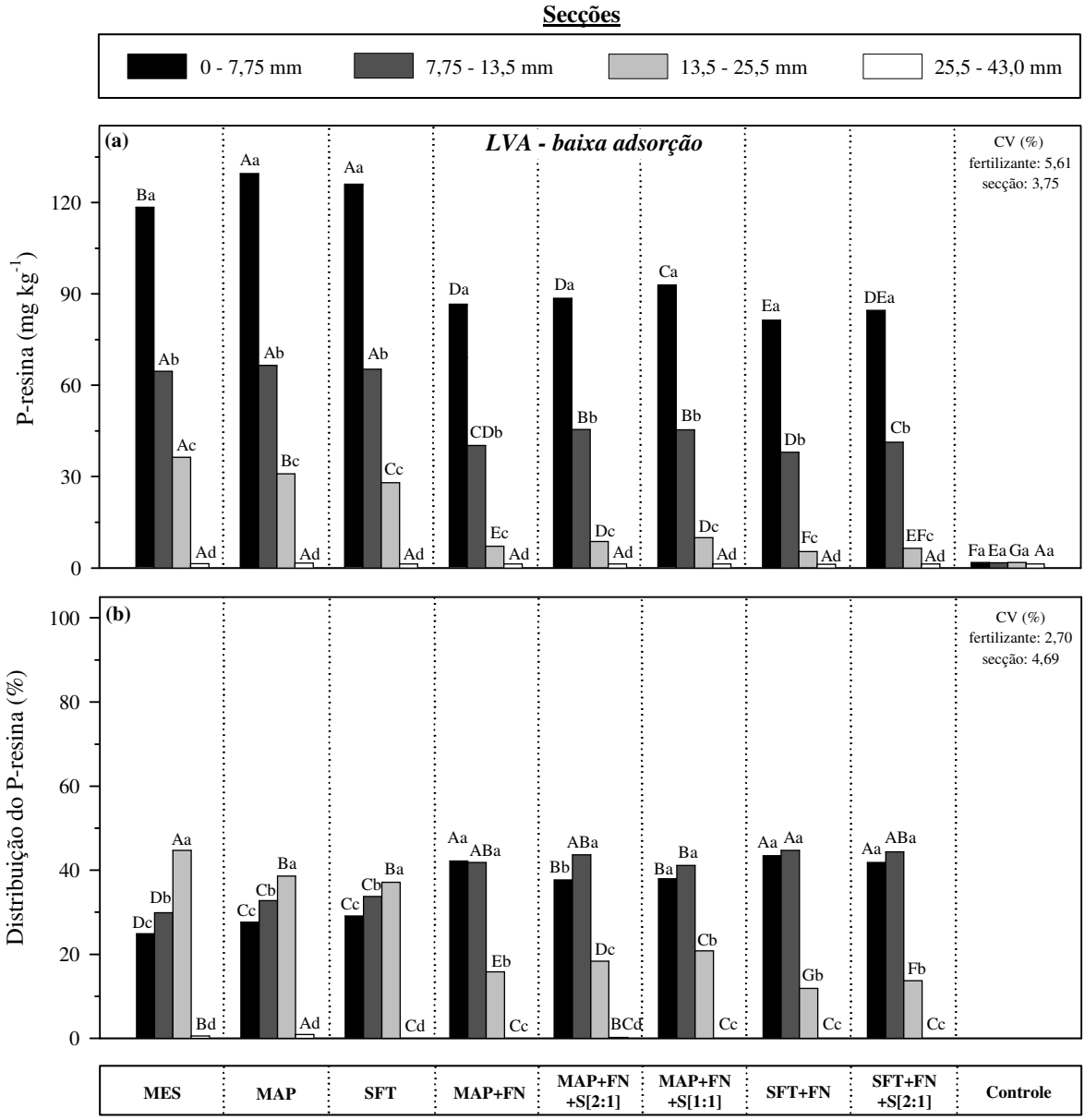
Os fertilizantes produzidos com MAP na composição, no solo LVA-baixa adsorção, proporcionaram maiores teores de P-disponível em toda placa de petri do que os fertilizantes produzidos com SFT (Figura 2.13 b). Verificou-se também desempenho superior dos fertilizantes com MAP em praticamente todas a secções da placa de petri (Figura 2.11). Entretanto, no LV-alta adsorção, não se verificou diferença entre os fertilizantes produzidos com MAP ou SFT (Figura 2.13 b).

Uma possível razão para os menores valores de P-disponível, proporcionado pelo SFT e dos fertilizantes produzidos com ele, no solo LVA-baixa adsorção, deve-se a presença de Ca na composição do fertilizante como íon acompanhante do P. Para que ocorra a total dissolução do P do fertilizante é necessário que o íon acompanhante do P também saia do sistema (SILVA, 2013). Silva (2013) utilizou metodologia semelhante à do presente estudo e analisou a composição elementar dos fertilizantes estudados, antes e após cinco semanas de incubação em um Neossolo Quartzarênico com pH corrigido a 6,5 (CaCl 0,01 mol L^{-1}), o autor verificou que praticamente todo o Ca presente no SFT permaneceu no grânulo após as 5 semanas de incubação (15,8 e 14,8 % antes e após incubação, respectivamente). Por outro lado, todo o nitrogênio presente no MAP (10,7 %), havia deixado o grânulo ao final do período de incubação.

O auto teor de Ca no SFT é um fator ainda mais limitante nos fertilizantes contendo FN na composição. Pois, é bem conhecido que para que ocorra a solubilização dos fosfatos naturais é necessário que os produtos da reação, como o Ca^{2+}, saiam do sistema (RAJAN et al., 1996). Além disso, em condições de alta disponibilidade de Ca^{2+} trocável no solo, a solubilização dos fosfatos naturais é bastante reduzida (KHASAWNEH; DOLL, 1978; CHIEN; MENON, 1995; RAJAN et al., 1996).

Outra hipótese formulada é que em um ambiente com alto teor de Ca^{2+}, mesmo em solos ácidos, precipitados de menor solubilidade como fosfato octacálcico, monetita e brushita podem ser formados entre o P e o Ca^{2+} reduzindo a solubilidade do P. Lombi et al. (2006) verificaram por meio de espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES), que a precipitação do P sob a forma de fosfato octacálcico ou apatita, foi o principal mecanismo responsável pela diminuição da labilidade do P aplicado via MAP granulado em um solo calcário. Os autores também verificaram que com aplicação do MAP na forma líquida, maior quantidade de P foi mantido na forma de fosfato monocálcico. Com os resultados das análises de XANES do presente estudo, questionamentos acerca da formação de compostos de menor solubilidade de P-Ca poderão ser elucidados.

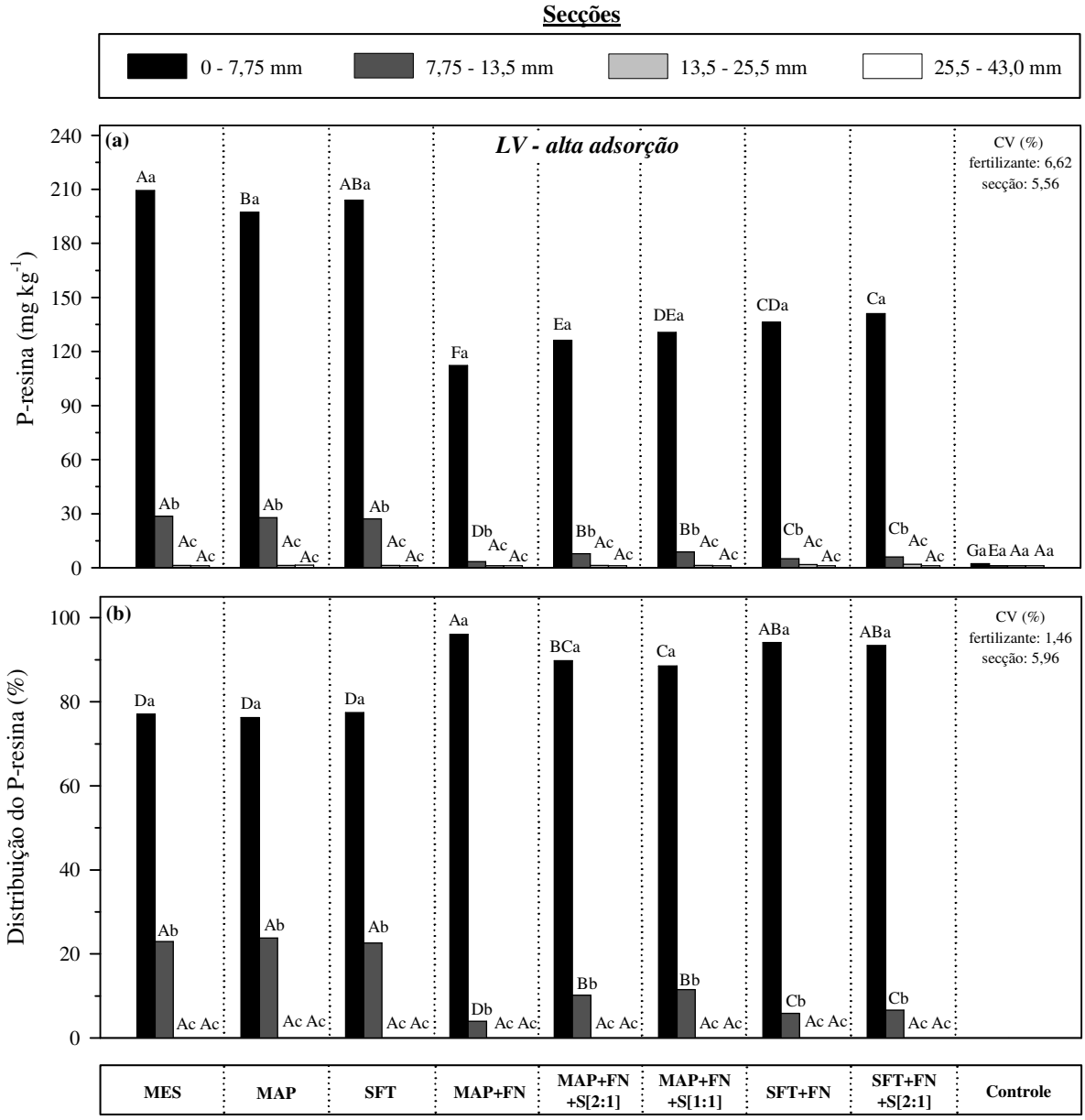
Os fertilizantes com S^0 na composição, MAP+FN+S^0[2:1] e MAP+FN+S^0[1:1], proporcionaram maiores teores de P-disponível do que o MAP+FN, em ambos os solos. Esse desempenho foi verificado tanto no aumento da disponibilidade do P nas secções das placas de petri (Figuras 2.11 a e 2.12 a), como também nos resultados do total de P-disponível em toda a placa (Figura 2.13 a, b). Entretanto, não foi verificada diferença significativa entre os fertilizantes SFT+FN e SFT+FN+S^0[2:1] na disponibilidade de P em toda a placa de petri, em ambos os solos. Analisando os teores de P em cada secção, verificou-se pequena superioridade do tratamento com S^0 apenas na segunda secção da placa de petri (7,75 a 13,5 mm), do solo LVA – baixa adsorção. Conforme discutido anteriormente, o alto teor de Ca do SFT, pode ter prejudicado a solubilização do FN presente no grânulo, reduzindo o efeito da acidez proveniente da oxidação do S^0 em solubilizar o FN.



Figuras 2.11 - (a) Teor de P disponível (resina) do solo (LVA – baixa adsorção) nas secções da placa de petri, coletadas em diferentes distâncias a partir do ponto de aplicação dos fertilizantes e (b) porcentagem do P disponível (resina) do fertilizante em cada secção (%P_fS_i) calculado segundo proposto por Lombi et al. (2004):

$$\% \ P_fS_i = \left[\frac{(Pf)Si * Wi}{\sum i=1-4\ ((Pf)Si * Wi)}\right]$$

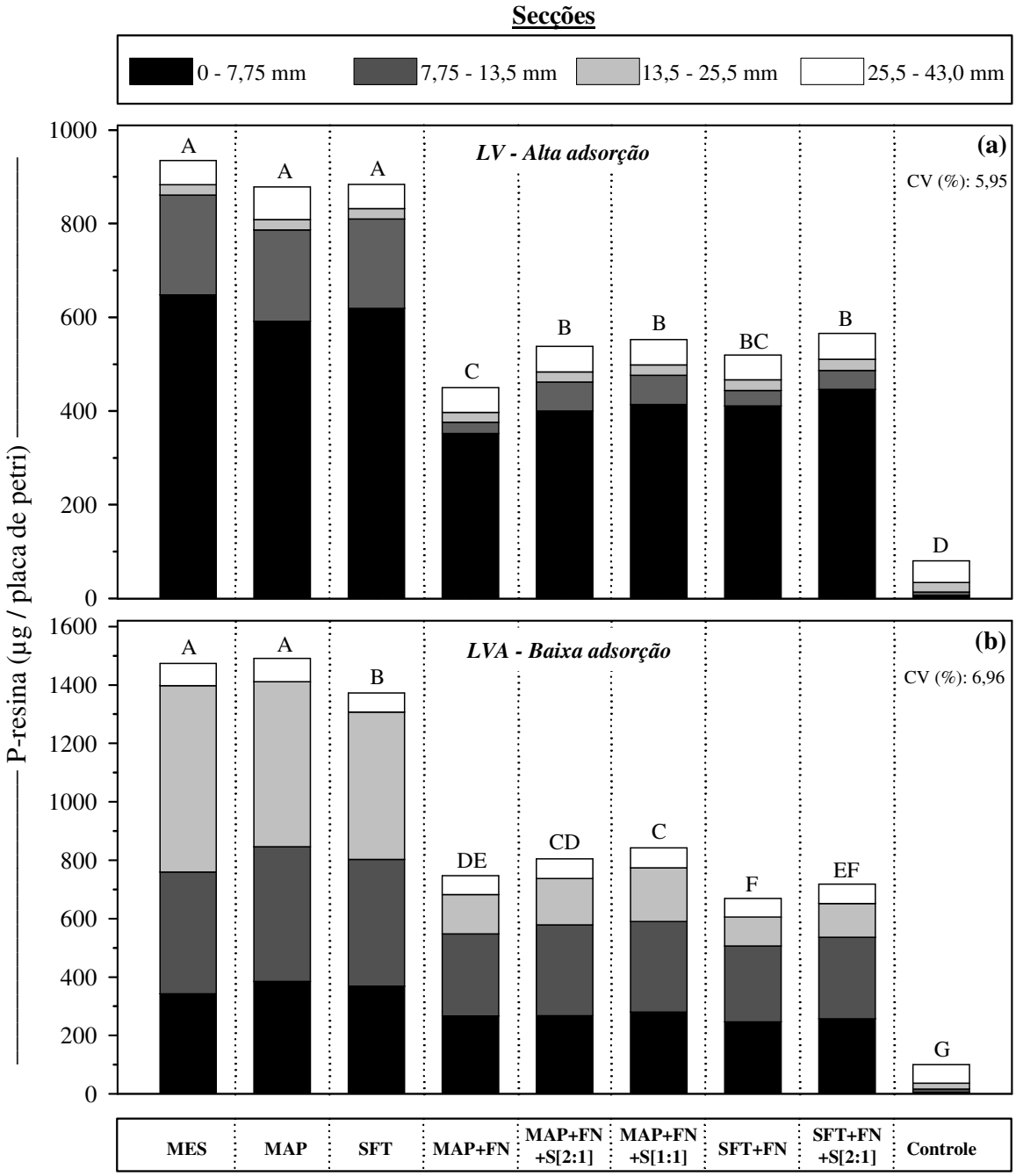
Em que: **i** é a secção da placa de petri (1 a 4); **(Pf)Si** e **Wi** representam a concentração de P disponível (resina) derivado do fertilizante e a massa de solo em cada secção, respectivamente. O (Pf)Si foi calculado subtraindo a concentração de P disponível do tratamento controle (1,7 mg kg^{-1} de P) dos demais tratamentos com fertilizantes. Colunas seguidas de letras iguais não diferem significativamente ($P \leq 0,05$) pelo teste LSD. (i) Letras maiúsculas – comparação de diferentes fertilizantes na mesma secção; (ii) Letras minúsculas – comparação entre as secções de um fertilizante



Figuras 2.12 **-** (a) Teor de P disponível (resina) do solo (LV – alta adsorção) nas secções da placa de petri, coletadas em diferentes distâncias a partir do ponto de aplicação dos fertilizantes e (b) porcentagem do P disponível (resina) do fertilizante em cada secção (%P_fS_i) calculado segundo proposto por Lombi et al. (2004):

$$\% \ P_fS_i = \left[\frac{(Pf)Si * Wi}{\sum i=1-4 \ ((Pf)Si * Wi)}\right]$$

Em que: **i** é a secção da placa de petri (1 a 4); **(Pf)Si** e **Wi** representam a concentração de P disponível (resina) derivado do fertilizante e a massa de solo em cada secção, respectivamente. O (Pf)Si foi calculado subtraindo a concentração de P disponível do tratamento controle (1,4 mg kg^{-1} de P) dos demais tratamentos com fertilizantes. Colunas seguidas de letras iguais não diferem significativamente ($P \leq 0,05$) pelo teste LSD. (i) Letras maiúsculas – comparação de diferentes fertilizantes na mesma secção; (ii) Letras minúsculas – comparação entre as secções de um fertilizante



Figuras 2.13 - Total de P disponível (resina) por placa de petri. (a) LV – alta adsorção e (b) LVA – baixa adsorção. Colunas seguidas de letras iguais não diferem significativamente (P≤0,05) pelo teste LSD

Nas figuras 2.14, 2.15 e 2.16 são mostrados os resultados do S disponível, extraído com $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$ (500 mg L^{-1} de P). Em função dos diferentes teores de S nos fertilizantes, quantidades diferentes de S foram adicionadas por tratamento, pois, o nutriente balanceado em todos os tratamentos foi o P. Dessa forma, apenas as comparações entre as secções das placas de petri de um mesmo fertilizante foram consideradas.

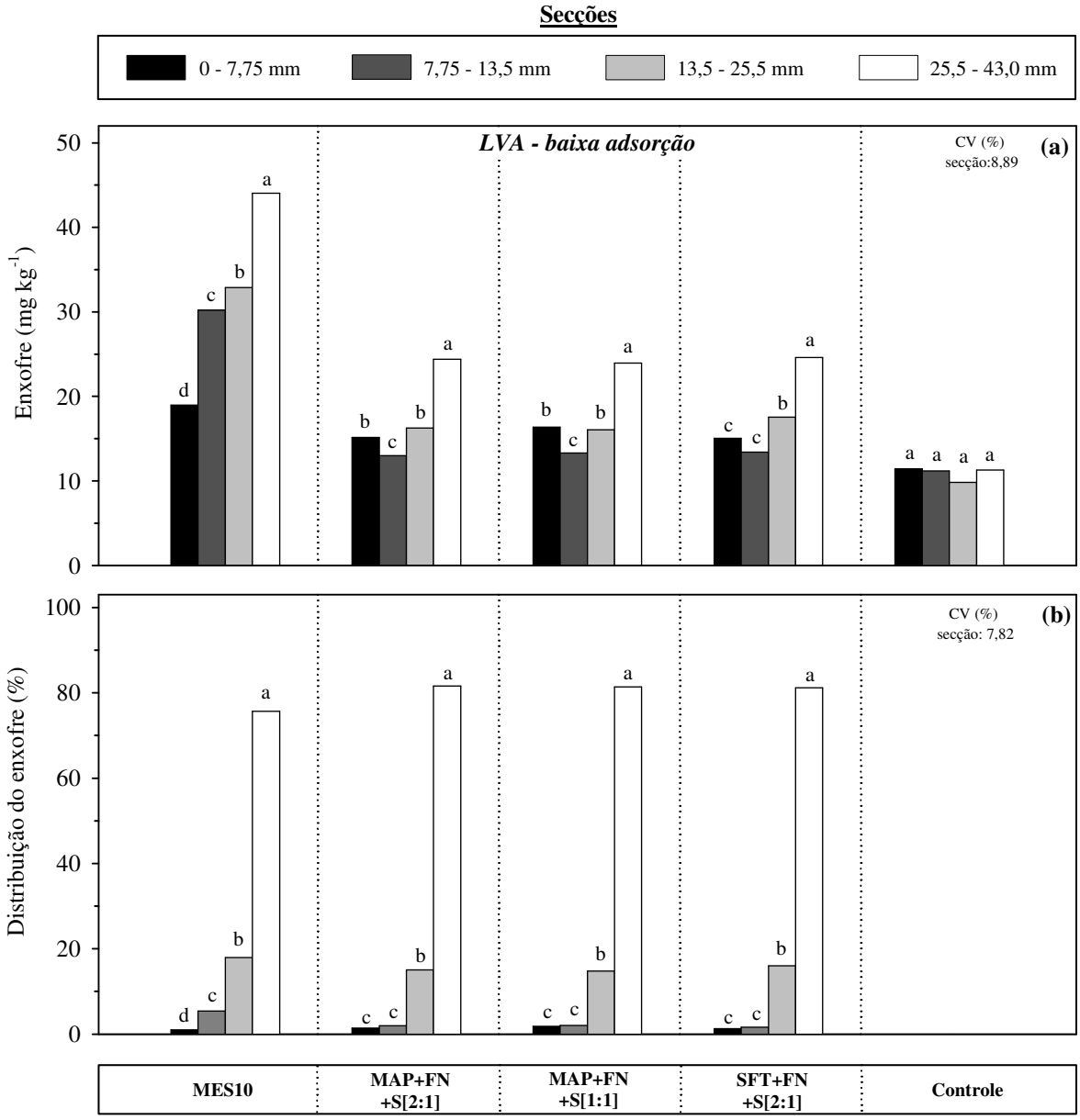
A dinâmica do sulfato (SO_4^{2-}) nas placas de petri apresentou comportamento oposto ao P. O SO_4^{2-} tendeu a se acumular nas secções mais distantes do ponto de aplicação dos grânulos, exatamente onde começou a sessar a difusão do P dos fertilizantes. No solo LVA – baixa adsorção, que, de forma geral, a difusão do P dos fertilizantes chegou até a terceira secção da placa de petri (13,5 a 25,5 mm), foi exatamente a partir desse ponto que o SO_4^{2-} começou a se acumular (Figura 2.14 b). No LV – alta adsorção, quase todo o P dos fertilizantes ficou restrito a primeira secção, dessa forma, o SO_4^{2-} começou a se acumular desde a segunda secção da placa de petri (7,75 a 13,5 mm) (Figura 12.15 b). Esse comportamento do SO_4^{2-} nas placas de petri deve-se a competição pelos sítios de adsorção com o ânion $H_2PO_4^-$. Com a difusão do P dos fertilizantes, a maioria dos sítios disponíveis para a adsorção de ânions foram ocupados pelo $H_2PO_4^-$, que possui maior afinidade para adsorção as partículas do solo do que o SO_4^{2-} (ALVAREZ V. et al., 2007). Dessa forma, fez com que o SO_4^{2-} migrasse para secções mais distantes do ponto de aplicação dos fertilizantes, onde havia sítios disponíveis para sua adsorção.

As quantidades de S extraídas das placas de petri, que receberam os fertilizantes produzidos, foram mais de duas vezes superiores às quantidades extraídas no tratamento controle, em ambos os solos. No tratamento com MES, o total de S extraído foi quatro vezes maior do que no controle (Figura 2.16). Maiores teores de S disponível nesse tratamento já eram esperados, pois, o MES contém metade do teor total de S na forma de SO_4^{2-}.

Cerca de 4,5 mg de S foram adicionados por placa de petri por meio dos fertilizantes MAP+FN+S^0[2:1] e SFT+FN+S^0[2:1]. Com o fertilizante MAP+FN+S^0[1:1] o dobro de S foi adicionado (~9 mg). Porém, praticamente as mesmas quantidades de SO_4^{2-} foram extraídas das placas de petri que receberam esses fertilizantes, com comportamento semelhante em ambos solos (Figura 2.16). Ou seja, a quantidade de S^0 oxidado a SO_4^{2-} foram semelhantes nesses tratamentos. Esse fato já era esperado, pois, a oxidação do S^0 a SO_4^{2-} é lenta, e, em função do curto tempo do experimento (43 dias), não era esperado que todo S^0 desses fertilizantes fosse oxidado. Degryse et al. (2016) avaliaram em um experimento de incubação de longa duração, a taxa de oxidação do S^0 a SO_4^{2-} de fertilizantes contendo S^0 na composição, entre eles o MES9 (MAP +7% de S^0 +2% SO_4^{2-}) e MES15 (MAP+7,5% de S^0 e 7,5% SO_4^{2-}).

Os autores utilizaram três solos, sendo um proveniente do município de Sorriso-MT, Brasil. Após 36 semanas de incubação cerca de 63 % do S^0 contido nos fertilizantes MES9 e MES15 haviam sido oxidados a SO_4^{2-}.

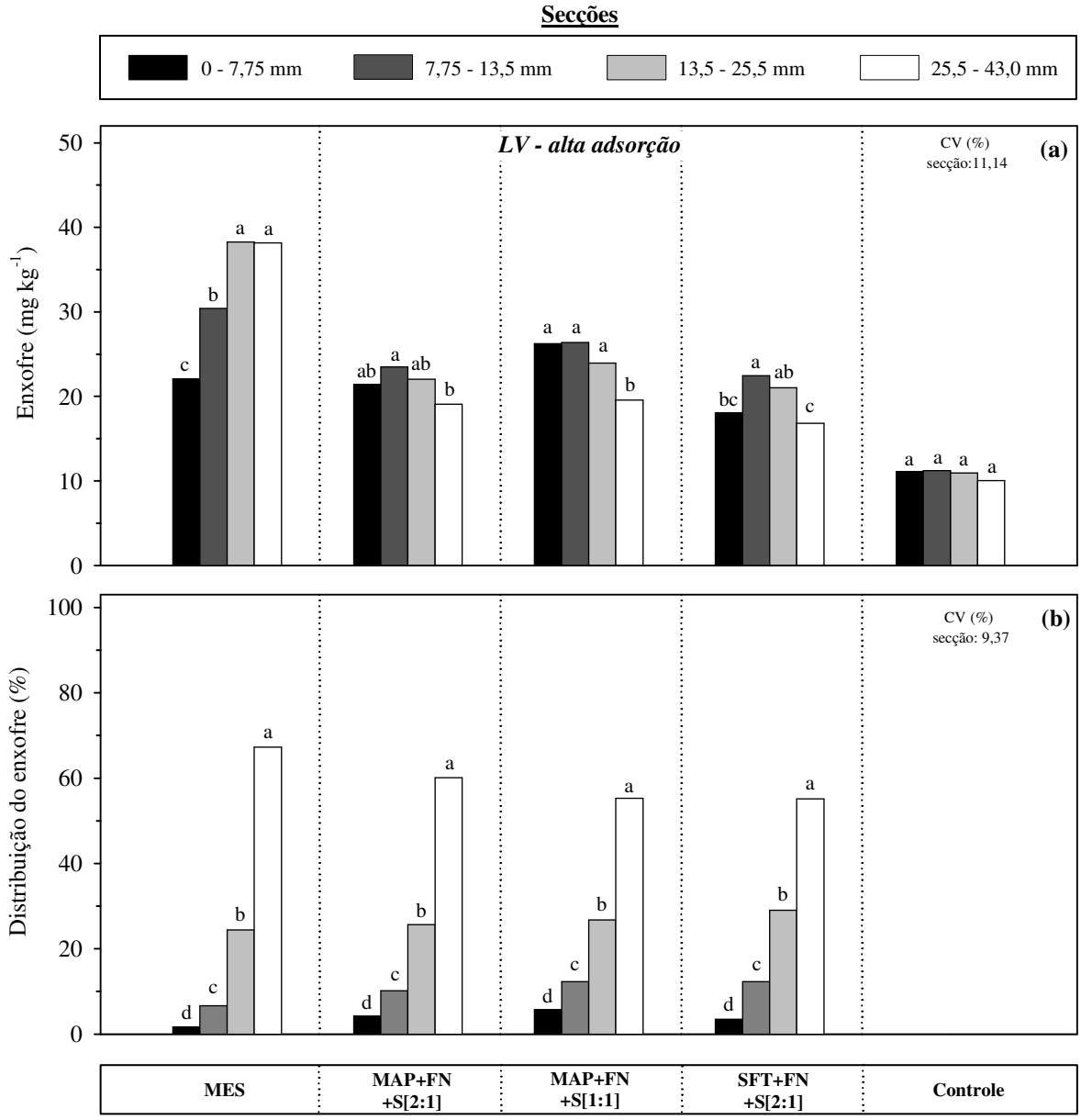
Conforme relatado anteriormente, também não foram verificadas diferenças entre os fertilizantes MAP+FN+S^0[2:1] e MAP+FN+S^0[1:1] na difusão e disponibilidade do P. A única diferença entre esses fertilizantes é o teor de S^0 na composição, assim, diferenças na dinâmica e disponibilidade do P desses fertilizantes, só seriam esperadas se a taxa de oxidação do S^0 contido neles fosse diferente, o que provavelmente não ocorreu, visto por meio do S-disponível extraído das placas de petri.



Figuras 2.14 -(a) Teor de S disponível, extraído com $Ca(H_2PO_4)_2$ (500 mg L^{-1} de P) do solo LVA – baixa adsorção, nas secções da placa de petri, coletadas em diferentes distâncias a partir do ponto de aplicação dos fertilizantes e (b) porcentagem do S disponível do fertilizante em cada secção ($\%S_fS_i$) calculado segundo equação:

$$\% \ S_fS_i = \left[\frac{(Sf)Si * Wi}{\sum i=1-4 \ ((Sf)Si * Wi)}\right]$$

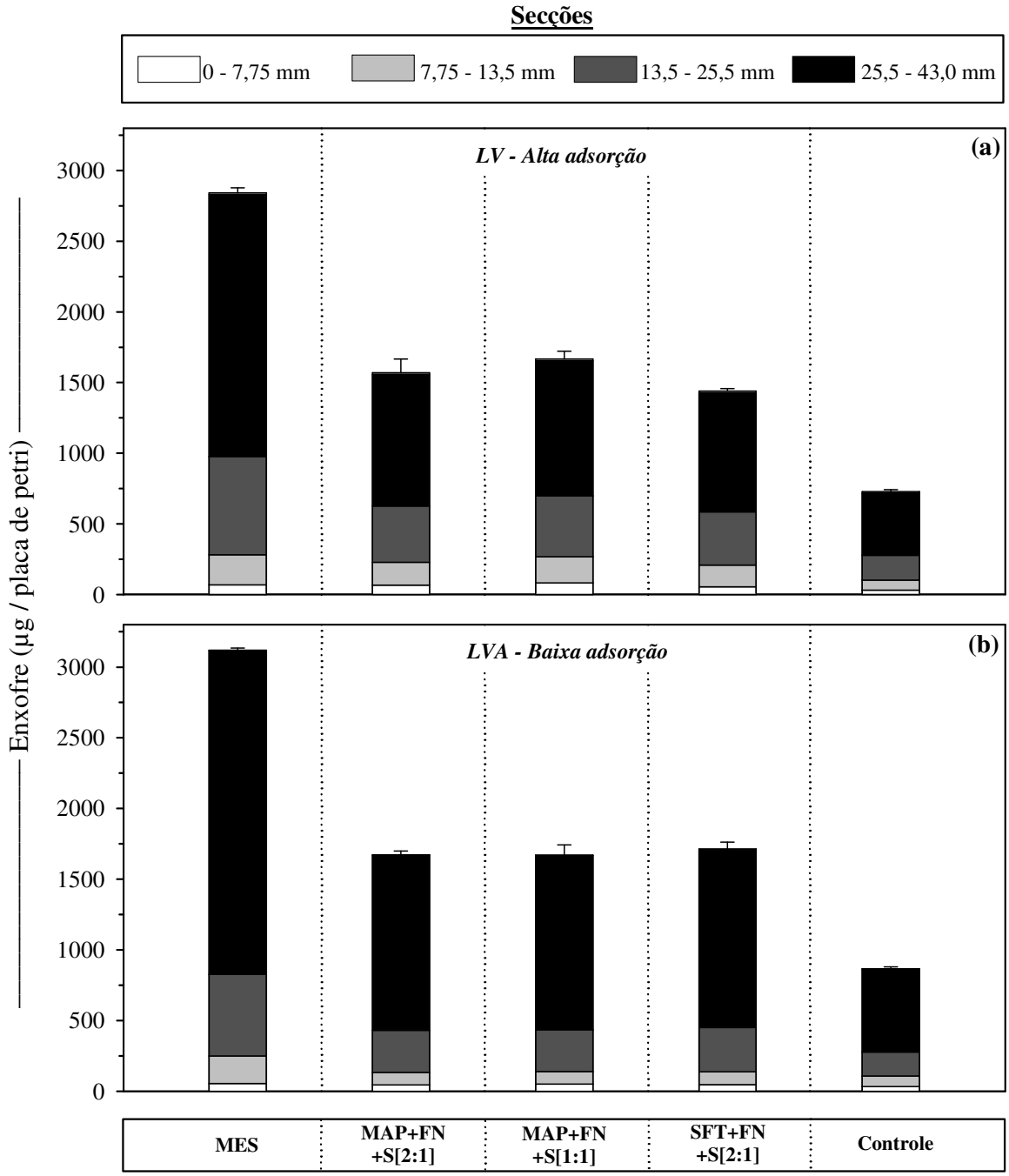
Em que: **i** é a secção da placa de petri (1 a 4); **(Sf)Si** e **Wi** representam a concentração de S disponível derivado do fertilizante e a massa de solo em cada secção, respectivamente. O (Sf)Si foi calculado subtraindo a concentração de S disponível do tratamento controle (10,9 mg kg^{-1} de S) dos demais tratamentos com fertilizantes. Colunas seguidas de letras iguais não diferem significativamente ($P \leq 0,05$) pelo teste LSD. As letras comparam as secções da placa de petri de um mesmo fertilizante



Figuras 2.15 -(a) Teor de S disponível, extraído com $Ca(H_2PO_4)_2$ (500 mg L^{-1} de P) do solo LV – alta adsorção, nas secções da placa de petri, coletadas em diferentes distâncias a partir do ponto de aplicação dos fertilizantes e (b) porcentagem do S disponível do fertilizante em cada secção ($\%S_fS_i$) calculado segundo equação:

$$\% \ S_fS_i = \left[\frac{(Sf)Si * Wi}{\sum i=1-4 \ ((Sf)Si * Wi)}\right]$$

Em que: **i** é a secção da placa de petri (1 a 4); **(Sf)Si** e **Wi** representam a concentração de S disponível derivado do fertilizante e a massa de solo em cada secção, respectivamente. O (Sf)Si foi calculado subtraindo a concentração de S disponível do tratamento controle (10,6 mg kg^{-1} de S) dos demais tratamentos com fertilizantes. Colunas seguidas de letras iguais não diferem significativamente ($P \leq 0,05$) pelo teste LSD. As letras comparam as secções da placa de petri de um mesmo fertilizante



Figuras 2.16 - Total de S disponível por placa de petri, extraído com $Ca(H_2PO_4)_2$ (500 mg L^{-1} de P). (a) LV – alta adsorção e (b) LVA – baixa adsorção. Barras de erro representam o erro padrão das cinco repetições do estudo

2.4 Conclusões

A difusão do fósforo (P) dos fertilizantes foi diretamente influenciada pela capacidade máxima de adsorção de fósforo dos solos (CMAP), tendo sido portanto, maior no Latossolo Vermelho Amarelo de baixa CMAP, do que no Latossolo Vermelho de alta CMAP;

Não houve diferenças contundentes na difusão e disponibilidade do P entre os fertilizantes comerciais no Latossolo Vermelho de alta CMAP, porém, no Latossolo Vermelho Amarelo de baixa CMAP, observou-se tendência de maior difusão e disponibilidade do P dos fertilizantes MAP e MES do que o SFT;

Os fertilizantes produzidos com MAP na composição proporcionaram maiores difusões e disponibilidade do P do que os fertilizantes produzidos com SFT, principalmente quando aplicados no Latossolo Vermelho Amarelo de baixa CMAP;

O enxofre elementar melhorou a difusão e a disponibilidade do P nos fertilizantes fosfatados produzidos pela mistura dos fosfatos totalmente acidulados com o fosfato natural reativo de Bayóvar, principalmente nos fertilizantes produzidos com MAP na composição;

Os fertilizantes produzidos com S^0 na composição aumentaram a disponibilidade de SO_4^{2-} em ambos os solos.

Referências

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**, Viçosa, v. 25, p. 27-32, 2000.

ALVAREZ-V.V.H.; ROSCOE, R.; KURIHARA, C.H.; PEREIRA, N.F. Enxofre. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V.V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 595-646.

BARROW, N.J. Reaction of anions and cations with variable-charge soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, n. 38, p. 183-230, 1985.

BENBI, D.K.; GILKES, R.J. The movement into soil of P from superphosphate grains and its availability to plants. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v.12, p.21-36, 1987.

BOUYOUCOS, G.J. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. **Agronomy Journal**, Madison, v. 54, n. 3, p. 464-465, 1962.

BRAGA, J.M.; DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 21, p. 73-85, 1974.

BRASIL Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes, corretivos, inoculantes, substratos e contaminantes**. Brasília, 2007. 140p.

CHIEN, S.H.; MENON, R.G. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 41, p. 227-234, 1995.

CHIEN, S.H.; ADAMS, F.; KHASAWNEH, F.E.; HENAO, J. Effects of combinations of triple superphosphate and a reactive phosphate rock on yield and phosphorus uptake by corn. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 51, p. 1656-1658, 1987.

DEGRYSE, F.; AJIBOYE, B.; BAIRD, R.; SILVA, R.C.; MCLAUGHLIN M.J. Oxidation of elemental sulfur in granular fertilizers depends on the soil-exposed surface area**. Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.80, p.798 - 802, 2016.

DEGRYSE, F.; MCLAUGHLIN, M.J. Phosphorus diffusion from fertilizer: visualization, chemical measurements, and modeling. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.78, p.832-842, 2014.

FRANZINI, V.I.; MURAOKA, T.; CORASPE-LEON, H.M.; MENDES, F.L. Eficiência de fosfato natural reativo aplicado em misturas com superfosfato triplo em milho e soja **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 44, p. 1092-1099, 2009.

GILBERT, N. The disappearing nutrient. **Nature**, New York, v. 461, n. 4, p. 716-718, 2008.

GOLDEN, D.C. WHITE, R.E.; TILLMAN, R.W.; STEWART, R.B. Partially acidulated reactive phosphate rock (PAPR) fertilizer and its reactions in soil. 1. Initial movement of dissolved ions and solubility of the phosphate rock residue. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v.28, p.281-293, 1991.

HEDLEY, M.J.; McLAUGHLIN, M.J. Reactions of phosphate fertilizers and by-products in soils. In: SIMS, T.J.; SHARPLEY, A.N. (Ed.). **Phosphorus:** agriculture and the environment. Madison: ASA, CSSA, SSSA, 2005. p. 181-252. (Agronomy Monografy, 46).

HETTIARACHCHI, G.M.; LOMBI, E.; MCLAUGHLIN, M.J.; CHITTLEBOROUGH, D.; JOHNSTON, C. Chemical behavior of fluid-and granular-Mn and Zn fertilizers in alkaline soils. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v.48, p.238-247, 2010.

HETTIARACHCHI, G.M.; LOMBI, E.; MCLAUGHLIN, M.J.; CHITTLEBOROUGH, D.; SELF, P. Density Changes around Phosphorus Granules and Fluid Bands in a Calcareous Soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.70, p.960-966, 2006.

KHASAWNEH, F.E.; DOLL, E.C. The use of phosphate rock for direct application to soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 30, p. 159-206, 1978.

LAWTON, K.; VOMOCIL, J.A. The dissolution and migration of phosphorus from granular superphosphate in some Michigan soils. **Soil Science Society America Proceedings**, Madison, v.18, p.26-32, 1954.

LEHR, J.R.; BROWN, W.E.; BROWN, E.H. Chemical Behavior of monocalcium phosphate monohydrate in soils. **Soil Science Society America Proceedings**, Madison, v. 23, n. 1, p. 3-7, 1959.

LEIKAM, D.F.; ACHORN, F.P. Phosphate Fertilizers: Production, Characteristics, and Technologies. In: SIMS, T.J.; SHARPLEY, A.N. (Ed.). **Phosphorus**: agriculture and the environment. Madison: ASA, CSSA, SSSA, 2005. p. 23-50. (Agronomy Monografy, 46).

LOMBI, E.; MCLAUGHLIN, M.J.; JOHNSTON, C.; ARMSTRONG, R.D.; HOLLOWAY, R.E. Mobility, solubility and lability of fluid and granular forms of P fertiliser in calcareous and non-calcareous soils under laboratory conditions. **Plant and Soil**, The Hague, v.269, p.25-34, 2004a.

LOMBI, E.; McLAUGHLIN, M.J.; JOHNSTON, C.; ARMSTRONG, R.D.; HOLLOWAY, R.E. Mobility and lability of phosphorus from granular and fluid monoammonium phosphate differs in a calcareous soil. **Soil Science Society of America Journal,** Madison, v. 68, p. 682-689, 2004b.

LOMBI, E.; SCHECKEL, K.G.; ARMSTRONG, R.D.; FORRESTER, S.; CUTLER, J.N. PATERSON, D. Speciation and distribution of phosphorus in a fertilized soil: A Synchrotron-Based Investigation. **Soil Science Society of America Journal,** Madison, v. 70, n. 8, p. 2038–2048, 2006.

MOKWUNYE, A.U.; CHIEN, S.H. Reactions of partially acidulated phosphate rock with soils from the tropics. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.44, p.477-482, 1980.

MURPHY, J.; RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 27, p. 31-36, 1962.

MYERS, R.G.; SHARPLEY, A.N.; THIEN, S.J.; PIERZYNSKI, G.M. Ion-sink phosphorus extraction methods applied on 24 soils from the continental USA. **Soil Science Society of America Journal,** Madison, v.69, p.511-521, 2005.

OLIVEIRA Jr, A. **Eficiência agronômica de fosfatos de rocha, utilizados isoladamente ou associados ao superfosfato triplo, para a cultura da soja**. 2007. 123p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

PARFITT, R.L.; SMART, R.S.C. The mechanism of sulphate adsorption on iron oxides. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 42, n. 1, p. 48-50, 1978.

PROCHNOW, L.I.; CHIEN, S.H.; CARMONA, G.; HENAO, J. Greenhouse evaluation of phosphorus sources produced from a low-reactive Brazilian phosphate rock. **Agronomy Journal**, Madison, v. 96, p. 761-768, 2004.

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

RAJAN, S.S.S.; WATKINSON, H.; SINCLAIR, A.G. Phosphate rocks for direct application to soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 57, p. 77-159, 1996.

SAS INSTITUTE. **SAS user's guide:** statistics. 4th ed. Cary, 1996.

SCHERER, H.W. 2009. Sulfur in soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science,** Weinheim, v. 172, p. 326-335, 2009.

SILVA, R.C. **Eficiência agronômica de fertilizantes fosfatados com solubilidade variada.** 2013. 166p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

SYSTAT SOFTWARE Inc – SSI. **Sigmaplot for Windows, version 10**. 2006.

TABATABAI, M.A. Sulfur. In:_____ **Methods of soil analysis, Pt 3:** Chemical Methods. Madison. ASA-SSSA, 1996. p. 921-960.

WILLIAMS, C.H. Reactions of surface-applied superphosphate with soil: II Movement of the phosphorus and sulphur into the soil. **Australian Journal of Soil Research,** Collingwood, v. 9, n. 1, p. 95-106, 1971.

3 EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FERTILIZANTES FOSFATADOS PRODUZIDOS PELA MISTURA DE FOSFATOS TOTALMENTE ACIDULADOS, FOSFATO NATURAL REATIVO E ENXONFRE ELEMENTAR

Resumo

A produção de fertilizantes fosfatados, por meio da mistura no mesmo grânulo, de fosfatos totalmente acidulados (FTA) com fosfatos naturais e enxofre elementar (S^0), pode ser uma alternativa aos fertilizantes FTA, além de fornecer enxofre (S) para as culturas. Objetivou-se com esse estudo avaliar a eficiência agronômica de fertilizantes fosfatados, produzidos pela mistura no mesmo grânulo de FTA (MAP ou SFT), com o fosfato natural reativo de Bayóvar (FN) e S^0, no fornecimento de P e S para a cultura do milho. Foram conduzidos dois experimentos em casa de vegetação. No experimento I os objetivos específicos foram: (i) avaliar as fontes de fosfatos totalmente acidulados, SFT e MAP, presente no grânulo; (ii) estudar a proporção entre a fração solúvel (SFT e MAP), a fração pouco solúvel (FN) e a presença do S^0 em mistura no mesmo grânulo; e (iii) quantificar e avaliar o efeito do S^0 no aumento da disponibilidade de P do FN presente no grânulo, utilizando o método da diluição isotópica com ^{32}P. No experimento II, o objetivo específico foi avaliar eficiência dos fertilizantes fosfatados produzidos com S^0 na composição em fornecer S para a cultura do milho e compará-los com fertilizantes comerciais. Os fertilizantes avaliados no experimento I foram: os fertilizantes comerciais, MAP, SFT e FN, e os fertilizantes produzidos para testar as hipóteses do estudo, MAP+S^0, SFT+S^0, FN+S^0, MAP[25%]+FN[75%], MAP[25%]+FN[75%]+S^0, MAP[50%]+FN[50%], MAP[50%]+FN[50%]+S^0, SFT[25%]+FN[75%], SFT[25%]+FN[75%]+S^0, SFT[50%]+FN[50%] e SFT[50%]+FN[50%]+S^0. No experimento II, os fertilizantes avaliados foram: sulfato de amônio, S^0 (pó), Sulfurgran (S^0 pastilhado com bentonita), MAP[50%]+FN[50%]+S^0 (grânulos com diâmetro de 1,4 a 2,0 mm) e MAP[50%]+FN[50%]+S^0 (grânulos com diâmetro de 2,36 a 3,35 mm). Os fertilizantes produzidos com MAP na composição foram mais eficientes do que os fertilizantes produzidos com SFT. O fertilizante composto por MAP[50%]+FN[50%]+S^0 foi o que proporcionou eficiência agronômica mais próxima dos FTA. A presença do S^0 no grânulo melhorou a eficiência dos fertilizantes fosfatados produzidos, principalmente nos fertilizantes contendo 50 % do P total proveniente das fontes totalmente aciduladas. Nos fertilizantes com 50 % de MAP ou SFT, o S^0 aumentou a absorção de P proveniente dos fertilizantes em 26 e 18 %, respectivamente. Os fertilizantes produzidos com S^0 na composição foram menos eficientes em fornecer S para o milho do que o S^0 aplicado em pó, mas, foram mais eficientes do que o fertilizante contendo S^0 pastilhado com bentonita.

Palavras-chave: Fosfato monoamônico; Superfosfato triplo; Fósforo; Enxofre; Granulação; Diluição isotópica ^{32}P

Abstract

The production of fertilizer comprises a mixture of fully acidulated P fertilizer, phosphate rock (PR) and elemental sulfur (S^0) in the same granule can be an alternative P source, beside delivering sulfur (S) to the crops. The aim of this study was to evaluate the agronomic efficiency of phosphate fertilizers manufactured by mixture of fully acidulated P fertilizer with Bayóvar PR and S^0 in the same granule, to supply P and S for maize. Two experiments were carried out in a greenhouse. In the first experiment the specific objectives

were: (i) evaluate the fully acidulated P fertilizer sources (TSP and MAP) present in the granule; (ii) evaluate the proportion between soluble fraction (TSP and MAP) and PR, more S^0 presence in the granule; and (iii) quantify the S^0 effect to increase the P availability from PR present in the granule, using ^{32}P isotopic technique. In the second experiment, the specific objective was to evaluate the phosphate fertilizers produced with S^0 in the composition to supply S for maize and compare them with commercial sources. The fertilizers evaluated in the first experiment were the commercial sources, MAP, TSP and PR, and the manufactured fertilizers to test the study hypothesis, MAP+S^0, TSP+S^0, PR+S^0, MAP[25%]+PR[75%], MAP[25%]+PR[75%]+S^0, MAP[50%]+PR[50%], MAP[50%]+PR[50%]+S^0, TSP[25%]+PR[75%], TSP[25%]+PR[75%]+S^0, TSP[50%]+PR[50%] and TSP[50%]+PR[50%]+S^0. In the second experiment, the fertilizers evaluated were: ammonium sulfate, S^0 (powder), Sulfurgran (S^0+bentonite pastille), MAP[50%]+PR[50%]+S^0 (granule diameter 1.4 to 2.0 mm) and MAP[50%]+PR[50%]+S^0 (granule diameter 2.36 to 3.35 mm). The fertilizers produced with MAP in the composition were more efficient than produced with TSP. MAP[50%]+PR[50%]+S^0 was the most efficient manufactured P source, but the efficiency was less than MAP. S^0 improved the phosphate fertilizers efficiency, mainly to the fertilizers with 50 % of total P from fully acidulated P source. For the fertilizers with 50 % of total P from MAP or TSP the S^0 increased 26 and 18 % the P absorption from de fertilizers, respectively. The fertilizers produced with S^0 in the composition were less efficient to provide S for maize than powder S^0, but were more efficient than Sulfurgran (S^0+bentonite) fertilizer.

Keywords: Monoammonium phosphate; Triple superphosphate; Phosphorus; Sulfur; ^{32}P isotopic technique

3.1 Introdução

O fósforo (P) é considerado o nutriente mais limitante da produção agrícola em solos tropicais. Dessa forma, grandes quantidades de fertilizantes fosfatados são necessárias para suprir a demanda das culturas nos sistemas de produção. As fontes de P mais utilizadas no Brasil são os fosfatos totalmente acidulados, como os superfosfatos simples e triplo (SFS e SFT) e os fosfatos de amônio (monoamônico fosfato - MAP e diamônio fosfato - DAP). Porém, o processo de obtenção desses fertilizantes é oneroso, resultando em alto custo do produto final.

Os fosfatos naturais (FNs) reativos são fontes alternativas de baixo custo aos fertilizantes totalmente acidulados. Entretanto, a eficiência agronômica dessas fontes tem se mostrado baixa quando comparada a dos fertilizantes totalmente acidulados, principalmente para culturas anuais (CHIEN; MENON, 1995). Misturas de fosfatos totalmente acidulados com FNs, no mesmo grânulo, tem sido estudas como forma de melhorar a eficiência dos FNs. Alguns autores verificaram resultados satisfatórios dessa associação. Por exemplo, Prochnow et al. (2004) verificaram que o FN de Patos de Minas compactado com o SFS, na relação 1:1, proporcionou eficiência agronômica da massa seca do trigo e azevém semelhantes à do SFS.

Franzini et al. (2009) verificaram por meio do ^{32}P que o aproveitamento do P do FN reativo de Gafsa, pelas culturas do milho e soja, melhorou quando compactado com SFT. Por outro lado, Nachtigall et al. (1989) não verificaram aumento na disponibilidade do P do FN de Jacupiranga granulado com o SFT.

Todos os trabalhos envolvendo a associação no mesmo grânulo de FNs com fosfatos acidulados foram realizados utilizando como fonte acidulada o SFT ou o SFS, que possuem elevado teor de Ca em suas composições. Porém, o Ca pode restringir a solubilização dos FNs, em decorrência da elevação dos teores do nutriente na região próxima a dissolução do FN. Pois, sabe-se que para que ocorra a dissolução dos FNs é necessário que os produtos da reação de solubilização, tais como Ca^{2+} e $H_2PO_4^-$ saiam do sistema (KHASAWNEH; DOLL, 1978; CHIEN; CLAYTON; MCCLELLAN, 1980; SAVINI; KOALA; KIHARA, 2015). Dessa forma, estudos que envolvam misturas de FNs com outros fosfatos acidulados, que não possuem Ca na composição, como o MAP, são necessários.

Outra forma de melhorar a eficiência dos FNs é pela associação com enxofre elementar (S^0). O S^0 é oxidado a sulfato (SO_4^{2-}) por microrganismos do solo, gerando acidez (H^+), que pode atuar na solubilização do FN (RAJAN, 2004). A maioria dos trabalhos que avaliaram a associação do S^0 com FN, as fontes foram aplicadas na forma de pó ou fareladas (KITTAMS; ATTOE, 1965; EVANS; MCDONALD; PRICE, 2006; EVANS; PRICE 2009; FRANDOLOSO et al. 2010), sem íntimo contato das fontes no mesmo grânulo. Além do possível efeito benéfico sobre a solubilização dos FNs, essa associação merece destaque quanto ao fornecimento de enxofre (S) para as culturas. Pois, a deficiência de S no solo tornou-se uma preocupação para a produção agrícola nos últimos anos. Um dos principais fatores que tem agravado a deficiência de S no solo é o uso cada vez maior de fertilizantes contendo alto teor dos macronutrientes primários, por exemplo, ureia, MAP, DAP e SFT, que não possuem S na composição (CHIEN; PROCHNOW; CANTARELLA, 2009). Uma vantagem da utilização do S^0 é o alto teor de S do produto (~100%), podendo ser utilizado em formulações de fertilizantes sem reduzir demasiadamente o teor dos macronutrientes primários.

Até onde se sabe, o único trabalho realizado utilizando a associação no mesmo grânulo de fosfatos acidulados com um fosfato natural e S^0, foi realizado por Begum, Narayanasamy e Biswas (2004). Entretanto, o trabalho foi desenvolvido em solo com características químicas totalmente diferentes das encontradas em solos tropicais, como por exemplo, solo alcalino (pH 8,5 - água).

Com base no exposto, objetivou-se com esse estudo, avaliar a eficiência agronômica de fertilizantes fosfatados, produzidos pela mistura no mesmo grânulo de fosfatos totalmente acidulados, com o fosfato natural reativo de Bayóvar e S^0, no fornecimento de P e S para a cultura do milho.

3.2 Material e métodos

Foram conduzidos dois experimentos em casa de vegetação utilizando como cultura teste o milho (*Zea mays* L.), híbrido simples P4285H da empresa Pioneer. No experimento I o objetivo foi avaliar a eficiência de fertilizantes fosfatados produzidos pela mistura no mesmo grânulo de um fosfato totalmente acidulado (MAP ou SFT), com fosfato natural reativo de Bayóvar (Sechura) – Peru (FN) e enxofre elementar (S^0), no fornecimento de P para a cultura do milho. Os objetivos específicos foram: (i) avaliar as fontes dos fosfatos totalmente acidulados, SFT e MAP, presente no grânulo; (ii) estudar a proporção entre a fração solúvel (SFT e MAP), a fração pouco solúvel (FN) e a presença do S^0 em mistura no mesmo grânulo; e (iii) quantificar e avaliar o efeito do S^0 no aumento da disponibilidade de P do FN presente no grânulo, utilizando o método da diluição isotópica com ^{32}P. No experimento II o objetivo foi avaliar eficiência dos fertilizantes produzidos em fornecer S para a cultura do milho e compará-los com fertilizantes comerciais contendo S na forma elementar e na forma de sulfato (SO_4^{2-}). Sabendo-se que a oxidação do S^0 a SO_4^{2-} no solo é diretamente influenciada pela área de contato do fertilizante com o solo. Optou-se por adicionar mais uma fonte de variação nesse estudo, que correspondeu a avaliação do tamanho dos grânulos, conforme serão descritos a seguir.

Solo utilizado no estudo

A amostra de solo utilizada no estudo foi coletada de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) de textura franco-argiloarenosa, no município de Piracicaba, São Paulo. A amostra foi coletada na camada de 0 a 0,2 m, seca ao ar, peneirada em malha de 2 mm e determinadas as propriedades químicas, segundo os procedimentos descritos por Raij et al. (2001) e físicas de acordo com Bouyoucos (1962) (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Propriedades químicas e físicas das amostras dos solos utilizadas no experimento

pH	MO	P	S	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	H+Al	SB	T	V	M
$CaCl_2$	g dm^{-3}	mg dm^{-3}		mmol$_c$ dm^{-3}							— % —	
4,0	27	5	10	0,5	10	4	4	64	15	79	18	22

Micronutrientes

B	Cu	Fe	Mn	Zn
mg dm^{-3}				
0,68	0,8	101	2,9	2,3

Caracterização física[1]

Argila	Silte	Areia total	Areia grossa	Areia fina
mg dm^{-3}				
210	20	770	310	460

[1]Frações de areia: grossa = 2,00 a 0,210; fina = 0,210 a 0,053; areia total = 2,00 a 0,053 (mm); Silte = 0,053 a 0,002 (mm); Argila total < 0,002 (mm).

A amostra do solo foi caracterizada quanto a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP). Para isso, inicialmente determinou-se o P-remanescente, avaliado pela concentração de P na solução de equilíbrio após agitação de 2,5 g da amostra que receberam 25 ml de solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1}, contendo 60 mg L^{-1} de P (ALVAREZ V. et al., 2000). O valor de P-remanescente verificado foi de 42,51 mg L^{-1}. Para avaliação da CMAP, 2,5 g de solo foram transferidos para tubos de centrífuga com capacidade para 50 mL, os quais receberam 25 mL de solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} contendo diferentes concentrações de P, variando de 0 a 150 mg L^{-1} de P, com três repetições para cada amostra. As concentrações de P e o intervalo dessas, foram definidas em função dos resultados do P-remanesceste. Após 24 horas de agitação, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 10 minutos e filtradas com papel de filtro (Whatman® 42). A determinação do P na solução de equilíbrio foi realizada de acordo com Braga e Defelipo (1974). Os resultados de P adsorvido e as concentrações de P nas soluções de equilíbrio foram ajustados a isoterma de Langmuir para estimar a CMAP, que apresentou 244,14 mg kg^{-1} (Figura 3.1).

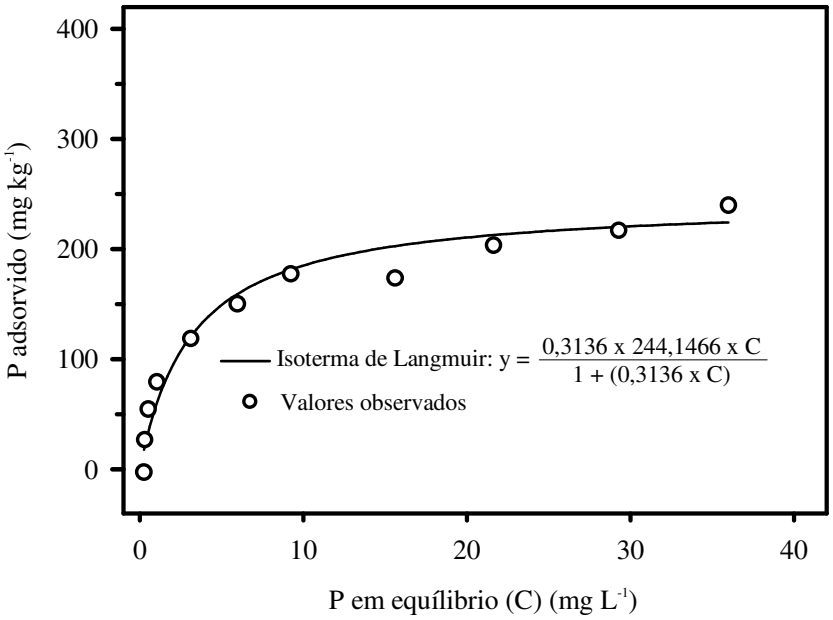


Figura 3.1 - Representação gráfica da curva de adsorção, com os valores observados e ajustados a equação da isoterma de Langmuir, para descrever a capacidade máxima de adsorção de fósforo em um Latossolo Vermelho-Amarelo

Tratamentos, instalação e condução do experimento I

O experimento foi arranjado em delineamento experimental inteiramente casualizado, com quatro repetições, em esquema fatorial 14 x 4, sendo quatorze tratamentos constituídos das fontes de P produzidas e comerciais e 4 doses de aplicação (0, 15, 30 e 60 mg kg^{-1} de P). A produção dos fertilizantes seguiu os mesmos procedimentos descritos no capítulo 2 deste trabalho (tópico: Processo de obtenção dos fertilizantes avaliados, pag. 29). Nos fertilizantes com adição de S^0, o mesmo foi utilizado com base no teor de S total e em quantidade para se obter no mesmo grânulo a relação P:S de 2:1. As descrições das composições dos fertilizantes produzidos e comerciais podem ser verificadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Descrição da composição dos fertilizantes produzidos e comerciais utilizados no estudo

Fertilizante	**Composição do fertilizante**		
	Fração do fosfato totalmente acidulado	Fração do fosfato natural	Enxofre elementar
MAP	100 % MAP	-	-
SFT	100 % SFT	-	-
FN	-	100 % FN	-
MAP + S^0	100 % MAP	-	S^0
SFT + S^0	100 % SFT	-	S^0
FN + S^0	-	100 % FN	S^0
MAP[25] + FN[75]	25 % MAP	75 % FN	-
MAP[25] + FN[75] + S^0	25 % MAP	75 % FN	S^0
SFT[25] + FN[75]	25 % SFT	75 % FN	-
SFT[25] + FN[75] + S^0	25 % SFT	75 % FN	S^0
MAP[50] + FN[50]	50 % MAP	50 % FN	-
MAP[50] + FN[50] + S^0	50 % MAP	50 % FN	S^0
SFT[50] + SFT[50]	50 % SFT	50% FN	-
SFT[50] + FN[50] + S^0	50 % SFT	50 % FN	S^0

SFT: Superfosfato Triplo; MAP: Fosfato Monoamônico; FN: Fosfato Natural Reativo de Bayóvar (Sechura) – Peru; S^0: Enxofre Elementar.

Após a granulação foi realizada a caracterização química dos fertilizantes produzidos, com base nas recomendações do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2007). Foram analisados os teores de P total, em citrato neutro de amônio + água (CNA + H_2O) e em ácido cítrico a 2% (AC) e os teores de S (específico para algumas fontes). A caracterização dos fertilizantes produzidos e dos fertilizantes comerciais avaliados podem ser verificadas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Caracterização química dos fertilizantes avaliados [1]

Fertilizante[2]	Teor de P_2O_5			S total
	Total[3]	AC[4]	CNA+H_2O[5]	
	%			
Fosfato monoamônico (MAP)	52,0	51,8	51,8	-
Superfosfato triplo (SFT)	42,3	42,0	38,8	-
Fosfato natural de Bayóvar (FN)	29,1	13,3	0,7	-
MAP + S^0	46,1	45,3	45,0	11,5
SFT + S^0	38,4	38,0	36,2	9,7
FN + S^0	26,8	12,7	0,5	7,1
MAP[25] + FN[75]	34,4	20,2	8,5	-
MAP[25] + FN[75] + S^0	31,2	17,9	8,0	7,9
SFT[25] + FN[75]	32,1	18,5	7,4	-
SFT[25] + FN[75] + S^0	29,5	17,3	7,2	7,2
MAP[50] + FN[50]	39,7	27,4	18,2	-
MAP[50] + FN[50] + S^0	33,1	24,6	15,6	8,5
SFT[50] + SFT[50]	35,3	21,5	15,3	-
SFT[50] + FN[50] + S^0	31,0	21,0	14,7	8,0

[1] Média de três repetições;
[2] Valores entre colchetes simboliza a porcentagem do P total proveniente de cada fonte utilizada na granulação;
[3] Solubilizado com ácido nítrico e ácido clorídrico;
[4] Fração solúvel em ácido cítrico (2%);
[5] Fração solúvel em citrato neutro de amônio + água (9:1);
- Não analisado.

O experimento foi conduzido em vasos plásticos, revestidos com sacos plásticos contendo 5,0 kg de terra. As amostras de solo das unidades experimentais foram corrigidas com calcário (CaO = 27,5, MgO = 18,5 % com 100 % das partículas menor que 0,25 mm) para elevar a saturação por bases a 70 % (RAIJ et al., 1997). Após a aplicação do calcário o solo foi incubado por 60 dias mantendo a umidade em 70 % da capacidade máxima de retenção de água.

O método da diluição isotópica com ^{32}P, método indireto, foi utilizado par quantificar o P absorvido pelas plantas provenientes dos fertilizantes. Para isso, a marcação das unidades experimentais com ^{32}P foi realizada por meio de 20 g de areia fina que previamente recebeu 8,6 MBq de ^{32}P livre de carregador. Após 24 horas da aplicação do ^{32}P, a areia foi homogeneizada e aplicada no saco plástico com o solo marcando-o uniformemente mediante agitação vigorosa. Após a aplicação, o solo foi novamente incubado por 10 dias, mantendo a

umidade em 70 % da capacidade máxima de retenção de água para permitir o equilíbrio isotópico entre o ^{32}P e ^{31}P no solo (LARSEN, 1952).

Com o uso da técnica isotópica com ^{32}P é possível separar na planta o nutriente proveniente do solo e do fertilizante. Ademais, a técnica é de extrema sensibilidade (MURAOKA, 1991). Deste modo, no presente estudo permitiu comprovar efeitos dos tratamentos no P absorvido pela planta, considerando apenas o P proveniente dos fertilizantes.

Os fertilizantes foram aplicados nos vasos 4 cm abaixo da superfície do solo, com os grânulos distribuídos de forma equidistantes e em círculos. Logo em seguida a aplicação, realizou-se o plantio do milho. Foram semeadas seis sementes por vaso a aproximadamente 1,5 cm de profundidade e desbastadas para duas plantas cinco dias após a emergência (DAE).

Em função dos fertilizantes com N e S na composição, os teores destes nutrientes foram balanceados em todos os tratamentos, utilizando ureia e sulfato de potássio, respectivamente. Além disso, foram adicionados a mais 60 mg kg^{-1} de S. A dose total de N aplicada foi de 125 mg kg^{-1}, parcelada em três vezes, antes da semeadura e aos 10 e 25 DAE. Antes da semeadura também foi realizada uma adubação básica na forma de solução com 100 mg kg^{-1} de K (sulfato de potássio e cloreto de potássio) e aplicação de micronutrientes, também na forma de solução, nas doses de 2,0 mg kg^{-1} de B (ácido bórico), 1,5 mg kg^{-1} de Cu (sulfato de cobre pentahidratado), 3,0 mg kg^{-1} de Zn (sulfato de zinco heptahidratado) e 0,1 mg kg^{-1} de Mo (molibdato de amônio tetrahidratado).

A colheita foi realizada aos 40 DAE, na figura 3.2 podem ser verificadas algumas etapas da instalação do experimento e dos tratamentos no momento da colheita. As plantas foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 60º C por três dias e pesadas, obtendo-se a massa seca da parte aérea (MSPA), em seguida foram moídas em moinho tipo Willey. As amostras foram submetidas à digestão nitroperclórica e no extrato foi determinada a atividade do ^{32}P, por meio do contador de cintilação em meio líquido (VOSE, 1980). A concentração de P foi determinada pelo método colorimétrico do metavanadato e molibdato (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

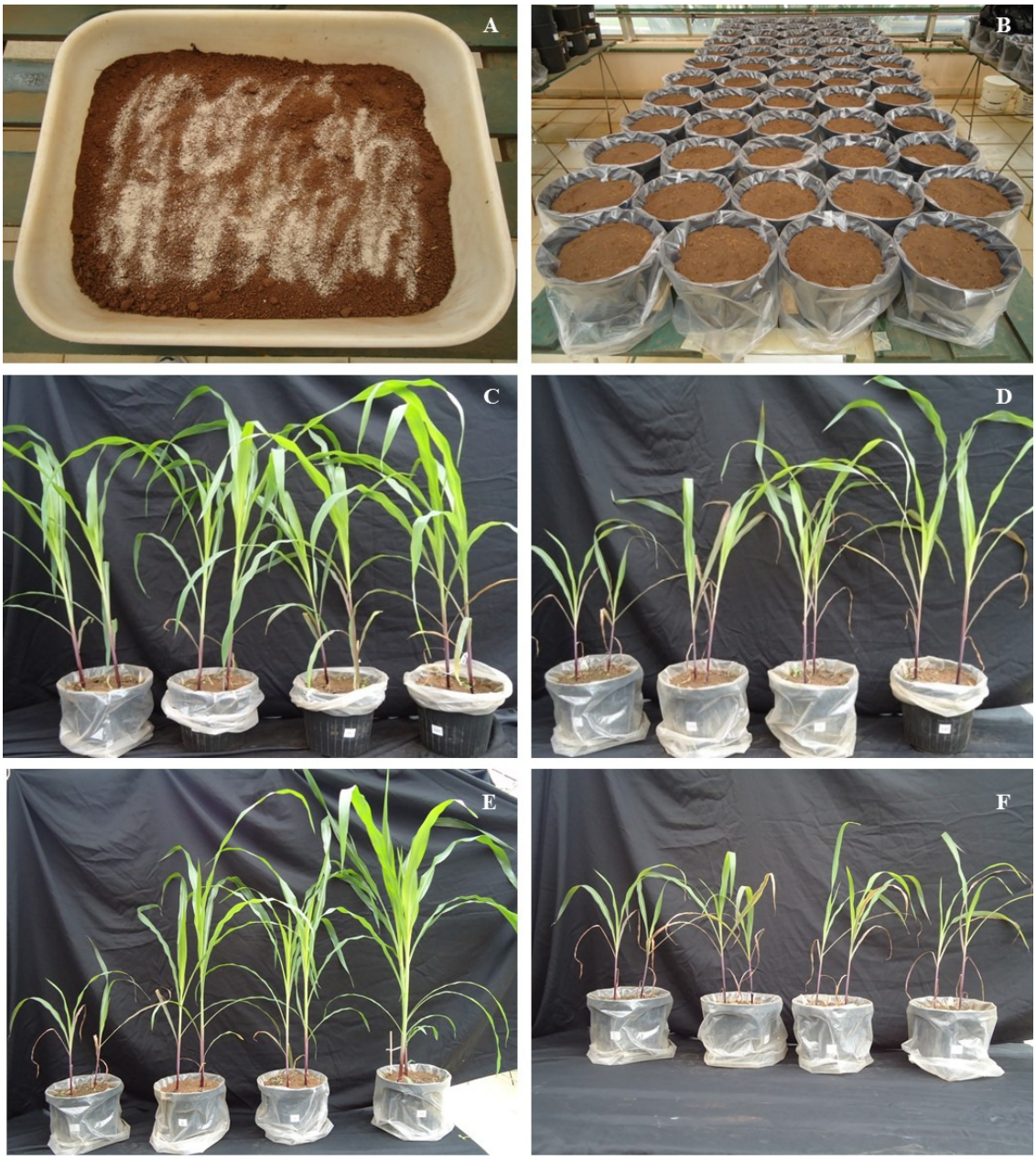


Figura 3.2 - Procedimentos de implantação e ao final do experimento em casa de vegetação. A e B, aplicação de calcário nas unidades experimentais e incubação, respectivamente; C, tratamentos: SFT[50]+FN[50], SFT[50]+FN[50]+S^0, MAP[50]+FN[50] e MAP[50]+FN[50]+S^0 (da esquerda p/ direita), na dose 30 mg kg^{-1} de P; D e E, respectivamente, tratamentos SFT[25]+FN[75]+S^0 e MAP, nas doses 0, 15, 30 e 60 mg kg^{-1} de P (esquerda p/direita); F, quatro repetições do tratamento controle

O P na planta proveniente dos fertilizantes e o aproveitamento do P das fontes, foram calculados de acordo com o método da diluição isotópica do ^{32}P, descrito por Chien et al., (1996) conforme as equações a seguir:

Atividade especifica de ^{32}P nas plantas:

$$AE = \frac{^{32}P}{^{31}P}$$

Em que:

AE = É a atividade especifica (DPM µg P^{-1});

^{32}P = É a atividade do radioisótopo ^{32}P na planta (DPM);

^{31}P = É o conteúdo de P na planta (µg de P $planta^{-1}$).

Fração, percentagem e total de P absorvido dos fertilizantes:

$$F_{PF} = 1 - \left[\frac{AE_{P(fertilizante + solo)}}{AE_{P(solo)}}\right] \quad (3.1)$$

$$\%P_{PPF} = 100\ F_{PF} \quad (3.2)$$

$$P_{PPF} = P_{(fertilizante + solo)}\ F_{PF} \quad (3.3)$$

Em que:

F_{PF} = fração do P absorvido dos fertilizantes;

$AE_{P\ (fertilizante + solo)}$ = Atividade específica do P absorvido do (fertilizante + solo);

$AE_{P(solo)}$ = Atividade específica do P na planta absorvido do solo;

P_{PPF} = P absorvido do fertilizante;

$P_{(fertilizante + solo)}$ = P absorvido do (fertilizante + solo);

$\%P_{PPF}$ = % de P na planta proveniente do fertilizante.

O aproveitamento (Ap(%)) do P dos fertilizantes, ou eficiência da fonte fosfatada para as plantas foi determinada por:

Aproveitamento:

$$\text{Aproveitamento (\%)} = \frac{P_{PPF}}{P_{aplicado}}\ 100 \quad (3.4)$$

Em que:

P_{PPF} = É quantidade de P na planta proveniente do fertilizante (mg);

$P_{aplicado}$ = É quantidade de P aplicado ao solo proveniente do fertilizante (mg).

Tratamentos, instalação e condução do experimento II

O experimento foi organizado em delineamento experimental inteiramente casualisado com quatro repetições, em esquema fatorial 6 x 2 + 1, sendo 6 tratamentos constituídos a partir das fontes de S produzidas e dos fertilizantes comerciais (Tabela 3.4), duas doses de aplicação 30 e 90 mg kg^{-1} de S, mais o tratamento controle. Os fertilizantes foram aplicados com base no teor de S total das fontes. Na figura 3.3 são mostradas imagens dos fertilizantes utilizados no experimento.

Tabela 3.4 - Descrição dos fertilizantes utilizados no estudo

Tratamento	Fertilizante	Tamanho dos grânulos (mm)	Teor de S (%)
1	MAP [50]+FN[50]+S^0	1,40 a 2,0	11,1
2	MAP [50]+FN[50]+S^0	2,36 a 3,35	10,6
3	Sulfurgran® (1)	-	90,4
4	$S^{0(2)}$	-	92,3
5	Sulfato de amônio	-	23,0
6	Controle	-	-

(1) fertilizante utilizado da forma que é comercializado, em pastilhas.
(2) fertilizante utilizado da forma que é comercializado, em pó (95 % < 0,075 e 100% < 0,149 mm).

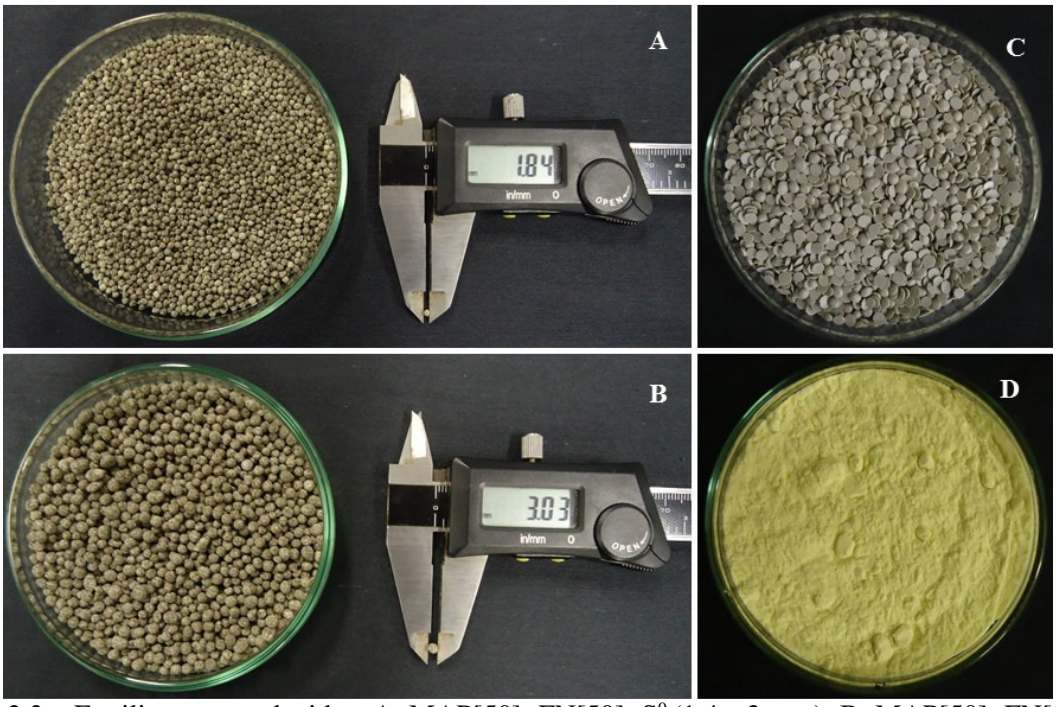


Figura 3.3 - Fertilizantes produzidos, A: MAP[50]+FN[50]+S^0 (1,4 a 2 mm); B: MAP[50]+FN[50]+S^0 (2,36 a 3,35 mm); fertilizantes padrões, C: Sulfurgran®; D: Enxofre elementar pó

O experimento foi conduzido em vasos plásticos, revestidos com sacos plásticos contendo 3,0 kg de terra. As amostras de solo das unidades experimentais foram corrigidas com calcário (CaO = 27,5, MgO = 18,5 % com 100 % das partículas menor que 0,25 mm) para elevar a saturação por bases a 70 % (RAIJ et al. 1996). Após a aplicação do calcário o solo foi incubado por 60 dias mantendo a umidade em 70 % da capacidade máxima de retenção de água.

Os fertilizantes foram aplicados nos vasos 4 cm abaixo da superfície do solo, com os grânulos/pastilhas/pó distribuídos de forma equidistantes e em círculos. Após a aplicação realizou-se o plantio do milho. Foram semeadas seis sementes por vaso a aproximadamente 1,5 cm de profundidade e desbastadas para duas plantas cinco dias após a emergência.

Em função dos fertilizantes com P e N na composição, os teores destes nutrientes foram balanceados em todos os tratamentos. As doses totais de P e N aplicadas foram 250 e 125 mg kg^{-1}, respectivamente. A dose de N foi parcelada em duas vezes, antes da semeadura e aos 20 DAE. Antes da semeadura também foi realizada uma adubação básica na forma de solução com 100 mg kg^{-1} de K (cloreto de potássio) e aplicação de micronutrientes também na forma de solução, nas doses de 2,0 mg kg^{-1} de B (ácido bórico), 1,5 mg kg^{-1} de Cu (cloreto de cobre dihidratado), 3,0 mg kg^{-1} de Zn (cloreto de zinco) e 0,1 mg kg^{-1} de Mo (molibdato de amônio tetrahidratado).

Foram realizados dois ciclos de cultivo com a cultura do milho, sendo as colheitas da parte aérea realizadas aos 43 e 48 DAE no primeiro e segundo ciclo, respectivamente. Ao final do primeiro ciclo de cultivo as amostras de solo das unidades experimentais não foram revolvidas, para que não houvesse distúrbio dos grânulos remanescentes, o que aumentaria a área de contato do S^0 com o solo e potenciaria a taxa de oxidação. Antes do segundo ciclo de cultivo foi novamente realizada uma adubação básica na forma de solução, com 60,0 mg kg^{-1} de P, 75,0 mg kg^{-1} de K, 90,0 mg kg^{-1} de N, 2,0 mg kg^{-1} de B, 3,0 mg kg^{-1} de Zn e 0,1 mg kg^{-1} de Mo. Todos os nutrientes foram adicionados por meio de produtos P.A. A dose de N foi parcelada em três vezes, antes da semeadura e aos 15 e 30 DAE.

Após a colheita as plantas foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 60 ºC por três dias, pesadas, obtendo-se massa seca da parte aérea (MSPA) e moídas em moinho tipo Willey. As amostras foram submetidas à digestão nitroperclórica e no extrato foi determinada a concentração de S, pelo método turbidimétrico do cloreto de bário (BATAGLIA et al., 1983).

Analise dos dados

Os dados obtidos foram analisados pela ANOVA, teste de média e regressões. Quando pertinente, também foram utilizados contrastes ortogonais para as comparações. As análises foram realizadas utilizando os pacotes estatísticos SAS® - "Statistical Analysis System" (SAS 9.1, SAS Institute, 2007) e SigmaPlot® versão 11 (SYSTAT SOFTWARE Inc., 2006).

No experimento I, para calcular a eficiência agronômica relativa (EAR) das fontes foram ajustados modelos de regressão linear múltipla, com variáveis "Dummy", conforme descrito por Prochnow et al. (2003). Essa metodologia permite que o modelo ajustado apresente um intercepto (β_0) comum a todas as fontes e os coeficientes angulares (β_1) do modelo represente a resposta da planta, em função das doses de P de um determinado fertilizante.

As análises de regressão foram relacionadas às variáveis dependentes: MSPA e P acumulado em função da variável independe, doses de P aplicadas. Foram testados os modelos: linear, semi-raiz quadrático, logarítmico e exponencial, optando-se pelo que melhor representou o comportamento biológico das plantas. Os modelos são descritos abaixo:

Linear $\quad Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \varepsilon i \; ; \; Xi \geq 0$

Semi-raiz quadrático $\quad Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i^{1/2} + \varepsilon i \; ; \; Xi \geq 0$

Logarítmico $\quad Y_i = \beta_0 + \beta_1 Ln(X_i) + \varepsilon i \; ; \; Xi \geq 1$

Exponencial $\quad Y_i = \beta_0 + \beta_1 (1 - e^{-\beta 2 X_i}) + \varepsilon i \; ; \; Xi \geq 0$

Em que:

Yi: é a variável dependente estudada (MSPA ou P acumulado) obtida com a aplicação do fertilizante i;

Xi: é a dose de P aplicada com o fertilizante i;

β_0: é o ponto comum de intercepção das regressões com o eixo Y;

β_1: é o coeficiente angular da regressão para o fertilizante i;

εi: é o termo de erro para a regressão proposta.

A EAR de cada fertilizante foi calculada a partir da razão entre os valores de β_1, ou seja, por meio da comparação vertical das fontes, como descrito por Chien et al. (1990):

$$\text{EAR}(\%) = \frac{\beta_1 fertilizante\ i}{\beta_1 fertilizante\ padrão} \text{x } 100 \qquad (3.5)$$

Em que:

β_1: é o coeficiente angular da regressão para o fertilizante i testado;
$\beta_{1\ fertilizante\ padrão}$: é o coeficiente angular da regressão para o fertilizante padrão.

Com os resultados da EAR de cada fertilizante, os mesmos foram ranqueados. Para determinar se houve diferença estatística entre dois fertilizantes nas doses de P aplicadas, os coeficientes angulares das fontes foram comparados pelo teste F ($F = t^2$), considerando 5 % de probabilidade, calculado de acordo com a equação abaixo:

$$(F = t^2) \qquad t = \frac{\beta 1\ fertilizante\ a - \beta 1\ fertilizante\ b}{\sqrt{(EP\beta 1\ fertilizante\ a)^2 + (EP\beta 1\ fertilizante\ b)^2}} \tag{3.6}$$

Em que:

β1 fertilizante a: é o valor do coeficiente angular obtido com a aplicação do fertilizante a;
β1 fertilizante b: é o valor do coeficiente angular obtido com a aplicação do fertilizante b;
EPβ1 fertilizante a: é o erro padrão do estimador β1 do fertilizante a;
EPβ1 fertilizante b: é o erro padrão do estimador β1 do fertilizante b.

Com auxílio do método da diluição isotópica e com a quantificação do P na planta proveniente dos fertilizantes, foi possível comparar e contabilizar o incremento na absorção P dos fertilizantes em função da presença do S^0, segundo a metodologia adaptada de Chien et al. (1996):

Quantificação do efeito do S^0 no incremento da absorção de P dos fertilizantes:

$$\text{Incremento (\%)} = \frac{(A - B)}{(B)}\ 100 \tag{3.7}$$

Em que:

Incremento: É o aumento da absorção de P dos fertilizantes em função do S^0 (%);
A: É o P acumulado na MSPA proveniente dos fertilizantes com S^0 na composição;
B: É o P acumulado na MSPA proveniente dos tratamentos sem a presença do S^0 na composição.

3.3 Resultados e discussão

Experimento I

Os resultados da MSPA e do P acumulado na MSPA são apresentados a seguir (Tabela 3.5; Figuras 3.4 e 3.5). Inicialmente é apresentada uma tabela com as respectivas estimativas dos parâmetros da equação de regressão, eficiência agronômica relativa (EAR) dos fertilizantes avaliados e os índices de variações dos dados. Na sequência, são apresentados os gráficos com o comportamento biológico dos parâmetros avaliados, em função das doses de P. Para os cálculos de EAR, o fertilizante MAP foi utilizado como referência, sendo atribuída EAR de 100 % para o mesmo e realizando as comparações com os demais fertilizantes. Dentre os fertilizantes padrões utilizados no estudo, MAP e SFT, o MAP foi escolhido como referência por ter apresentado os maiores valores das variáveis avaliadas.

Para a MSPA, o modelo exponencial foi o que melhor se ajustou ao comportamento biológico das plantas em função das doses de P. Para o P acumulado, o modelo linear foi melhor ajustado (Tabela 3.5; Figuras 3.4 e 3.5). O aumento de MSPA em função das doses de P, apresentou comportamento muito similar para todos os fertilizantes. Ocorrendo grande incremento do tratamento controle (dose 0) até a dose mais baixa (15 mg kg^{-1} de P), e a partir desse ponto, apresentando menores incrementos à medida que as doses de P foram aumentadas. Esse comportamento inicial, com tendência linear, de resposta da planta à adição de um nutriente deficiente no solo, passando a incrementos cada vez menores à medida que se aumenta a quantidade do nutriente adicionado, tendendo a um "plateau", é comumente relacionado na literatura como lei de Mitscherlich ou "lei dos incrementos decrescentes" (MALAVOLTA, 1976).

Nos tratamentos FN e FN+S^0 os incrementos de MSPA e P acumulado foram muito pequenos com a adição dos fertilizantes, as plantas pouco responderam ao aumento das doses de P desses fertilizantes, que obtiveram EAR da MSPA de 15 e 15% e do P acumulado de 2 e 3 %, respectivamente. Devido à baixa solubilidade dos fosfatos naturais (FNs), a disponibilização de P no solo por meio dessas fontes é lenta, muitas vezes, não atendendo a demanda inicial da cultura (NOVAES; SMITH, 1999; CORRÊA et al., 2005; OLIVEIRA JUNIOR et al., 2008; FRANZINI et al., 2009). É necessário ressaltar o curto tempo de cultivo do presente estudo (40 dias) e a forma de aplicação dos fertilizantes, distribuído 4 cm abaixo da superfície do solo (localizado). Nessas condições, verificou-se eficiência agronômica muito baixa do FN e FN+S^0. Por outro lado, Leon, Fenster e Hammond (1986) verificaram

em casa de vegetação EAR do fosfato natural reativo de Bayóvar próxima a do SFT. No estudo mencionado, o solo utilizado apresentava pH 4,9 (água) e não houve correção do solo antes do plantio da cultura teste (*Panicum maximum* Jacq.). Os fertilizantes foram aplicados incorporados a todo o volume do solo e foram realizados três cortes do *Panicum maximum* Jacq.. O fosfato natural reativo de Bayóvar apresentou EAR de 96 % da MSPA e 85 % do P acumulado em relação ao SFT. São vários os fatores que afetam a eficiência agronômica dos FNs, entre eles, o pH do solo, a forma de aplicação, a cultura utilizada e o tempo de cultivo (KHASAWNEH; DOLL, 1978; CHIEN; MENON, 1995). Estes fatores foram determinantes para a grande diferença de EAR verificada entre os dois estudos.

Tabela 3.5 – Estimativa dos parâmetros da equação de regressão ajustada e os respectivos valores de Eficiência Agronômica Relativa (EAR), para as variáveis massa seca da parte aérea (MSPA) e fósforo acumulado na MSPA em função das doses de P aplicadas. Modelo exponencial e linear ajustados para MSPA e P acumulado, respectivamente

Fertilizante	**Parâmetro**	**MSPA**			**P acumulado**		
		Estimativa		**EAR (%)**	**Estimativa**		**EAR (%)**
	β_0	1,167			1,617		
MAP	β_1	8,037	A	100	1,178	A	100
MAP + S^0	β_2	8,117	A	101	1,133	A	96
SFT	β_3	7,912	A	98	1,113	A	95
SFT + S^0	β_4	7,774	A	97	1,094	A	93
MAP[50] + FN[50]	β_5	7,383	B	92	0,528	C	45
MAP[50] + FN[50] + S^0	β_6	7,911	A	98	0,662	B	56
SFT[50] + SFT[50]	β_7	4,527	D	56	0,390	D	33
SFT[50] + FN[50] + S^0	β_8	5,894	C	79	0,463	CD	39
MAP[25] + FN[75]	β_9	4,699	D	58	0,229	E	19
MAP[25] + FN[75] + S^0	β_{10}	4,994	C	75	0,266	E	23
SFT[25] + FN[75]	β_{11}	3,219	E	40	0,137	F	12
SFT[25] + FN[75] + S^0	β_{12}	3,908	E	49	0,151	F	13
FN	β_{13}	1,198	F	15	0,027	G	2
FN + S^0	β_{14}	1,197	F	15	0,031	G	3
CV (%)		8,73			20,30		
R^2		0,983			0,965		

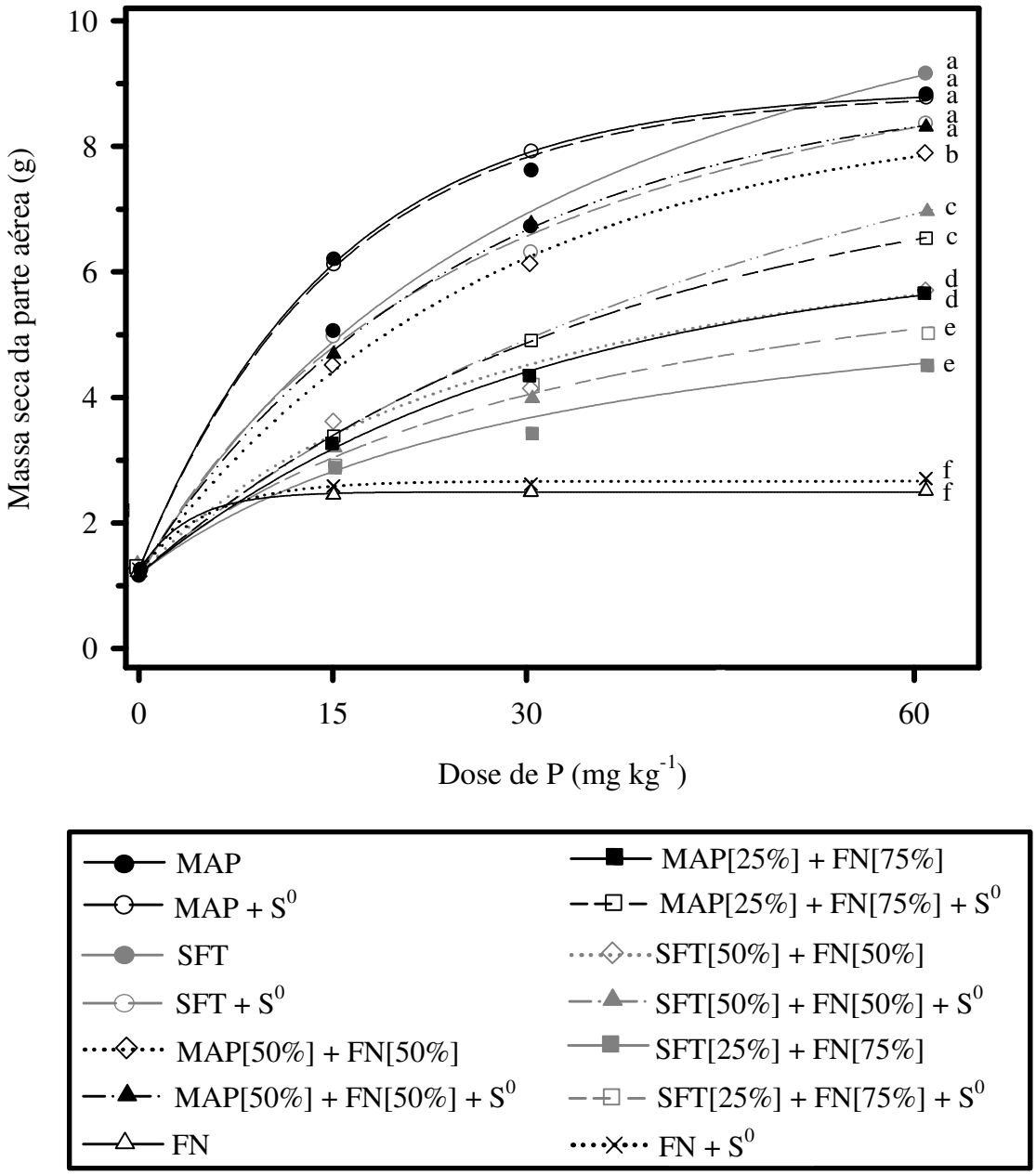


Figura 3.4 – Efeito dos fertilizantes e doses de P na massa seca da parte aérea de plantas de milho. MAP, fosfato monoamônico; SFT, superfosfato triplo; FN, fosfato natural reativo de Baýovar; S^0, enxofre elementar. Modelos seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente a 5 % de probabilidade

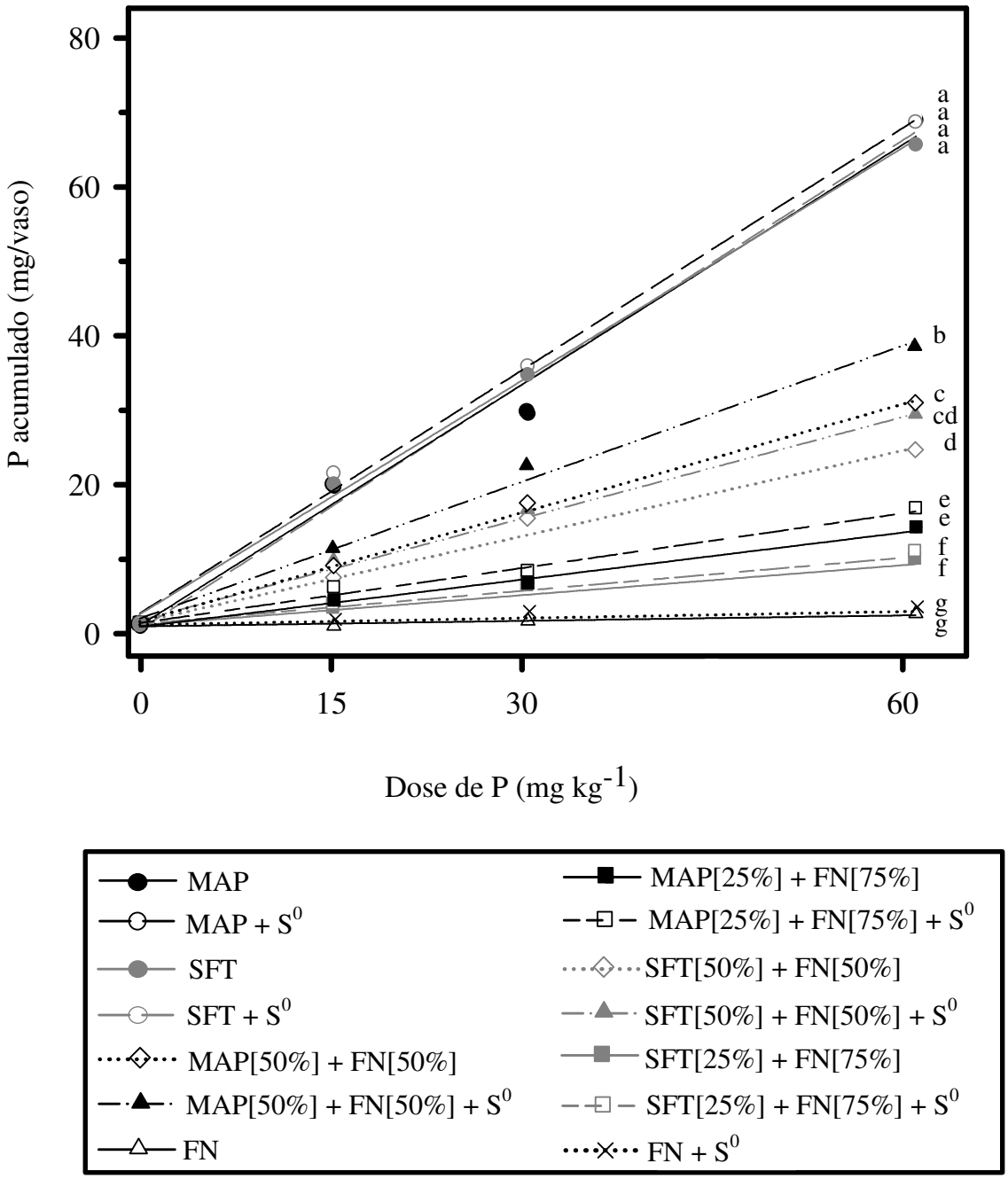


Figura 3.5 – Efeito dos fertilizantes e doses de P no P acumulado na massa seca da parte aérea de plantas de milho. MAP, fosfato monoamônico; SFT, superfosfato triplo; FN, fosfato natural reativo de Baýovar; S^0, enxofre elementar. Modelos seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente a 5 % de probabilidade

Analisando as respostas de MSPA e P acumulado, dos fertilizantes MAP vs. MAP+S^0 e SFT vs. SFT+S^0, não se verificou diferença entre as fontes. Ou seja, o S^0 não influenciou a disponibilidade de P desses fertilizantes, fato que já era esperado em função da natureza química dos fertilizantes MAP e SFT, com praticamente todo o P solúvel em água, não necessitando de acidez para solubilização do P. Optou-se por utilizar os fertilizantes MAP+S^0 e SFT+S^0 no presente estudo, apenas como fontes padrões/controles.

Também não houve diferença entre os tratamentos FN vs. FN+S^0. Entretanto, deve-se destacar a natureza física desses fertilizantes. O FN foi aplicado na forma farelada (0,15 - 0,25 mm), como é comercializado. Já no FN+S^0 o fertilizante foi aplicado na forma de grânulos (~2 mm). Sabe-se que quanto menor o tamanho da partícula e maior o contato com o solo, maior será a taxa de solubilização e liberação do P por meio dos FNs (KHASAWNEH; DOLL, 1978; HOROWITZ; MEURER, 2003). Isso se deve pela necessidade do contato do fosfato natural com prótons (H^+), no meio, para que a reação de solubilização ocorra (KHASAWNEH; DOLL, 1978; CHIEN; MENON, 1995; RAJAN et al., 1996). Horowitz e Meurer (2003) avaliando o tamanho das partículas de dois FNs, Gantour Black e Gafsa, em estudo de casa de vegetação com a cultura do milho, verificaram que à medida que se aumentou o tamanho das partículas, diminuiu a EAR dos FNs. No presente estudo, a eficiência dos tratamentos FN (farelado) e do FN+S^0 (granulado) foram semelhantes. Entretanto, não se deve interpretar a equivalência dos tratamentos em não ter havido efeito do S^0 na solubilização do fosfato natural. Deve-se levar em consideração, também, a forma física como os fertilizantes foram aplicados.

A utilização de FNs de alta reatividade, na forma de grânulos, já foi avaliada como uma possível alternativa para contornar os inconvenientes da aplicação na forma de pó ou farelados. Entretanto, no presente estudo, mesmo com a presença de S^0 no mesmo grânulo, o fosfato natural reativo de Bayóvar apresentou EAR muito baixa quando utilizado na forma granulada. Coutinho et al. (1991) avaliando a eficiência de fertilizantes fosfatados para a cultura da soja em experimento de campo, por dois anos, verificaram que a eficiência do fosfato natural reativo de Gafsa, granulado, aplicado a lanço e incorporado ao solo, foi menor do que as dos fertilizantes superfosfato triplo e termofosfato, no primeiro ano agrícola. Por outro lado, no segundo ano agrícola (efeito residual) a eficiência foi igual para os mesmos fertilizantes.

A sequência dos fertilizantes que proporcionaram maiores produções de MSPA e P acumulado seguiu ordem semelhante para ambas variáveis, sendo: MAP = SFT = MAP+S^0 = SFT+S^0 $\geq$ MAP[50]+FN[50]+S^0 > MAP[50]+FN[50] = SFT[50]+FN[50]+S^0 >

SFT[50]+FN[50] ≥ MAP[25]+FN[75]+S^0 = MAP[25]+FN[75] > SFT[25]+FN[75]+S^0 = SFT[25]+FN[75] > FN+S^0 = FN (Tabela 3.5; Figuras 3.4 e 3.5).

Dos fertilizantes produzidos, os que continham 50 % do P total proveniente da fonte totalmente solúvel (MAP ou SFT) e 50 % proveniente do fosfato natural, mais o S^0, foram os que obtiveram EAR mais próxima dos fertilizantes totalmente acidulados. Os fertilizantes MAP[50]+FN[50]+S^0 e MAP[50]+FN[50], apresentaram EAR da MSPA de 98 e 92 %, e EAR do P acumulado de 56 e 45 %, respectivamente. Os fertilizantes com SFT na composição, SFT[50]+FN[50]+S^0 e SFT[50]+FN[50], apresentaram EAR da MSPA de 79 e 56 %, e EAR do P acumulado de 39 e 33 %, respectivamente. Verificou-se também que, os fertilizantes produzidos com MAP na composição apresentaram EAR superior aos fertilizantes com SFT. O mesmo ocorreu nos fertilizantes produzidos com somente 25 % do P total da fonte totalmente solúvel. Além disso, nos tratamentos produzidos com 50 % de MAP e SFT, verificou-se que a EAR dos fertilizantes com S^0 na composição foram superiores aos tratamentos sem S^0.

Após a aplicação ao solo de fertilizantes contendo compostos solúveis em suas composições, como os presentes no MAP ($NH_4H_2PO_4$) e SFT ($Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$), a água do solo move-se para o interior do grânulo e soluções saturadas são formadas dentro e ao redor dos grânulos (HETTIARACHCHI et al., 2006), apresentando características distintas, dependendo das características do fertilizante e do solo (PROCHNOW et al., 2003). Para o SFT o pH da solução saturada varia de 1,0 a 1,5, enquanto para o MAP o pH da solução chega a 3,5 (HEDLEY; McLAUGHLIN, 2005). O menor pH da solução saturada formada com a solubilização do SFT, teoricamente, favoreceria mais a solubilização da fração do fosfato natural presente no grânulo do que a do MAP. Entretanto, o SFT possui alto teor de Ca em sua composição (~14%), ao contrário do MAP que não possui Ca na composição. Possivelmente, esse fator determinou a menor solubilização da fração do fosfato natural presente nos fertilizantes com SFT na composição, apresentando menores EAR do que os fertilizantes com MAP. Pois, sabe-se, que um dos fatores determinantes para que ocorra a dissolução dos fosfatos naturais é a baixa concentração de Ca no ambiente de reação do fertilizante (KHASAWNEH; DOLL, 1978; CHIEN; MENON, 1995; RAJAN et al., 1996).

Khasawneh e Doll (1978) verificaram que altos teores de Ca no solo diminuiu a dissolução do fosfato natural de Norte Carolina. No estudo, os autores corrigiram o solo com $CaCO_3$ e $SrCO_3$, obtendo tratamentos com o mesmo pH final, mas com diferentes teores de Ca trocável no solo. Os autores também avaliaram dois níveis de calagem, 32 e 60 meq kg^{-1}, e três doses de aplicação do fosfato natural (150, 300 e 600 mg $vaso^{-1}$ de P). Nos tratamentos

corrigidos com $SrCO_3$, no nível mais alto de calagem, a produção de MSPA do milho foi mais que duas vezes superiores aos tratamentos que receberam $CaCO_3$.

Conforme mencionado anteriormente, o S^0 foi benéfico para a eficiência dos fertilizantes contendo 50 % do P total da fração totalmente solúvel e 50 % do fosfato natural. Ou seja, a acidez proveniente da oxidação do S^0 a sulfato (SO_4^{2-}) favoreceu a solubilização do FN presente no grânulo, melhorando a disponibilidade de P e consequentemente a EAR dos fertilizantes. Entretanto, nos fertilizantes com apenas 25 % do P total proveniente da fonte totalmente solúvel, apenas a MSPA do tratamento MAP[25]+FN[75]+S foi superior à do fertilizante sem S^0, MAP[25]+FN[75], apresentando 75 e 58 % de EAR, respectivamente. Para o P acumulado, não houve diferença entre os tratamentos com e sem S^0 (EAR 23 e 19 %, respectivamente). Nos fertilizantes com SFT na composição, também não foram verificadas diferenças entre os fertilizantes com e sem S^0, para nenhum dos parâmetros avaliados.

A maior parte da oxidação do S^0 a SO_4^{2-} no solo ocorre por meio de um processo microbiológico. Dessa forma, são vários os fatores que afetam a taxa de oxidação do S^0. Entre eles, a própria população de microrganismos capazes de oxidar o S^0, a temperatura, teor de água disponível, aeração, e, também, propriedades químicas do solo, como pH e disponibilidade de nutrientes (GERMIDA; JANZEN, 1993). No que diz respeito as características do fertilizante, o principal fator que interfere na taxa de oxidação é o tamanho da partícula, pois, a oxidação do S^0 é um processo superficial, que depende da área superficial exposta do S^0 a ação dos microrganismos. Recentemente, Degryse et al. (2016a) verificaram em estudo de incubação, em três solos, que a taxa de oxidação do S^0 incorporado ao MAP foi muito maior do que no S^0 puramente pastilhado com bentonita (0,5 % vs. 0,06 % por dia, respectivamente). Resultados semelhantes também já foram relatados por Friesen (1996), em estudo de casa de vegetação. Segundo os autores, após a aplicação ao solo de fertilizantes granulados com S^0 (fertilizantes co-granulados), os componentes solúveis, como N e P, presentes nesses fertilizantes, se difundem para fora do grânulo, deixando cavidades no material remanesente. Com isso, aumenta a área de superficie do S^0 presente no resíduo do grânulo, propiciando mais a ação dos microrganismos, consequentemente aumentando a taxa de oxidação do S^0.

O mesmo raciocínio supracitado aplica-se no presente estudo. Possivelmente, nos fertilizantes contendo 50 % do P total proveniente da fonte totalmente solúvel (MAP ou SFT), após a difusão dos nutruintes presentes nesses fertilizantes, P, N e/ou Ca, possibilitou maior área de exposição do S^0, para ação dos microrganismos, do que nos fertilizantes contendo somente 25 % do P total da fonte totalmente solúvel. Dessa forma, maior foi a taxa de

oxidação do S^0, e consequente, maior a liberação de protons (H^+) para solubilizar a fração do fosfato natural remanescente no grânulo.

Na figura 3.5 são apresentados os resultados gerais, desconsiderando o fator doses de P, do P na planta proveniente do fertilizante (Pppf), obtido com auxilio do ^{32}P, que contabiliza a quantidade de P acumulado na planta proveniente do fertilizante; e o aproveitamento, que é o percentual do P utilizado pela planta, do total de P aplicado por meio do fertilizante. Na figura 3.6 são apresentados os resultados de Pppf e aproveitamento, considerando os fatores fertilizantes e doses de P.

De forma geral, os fertilizantes que apresentaram os maiores valores de Pppf e aproveitamento seguiram a mesma sequência dos resultados de EAR da MSPA e P acumulado, como se segue: MAP = SFT = MAP+S^0 = SFT+S^0 > MAP[50]+FN[50]+S^0 > MAP[50]+FN[50] = SFT[50]+FN[50]+S^0 > SFT[50]+FN[50] > MAP[25]+FN[75]+S^0 = MAP[25]+FN[75] = SFT[25]+FN[75]+S^0 = SFT[25]+FN[75] > FN+S^0 = FN (Figura 3.5). O aproveitamento médio das fontes padrões MAP, SFT, MAP+S^0 e SFT+S^0 variaram de 23 a 25 %, valores próximos aos comumente relatados na literatura para fertilizantes totalmente solúveis em água (LUCA et al., 2002; FRANZINI et al., 2009). Dentre os fertilizantes produzidos, os que mais se aproximaram das fontes padrões foram o MAP[50]+FN[50]+S^0 e o SFT[50]+FN[50]+S^0 com aproveitamento de 15,3% e 11,2%, respectivamente.

Considerando o fator doses, os fertilizantes com maiores valores Pppf seguiram a mesma sequência dos resultados gerais. Ademais, conforme esperado, quanto maior a dose de P aplicada maior foi o Pppf, com exceção dos tratamentos FN e FN+S^0, que não houve diferença entre as doses aplicadas. Comprovando, assim, a baixa eficiência desses fertilizantes em disponibilizar P para a cultura, mesmo quando se aumentou a dose de P.

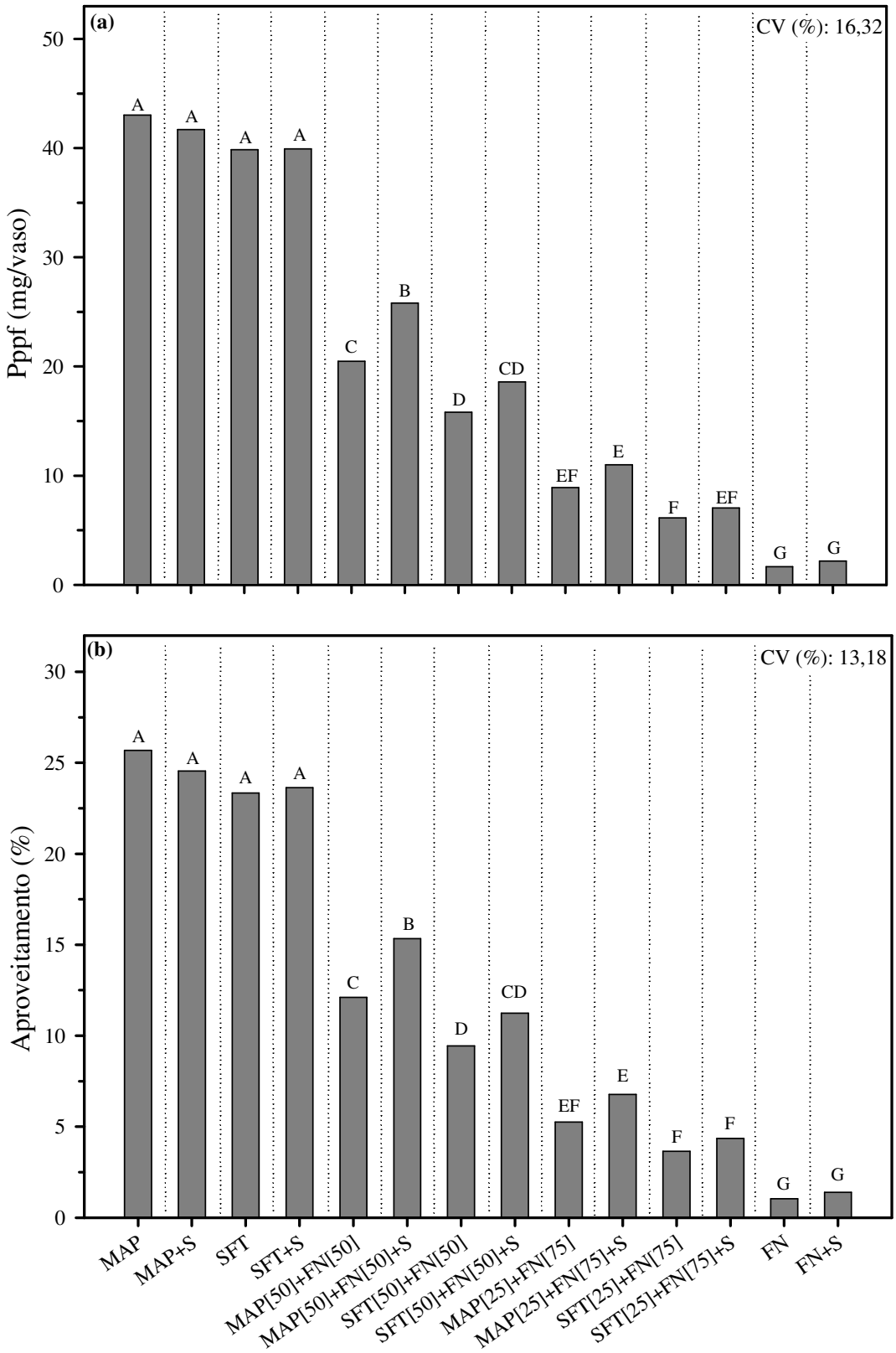


Figura 3.5 - Médias gerais, desconsiderando o fator dose. (a) Fósforo proveniente do fertilizante acumulado na massa seca de parte aérea de milho (Pppf) e (b) aproveitamento do P do fertilizante pelo milho. Colunas seguidas de mesma letra não diferem (P<0,05) pelo teste de Tukey. MAP, fosfato monoamônico; SFT, superfosfato triplo; FN, fosfato natural reativo de Baýovar; S, enxofre elementar

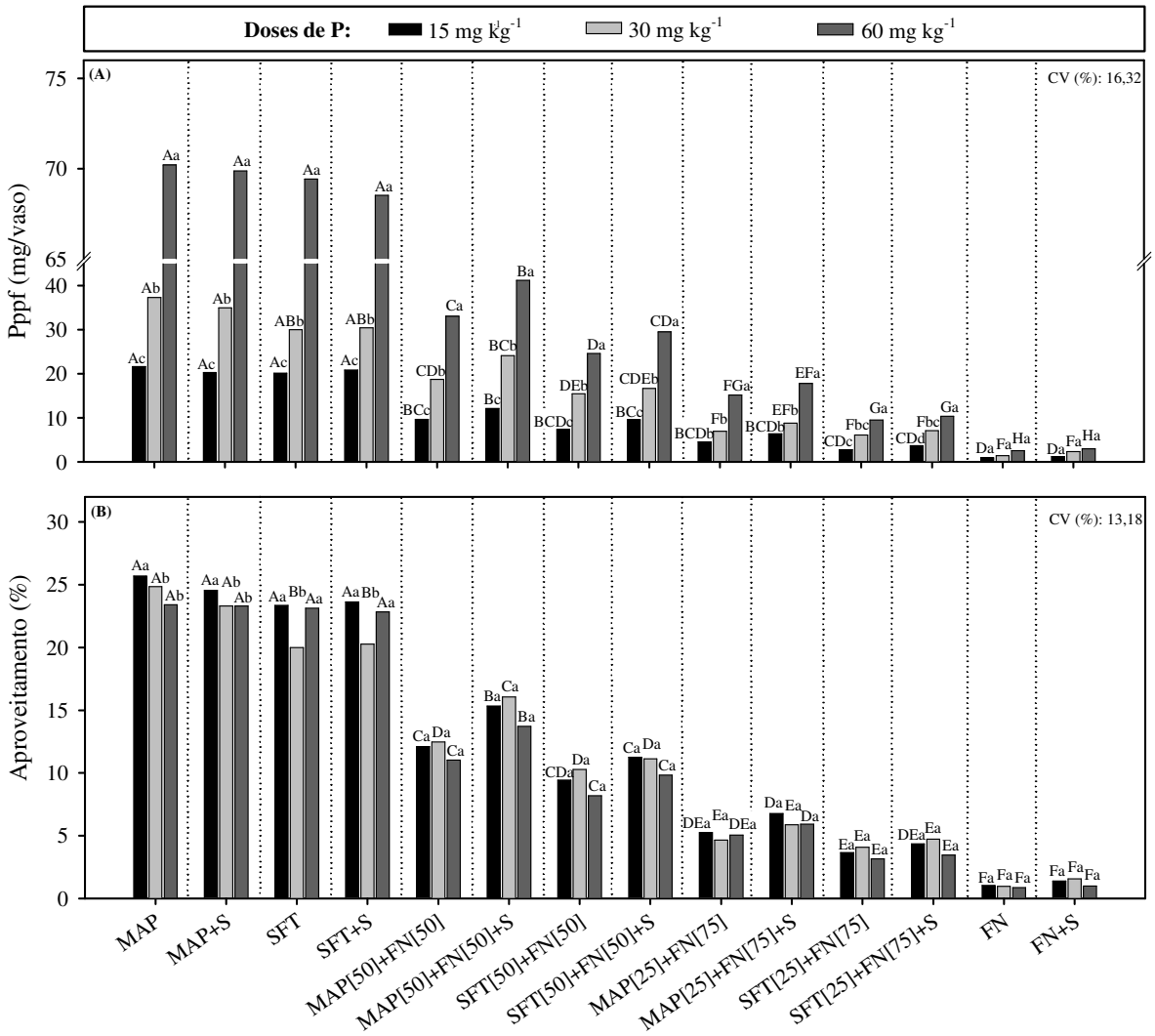


Figura 3.6 - (A) Fósforo acumulado na massa seca de parte aérea de milho proveniente do fertilizante (Pppf) e (B) aproveitamento do fósforo do fertilizante pelo milho. Colunas seguidas de mesma letra não diferem (P<0,05) pelo teste de Tukey. Letras maiúsculas comparam diferentes fertilizantes aplicados na mesma dose, e letras minúsculas comparam as doses para um mesmo fertilizante. MAP, fosfato monoamônico; SFT, superfosfato triplo; FN, fosfato natural reativo de Baýovar; S, enxofre elementar

Com base nos resultados de Pppf e aproveitamento, verificou-se que os fertilizantes produzidos com MAP foram superiores aos fertilizantes com SFT, principalmente nos fertilizantes produzidos com 50 % do P total proveniente da fonte totalmente solúvel. Verificou-se também que, os fertilizantes com S^0 na composição, apresentaram maiores valores de Pppf e aproveitamento, mas, somente nos fertilizantes produzidos com 50 % do P total da fonte totalmente solúvel. Esses resultados corroboram os resultados de EAR da MSPA e do P acumulado.

Com o auxílio do ^{32}P e com a metodologia adaptada de Chien et al. (1996), conforme descrito na equação 3.7, foi possível contabilizar o incremento na solubilização do FN presente no grânulo dos fertilizantes, em função da acidez gerada a partir da oxidação do S^0. Inicialmente, a média dos tratamentos com e sem S^0 na composição, considerando todas as doses de aplicação (15, 30 e 60 mg kg^{-1} de P), foram comparadas por contrastes ortogonais e na sequência, o incremento na absorção de P em função do S^0 foi calculado (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 - Efeito dos fertilizantes produzidos com ou sem enxofre elementar sobre o P acumulado na parte aérea do milho proveniente dos fertilizantes (Pppf) (mg/vaso); e incremento na absorção de P dos fertilizantes em função da presença do enxofre elementar no grânulo

Contrastes	Pppf (mg/vaso)		F	Incremento[(1)] (%)
	Com S^0	Sem S^0		
MAP[50%]+FN[50%] vs. MAP[50%]+FN[50%]+S^0	25,8	20,5	12,46**	26
SFT[50%]+FN[50%] vs. SFT[50%]+FN[50%]+S^0	18,6	15,8	4,39*	18

* e ** referem-se a 5 e 1% de probabilidade, respectivamente.
(1) Incremento calculado de acordo com a equação 3.7.
MAP, fosfato monoamônico; SFT, superfosfato triplo; FN, fosfato natural reativo de Bayóvar; S^0, enxofre elementar.

No fertilizante produzido com MAP na composição o incremento na absorção de P foi de 26 %, enquanto no fertilizante com SFT foi de 18 %. Conforme discutido anteriormente, esses resultados possivelmente estão relacionados com a constituição do SFT que contém alto teor de Ca em sua composição. Provavelmente, o S^0 foi oxidado em quantidades semelhantes nos dois experimentos, entretanto, o alto teor de Ca presente no SFT prejudicou a solubilização do FN presente no grânulo.

Experimento II

Os resultados de massa seca da parte aérea (MSPA) e S acumulado na massa seca da parte aérea, dos dois ciclos de cultivo, são apresentados nas figuras 3.7 e 3.8. Não houve diferença entre os tratamentos para a MSPA, com exceção do tratamento sulfato de amônio, no segundo cultivo, onde a dose de 90 mg kg^{-1} foi superior a dose de 30 mg kg^{-1} de S. Não houve diferença também entre a média dos tratamentos com fertilizantes e o tratamento controle, ou seja, os fertilizantes utilizados, nas doses adicionadas, não proporcionaram aumento de MSPA para a cultura do milho nos dois cultivos. Esses resultados, possivelmente, devem-se ao teor inicial de enxofre no solo (10 mg dm^{-3}), que corresponde ao nível crítico do nutriente (RAIJ et al. 1996). Além disso, os cereais, como o milho, são espécies pouco exigentes em S (ALVAREZ V. et al., 2007).

A adição dos fertilizantes aumentou o S acumulado nas plantas de milho nos dois cultivos (Figura 3.8). No primeiro cultivo, apenas no tratamento sulfato de amônio houve diferença entre as doses de aplicação, sendo a dose de 90 mg kg^{-1} de S superior. No segundo cultivo, em todos os tratamentos, com exceção do Sulfurgran, a dose de aplicação mais alta (90 mg kg^{-1} de S) também proporcionou maiores valores de S acumulado.

Conforme esperado, o sulfato de amônio foi o tratamento que proporcionou os maiores valores de S acumulado, pois, contém todo o S na forma de SO_4^{2-}. Além disso, o estudo foi conduzido em sistema fechado, em vaso revestido com saco plástico, não permitindo qualquer eventual lixiviação do SO_4^{2-} que pudesse ocorrer. Poucas diferenças foram verificadas entre os fertilizantes no primeiro cultivo. Na dose mais baixa de S (30 mg kg^{-1}), apenas o Sulfurgran acumulou menos S do que o tratamento sulfato de amônio. Na dose mais alta, o sulfato de amônio foi superior aos demais fertilizantes.

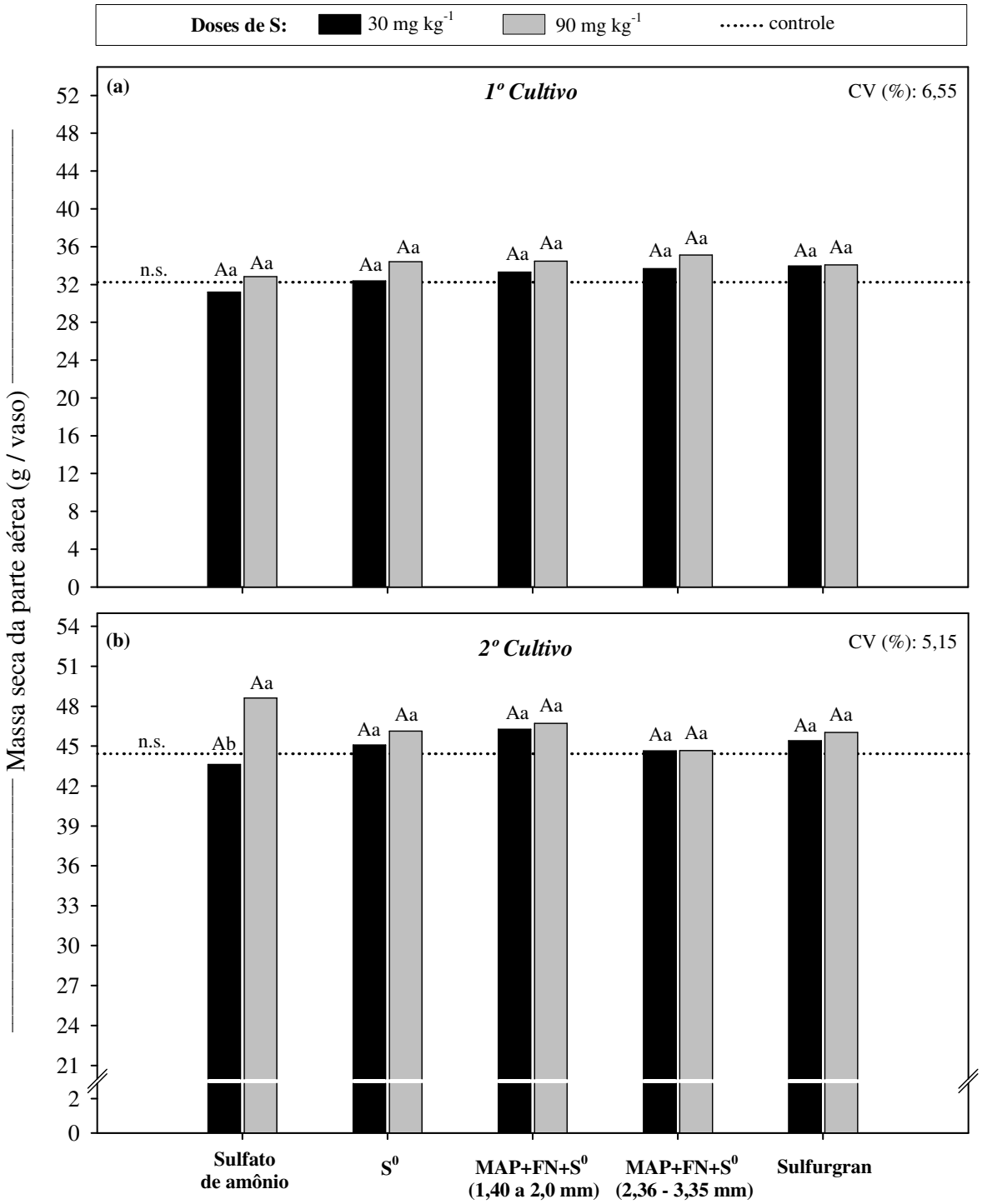


Figura 3.7 – Efeito dos fertilizantes e doses de S na massa seca da parte aérea de plantas de milho, (a) e (b) primeiro e segundo ciclo de cultivo, respectivamente. Colunas seguidas de mesma letra não diferem (P<0,05) pelo teste de Tukey. Letras maiúsculas comparam diferentes fertilizantes aplicados na mesma dose, e letras minúsculas comparam as doses para um mesmo fertilizante. $^{n.s.}$, média do tratamento controle não difere em relação à média do fatorial pelo teste F. MAP, fosfato monoamônico; FN, fosfato natural reativo de Baýovar; S^0, enxofre elementar

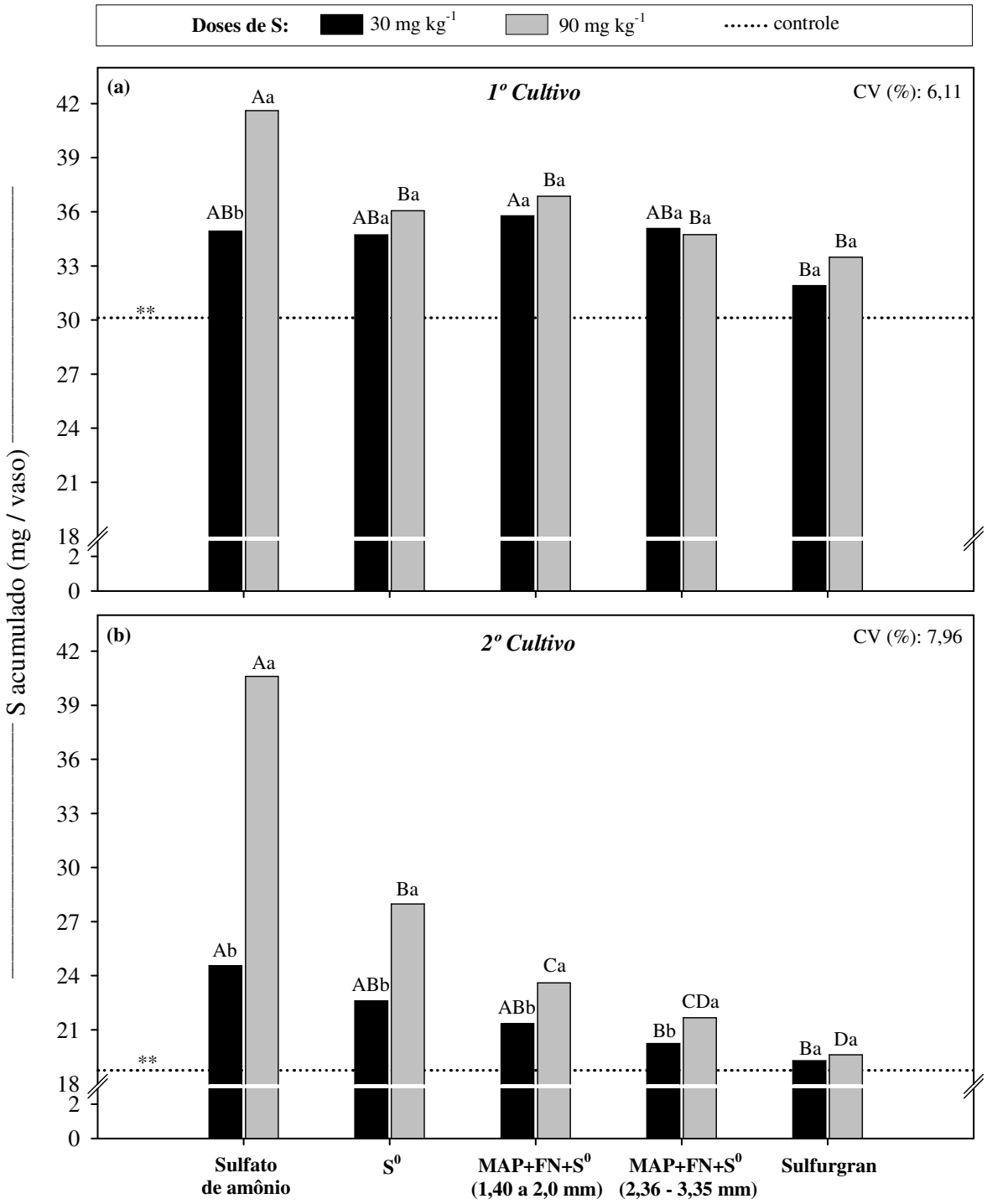


Figura 3.8 – Efeito dos fertilizantes e doses de S no S acumulado na massa seca da parte aérea de plantas de milho, (a) e (b) primeiro e segundo ciclo de cultivo, respectivamente. Colunas seguidas de mesma letra não diferem (P<0,05) pelo teste de Tukey. Letras maiúsculas comparam diferentes fertilizantes aplicados na mesma dose, e letras minúsculas comparam as doses para um mesmo fertilizante. **, média do tratamento controle difere em relação à média do fatorial, ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F. MAP, fosfato monoamônico; FN, fosfato natural reativo de Baýovar; S^0, enxofre elementar

No segundo cultivo, foi possível verificar claras diferenças entre os fertilizantes avaliados. Dentre os fertilizantes contendo S na forma elementar, o tratamento S^0 em pó, proporcionou maiores valores de S acumulado do que nos fertilizantes produzidos e o Sulfurgran. A superioridade do S^0 em pó deve-se ao maior contato das partículas do fertilizante com o solo. É bem conhecido na literatura que a taxa de oxidação do S^0 a SO_4^{2-} é maior quanto menor for o tamanho da partícula do fertilizante e maior for contato com o solo (WAINWRIGHT, 1984; GERMIDA; JANZEN, 1993; HU et al., 2002). Embora seja conhecido que o S^0 em pó é oxidado mais rapidamente, sua utilização nessa forma física não é prática, devido as dificuldades de manuseio. Além disso, partículas finamente moídas de S^0 apresentam risco de explosão (CHIEN et al., 2011; DEGRYSE et al., 2016b).

O Sulfurgran foi o fertilizante que proporcionou os menores valores de S acumulado, em ambos os cultivos. Foi também o único fertilizante que não mostrou diferença entre as doses de aplicação no segundo cultivo. Além disso, a média do S acumulado, nas duas doses de aplicação, foram muito próximas da média do tratamento controle (19,3 e 19,6 vs. 19,0 mg/vaso, respectivamente). Os fertilizantes contendo S^0 com bentonita, partem da premissa que, quando aplicados ao solo e em presença de umidade, a argila (bentonita) se expanda e a pastilha composta de S^0+bentonita se desintegre, aumentando a área exposta do S^0 a atividade dos microrganismos. Entretanto, alguns autores têm verificado que a taxa de oxidação e consequentemente de disponibilização de SO_4^{2-}, por meio desses fertilizantes pode ser bastante lenta. Por exemplo, Riley, Zhao e MacGrath (2000) avaliaram a eficiência do S^0 em pó, S^0+bentonita e sulfato de amônio, para o trigo e canola, em estudo de casa de vegetação, por dois anos, utilizando seis solos do Reino Unido. Os autores verificaram que o S^0 em pó foi eficiente como o sulfato de amônio para as culturas. No entanto, a resposta das culturas a adição S^0+bentonita foram mínimas em relação ao tratamento controle, sugerindo que a liberação de SO_4^{2-} por meio do S^0+bentonita foi demasiadamente lenta para suprir a demanda das culturas.

Por outro lado, no Brasil, Broch et al. (2011) avaliaram a eficiência de sete fontes de S, incluindo o Sulfurgran, o S^0 e fontes contendo S na forma de sulfato, para a cultura da soja por três safras consecutivas, em Mato Grosso do Sul. Os autores verificaram que a produtividade da soja do tratamento com Sulfurgran foi semelhante à produtividade dos tratamentos com S na forma de SO_4^{2-} e foi superior ao tratamento com S^0. É necessário destacar que as características físicas, como o tamanho das partículas do S^0 utilizado, não foram relatadas no trabalho.

No presente estudo, os fertilizantes produzidos com MAP+FN+S^0 proporcionaram menores valores de S acumulado do que o tratamento com S^0 em pó, mas, superiores ao Sulfurgran. Não houve diferença entre os tratamentos com grânulos de 1,40 a 2,0 mm e 2,36 a 3,35 mm. Degryse at al. (2016a) avaliaram a taxa de oxidação do S^0 a SO_4^{2-}, do S^0 em pó (diâmetro < 100 µm), do S^0 pastilhado com bentonita (Tiger90 e Sulfurgran) e de fertilizantes co-granulados com S^0 (MAP contendo S^0 na composição). O estudo de incubação foi conduzido em três solos, dois provenientes da América do Norte e um do Brasil, Mato Grosso. Nos três solos, os autores verificaram taxa de oxidação na ordem de 2 % por dia para o S^0 em pó, 0,5 % por dia para os fertilizantes co-granulados (MAP+S^0) e apenas 0,06 % por dia para os fertilizantes pastilhados contendo S^0+bentonita.

Em outro estudo, Degryse at al. (2016b) confirmaram os resultados obtidos no estudo de incubação. Os autores avaliaram o fornecimento de S para a cultura da canola em dois cultivos consecutivos em casa de vegetação, e verificaram, por meio do ^{35}S, que a contribuição do S^0 dos fertilizantes co-granulados (MAP+S^0), na absorção de S pelas plantas, foi da ordem de 20 % no primeiro cultivo e de 43 % no segundo cultivo. Nos fertilizantes pastilhados (S^0+bentonita) a contribuição foi insignificante. Os autores também modelaram a taxa de oxidação do S^0 a SO_4^{2-} dos fertilizantes e encontram resultados semelhantes aos do estudo de incubação. Sendo, 0,6 a 0,7 % por dia dos fertilizantes co-granulados e 0,03 % por dia no fertilizante pastilhado (S^0+bentonita).

Com a aplicação de fertilizantes co-granulados ao solo, os nutrientes solúveis que os constituem (P, N ou Ca), são rapidamente difundidos para fora do grânulo. Deste modo, fissuras são formadas no grânulo remanescente, aumentando a área de exposição do S^0 para a ação dos microrganismos (FRIESEN, 1996; DEGRYSE at al., 2016a). No presente estudo, a difusão do P e N que constituem o MAP, presente no fertilizante MAP+FN+S^0, favoreceu a exposição do S^0 aos microrganismos, resultando em maior disponibilidade de SO_4^{2-} para o milho do que o fertilizante Sulfurgran. Além disso, o fertilizante MAP+FN+S^0 possui cerca de 10 % de S^0, o que permite melhor distribuição do fertilizante por volume de solo do que o Sulfurgran, que possui alto teor de S^0 (~90%).

3.4 Conclusões

Dos fertilizantes fosfatados produzidos, o MAP[50%]+FN[50%]+S^0 foi o que obteve eficiência agronômica mais próxima das fontes totalmente aciduladas (MAP e SFT);

Os fertilizantes fosfatados produzidos com MAP na composição foram mais eficientes do que os fertilizantes com SFT;

O enxofre elementar melhorou a eficiência agronômica dos fertilizantes fosfatados produzidos pela mistura dos fosfatos totalmente acidulados (MAP ou SFT) com o fosfato natural reativo de Bayóvar, principalmente nos fertilizantes contendo 50 % do P total proveniente da fonte totalmente acidulada;

Os fertilizantes fosfatados produzidos com S^0 na composição foram menos eficientes em fornecer sulfato para a cultura do milho do que o S^0 em pó, mas, foram mais eficientes do que o fertilizante contendo S^0 pastilhado com bentonita.

Referências

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**, Viçosa, v. 25, p. 27-32, 2000.

ALVAREZ-V. V.H.; ROSCOE, R.; KURIHARA, C.H.; PEREIRA, N.F. Enxofre. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V.V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 595-646.

BATAGLIA, O.C.; FURLANI, A.M.C.; TEIXEIRA, J.P.F.; FURLANI, P.R.; GALLO, J.R. **Métodos de análise química de plantas**. Campinas: Instituto Agronômico, 1983. 48p. (Boletim Técnico, 78).

BEGUM, M.; NARAYANASAMY, G.; BISWAS, D.R. Phosphorus supplying capacity of phosphate rocks as influenced by compaction with water-soluble P fertilizers**. Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 68, p. 73-84, 2004.

BOUYOUCOS, G.J. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. **Agronomy Journal**, Madison, v. 54, n. 3, p. 464-465, 1962.

BRAGA, J.M.; DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 21, p. 73-85, 1974.

BRASIL Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes, corretivos, inoculantes, substratos e contaminantes**. Brasília, 2007. 140p.

BROCH, D.L.; PAVINATO, P.S.; POSSENTTI, J.C.; MARTIN, T.N.; DEL MARCO, E. Produtividade da soja no cerrado influenciada pelas fontes de enxofre. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 42, p. 791 – 796, 2011.

CHIEN, S.H.; CLAYTON, W.R.; MCCLELLAN, G.M. Kinetic dissolution of phosphate rocks in soils. **Soil Science Society of America Journal,** Madison, v.44, p.260-264, 1980.

CHIEN, S.H.; MENON, R. G. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 41, p. 227-234, 1995.

CHIEN, S.H.; GEARHART, M.M.; VILLAGARCÍA, S. Comparison of ammonium sulfate with other nitrogen and sulfur fertilizers in increasing crop production and minimizing environmental impact: a review. **Soil Science**, Baltimore, v.176, p. 327 - 335, 2011.

CHIEN, S.H.; MENON, R.G.; BILLINGHAM, K.S. Phosphorus availability from phosphate rock as enhanced by water-soluble phosphorus. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 60, p. 1173-1177, 1996.

CHIEN, S.H.; PROCHNOW, L.I.; CANTARELLA, H. Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts. **Advances in Agronomy,** San Diego, v. 102, p. 267 – 322, 2009.

CHIEN, S.H.; SALE, P.W.G.; FRIESEN, D.K. A discussion of the methods for comparing the relative effectiveness of phosphate fertilizers varying in solubility. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 24, n. 1, p. 149-157, 1990.

CORRÊA, R.M.; NASCIMENTO, C.W.A.; SOUZA, S.K.S; FREIRE, F.J.; SILVA, G.B. Gafsa rock phosphate and triple superphosphate for dry matter production and p uptake by corn. **Scientia Agrícola**, Piracicaba,v. 62, p. 159-164, 2005.

COUTINHO, E.L.M.; NATALE, W.; VILLA NOVA, A.S.; SITTA, D.S.X. Eficiência agronômica de fertilizantes fosfatados para a cultura da soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 26, p. 1393-1399, 1991.

DEGRYSE, F.; AJIBOYE, B.; BAIRD, R.; SILVA, R.C.; MCLAUGHLIN M.J. Availability of fertilizer sulphate and elemental sulphur to canola in two consecutive crops. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 98, p. 313 – 325, 2016.

DEGRYSE, F.; AJIBOYE, B.; BAIRD, R.; SILVA, R.C.; MCLAUGHLIN M.J. Oxidation of elemental sulfur in granular fertilizers depends on the soil-exposed surface area. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.80, p.798 - 802, 2016.

EVANS, J.; MCDONALD, L.; PRICE, A. Application of reactive phosphate rock and sulphur fertilisers to enhance the availability of soil phosphate in organic farming. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 75, p. 233–246, 2006.

EVANS, J.; PRICE, A. Influence of rates of reactive phosphate rock and sulphur on potentially available phosphorous in organically managed soils in the south-eastern near-diterranean cropping region of Australia. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 84, p. 105-118, 2009.

FRANDOLOSO, J.F.; LANA, M.C.; FONTANIVA, S.; CZYCZA, R.V. Eficiência de adubos fosfatados associados ao enxofre elementar na cultura do milho. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 57, p. 686-694, 2010.

FRANZINI, V.I.; MURAOKA, T.; CORASPE-LEON, H.M.; MENDES, F.L. Eficiência de fosfato natural reativo aplicado em misturas com superfosfato triplo em milho e soja **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.44, p. 1092-1099, 2009.

FRANZINI, V.I.; MURAOKA, T.; MENDES, F.L. Ratio and rate effects of ^{32}P-triple superphosphate and phosphate rock mixtures on corn growth. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.66, p. 71-76, 2009.

FRIESEN, D.K. Influence of co-granulated nutrients and granule size on plant responses to elemental sulfur in compound fertilizers. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 46, p. 81 - 90, 1996.

GERMIDA, J.J.; JANZEN, H.H. Factors affecting the oxidation of elemental sulfur in soils. **Fertilizer Research**, Wageningen, v. 35, p. 101-114, 1993.

HEDLEY, M.J.; McLAUGHLIN, M.J. Reactions of phosphate fertilizers and by-products in soils. In: SIMS, T.J.; SHARPLEY, A.N. (Ed.). **Phosphorus**: agriculture and the environment. Madison: ASA, CSSA, SSSA, 2005. p. 181-252. (Agronomy Monografy, 46).

HOROWITZ, N.; MEURER, E.J. Eficiência de dois fosfatos naturais farelados em função do tamanho da partícula. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, p. 41-47, 2003.

HU, Z.Y.; BEATON, J.D.; CAO, Z.H.; HENDERSON, A. Sulfate formation and extraction from Red soil treated with micronized elemental sulfur fertilizer and incubated in closed and open systems. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 33, p. 1779 - 1797, 2002.

KHASAWNEH, F.E.; DOLL, E.C. The use of phosphate rock for direct application to soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 30, p. 159-206, 1978.

KITTAMS, H.H.; ATTOE, O.J. Availability of phosphorus in rock phosphate-sulfur infusions. **Agronomy Journal**, Madison, v. 57, p. 331-334, 1965.

LARSEN, S. The use of 32P in studies of the uptake of phosphorus by plants. **Plant and Soil**. Dordrecht, v.4, n. 1, p.1-10, 1952.

LEÓN, L.A.; FENSTER, W.E.; HAMMOND, L.L. Agronomic potential of eleven phosphate rocks from Brazil, Colombia, Peru and Venezuela. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.50, n.3, p.798-802, 1986.

LUCA, E.F.; BOARETTO, A.E.; MURAOKA, T.; CHITOLINA, J.C. Eficiência de absorção e utilização de fósforo (32P) por mudas de eucalipto e arroz. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.59, p. 543 - 547, 2002.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola:** Nutrição de plantas e fertilizantes do solo. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1976. 528p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas - Princípios e aplicações.** 2 ed. Piracicaba: POTAFÓS, 1997. 319p.

MURAOKA, T. Uso de técnicas isotópicas em fertilidade do solo. In: OLIVEIRA, A. J.; GARRIDO, W.E.; ARAUJO, J.D. de; LOURENÇO, S. (Coord.). **Métodos de pesquisa em fertilidade do solo**. Brasília: EMBRAPA, SEA, 1991. p. 255-273.

NACHTIGALL, G.R.; BRAUNER, J.L.; ZOLEZZI, M.; TAPIA, F. Mistura de superfosfato triplo com fosfato de Jacupiranga no mesmo grânulo na eficiência do fosfato natural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Campinas, v. 13, p. 269-273, 1989.

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

OLIVEIRA JUNIOR, A.; PROCHNOW, L.I.; KLEPKER, D. Eficiência agronômica de fosfato natural reativo na cultura da soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.43, p. 623-631, 2008.

PROCHNOW, L.I.; CHIEN, S.H.; CARMONA, G.; HENAO, J. Greenhouse evaluation of phosphorus sources produced from a low-reactive Brazilian phosphate rock. **Agronomy Journal**, Madison, v. 96, p. 761-768, 2004.

PROCHNOW, L.I.; ALCARDE, J.C.; CHIEN, S.H. Eficiência agronômica dos fosfatos totalmente acidulados. In: SIMPÓSIO FÓSFORO NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 2003, São Pedro. **Anais...** São Pedro: Potafós; ANDA, 2003. 726p.

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

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendação de adubação e calagem para o Estado de São Paulo.** Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 1997. 285p. (Boletim Técnico, 100).

RAJAN, S.S.S. Ways of improving the agronomic effectiveness of phosphate rocks, In: ZAPATA, F.; ROY, R.N. **Use of phosphate rocks for sustainable agriculture.** Rome: FAO, 2004. p. 85-97.

RAJAN, S.S.S.; WATKINSON, H.; SINCLAIR, A.G. Phosphate rocks for direct application to soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 57, p. 77-159, 1996.

RILEY, N.G.; ZHAO, F.J.; MCGRATH, S.P. Availability of different forms of Sulphur fertilisers to wheat and oilseed rape. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 222, p.139 - 147, 2000.

SAS INSTITUTE. **SAS user's guide:** statistics. 4th ed. Cary, 1996.

SAVINI, I.; KOALA, S.; KIHARA, J. Minjingu phosphate rock availability in low-pH highly weathered soil as affected by added salts. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 72, p. 440-451, 2015.

SYSTAT SOFTWARE Inc – SSI. **Sigmaplot for Windows, version 10**. 2006.

VOSE, P.B. **Introduction to nuclear techniques in agronomy plant biology**. London: Pergamon Press, 1980. 39p.

WAINWRIGHT, M. Sulfur oxidation in soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 37, p. 349 - 396, 1984.

4 EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DA MISTURA DE MAP COM UM FOSFATO NATURAL REATIVO E ENXOFRE ELEMENTAR PARA SOJA CULTIVADA NO CERRADO

Resumo

A maior parte da área plantada de soja no Brasil localiza-se na região do Cerrado, cujos solos apresentam baixa disponibilidade de P e elevada capacidade de fixação do nutriente adicionado via fertilização. Nestes solos, a utilização de um fertilizante produzido por meio da mistura no mesmo grânulo de um fosfato totalmente acidulado, com um fosfato natural reativo, mais enxofre elementar, pode resultar em um fertilizante que permite melhor aproveitamento do P pela cultura do que as fontes totalmente aciduladas. Objetivou-se com esse estudo avaliar a eficiência agronômica de fertilizantes fosfatados, produzidos pela mistura no mesmo grânulo do fosfato monoamônico (MAP) com o fosfato natural reativo de Bayóvar (FN) e enxofre elementar (S^0), para a cultura da soja cultivada em um Latossolo Vermelho na região do Cerrado Brasileiro. O estudo foi realizado na estação experimental da Fundação de Apoio à Pesquisa Agropecuária de Mato Grosso (FMT), no município de Itiquira, Mato Grosso. O delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso, com quatro repetições, em esquema fatorial 5 x 2 + 1, sendo 5 fontes de P, 2 modos de aplicação das fontes (localizado e lanço), mais um tratamento controle (sem receber aplicação de P). Os fertilizantes avaliados foram: as fontes comercias, MAP e FN; e os fertilizantes produzidos: MAP+FN, MAP+FN+S^0[2:1] e MAP+FN+S^0[1:1], que foram obtidos por meio da mistura e granulação do MAP com FN, na relação 1:1, com base no teor de P total das fontes, com ou sem a adição de S^0 na composição. Nos fertilizantes com S^0, o mesmo foi adicionado na mistura com base no teor de S total e em quantidade para obter no mesmo grânulo a relação P:S de 2:1 ou 1:1, conforme simbolizado entre os colchetes na sigla dos fertilizantes. Todos os fertilizantes, com exceção do FN, foram mais eficientes aplicados de forma localizada no solo. Os fertilizantes produzidos com S^0 na composição foram mais eficientes do que o fertilizante sem S^0 (MAP+FN). Os fertilizantes MAP+FN[2:1] e MAP+FN[1:1] obtiveram eficiência agronômica semelhantes à do MAP. Com base nesses resultados, pôde-se verificar que os fertilizantes produzidos com S^0 na composição apresentam potencial para serem utilizados na agricultura, podendo ser fontes alternativas aos fertilizantes totalmente solúveis, apresentando ainda fornecimento de S. Este é provavelmente o primeiro estudo de campo utilizando essa associação. Outros estudos, em outras condições de solo e clima, devem ser realizados para confirmar a viabilidade do uso agronômico dessas fontes.

Palavras-chave: Fósforo; Fosfato natural reativo de Bayóvar; Granulação; Modos de aplicação

Abstract

The most of soybean in Brazil is produced in the Cerrado region. The soils of this region are poor in P availability and has high P-fixation capacity. For these soils, the utilization of fertilizer produced by mixture of fully acidulated P fertilizer, phosphate rock (PR) and elemental sulfur (S^0) in the same granule can result in a fertilizer better than fully acidulated P sources. The aim of this study was to evaluate the agronomic efficiency of phosphate fertilizers produced by mixture in the same granule, of monoammonium phosphate (MAP) with Bayóvar phosphate rock (PR) and elemental sulfur (S^0) for soybean crop in an Oxisol of Brazilian Cerrado region. The study was carried out in Itiquira, Mato Grosso State.

The experimental design was a randomized block design with four replications, on factorial structure 5 x 2 + 1; which means 5 P sources, 2 application methods (band and broadcast), plus control treatment (without P application). The fertilizers evaluated were: the commercial sources, MAP and PR; and the fertilizers produced: MAP+PR, MAP+PR+S^0[2:1] and MAP+PR+S^0[1:1], which were manufactured by mix and granulation of MAP with FN at the ratio 1:1, based on total P content of the sources, with or without the addition of S^0 in the composition. In the fertilizers with S^0 in the composition it was added based on total S content on amount in order to obtain P:S ratio 2:1 or 1:1 in the granule, as symbolized between brackets on the fertilizers abbreviations. All fertilizers, except PR, were more efficient applied on band. The fertilizers produced with S^0 in the composition were more efficient than the fertilizer without S^0 (MAP +PR). The fertilizers MAP+PR+S^0[2:1] and MAP+PR[1:1] showed agronomic efficiency similar as MAP. We found that the fertilizers produced can be alternative P sources, besides being also S source to crops. Probably this is the first study on field trial that used the abovementioned strategy. Others studies with weather conditions and diferent soils need be performed to check the viability of the agronomic use of these sources.

Keywords: Phosphorus; Bayóvar phosphate rock; Granulation; Application method

4.1 Introdução

A área plantada de grãos no Brasil alcançou mais de 58 milhões de ha na safra 2015/2016. A cultura da soja é responsável por aproximadamente 57 % dessa área, sendo a região Centro-Oeste, a principal produtora da oleaginosa no país (CONAB, 2016).

A maior parte do cultivo de soja no Brasil localiza-se na região do Cerrado, cujos solos apresentam, de forma geral, baixa disponibilidade de P, sendo a deficiência deste nutriente, um dos fatores mais limitantes para a produção agrícola nestes solos (LOPES; GUILHERME, 2016). Além disso, corrigir os baixos teores de P disponíveis, via adubação fosfatada é uma tarefa complexa, em função da alta capacidade de fixação do P nesses solos. Isso ocorre devido à natureza mineralógica do solo, com predominância de minerais de baixa atividade na fração argila, como caulina e óxidos de Fe e Al (LOPES; GUILHERME, 2016).

Cerca de 95 % das fontes de P utilizadas no Brasil são de fertilizantes totalmente acidulados (FTA) (SOUSA et al., 2010), que possuem praticamente todo o P solúvel em água. Em solos com alta capacidade de fixação de P, como os da região do Cerrado, essas fontes podem não ser as mais indicadas. Pois, ao mesmo tempo que aumentam os teores de P disponíveis, favorecendo a absorção pelas plantas, o P pode também ser rapidamente fixado, ou seja, transformado em formas pouco lábeis. Prejudicando a disponibilidade do nutriente no decorrer do clico da cultura, sobretudo nas safras seguintes.

Os fosfatos naturais (FNs) reativos são fontes alternativas aos FTA. Entretanto, possuem solubilidade muito baixa, liberando o P lentamente, não satisfazendo as necessidades

da planta, principalmente para culturas anuais que demandam grande quantidade de P em curto intervalo de tempo (CHIEN; MENON, 1995). Por outro lado, o P não solubilizado imediatamente após aplicação, fica protegido dos processos de fixação, resultando em melhor efeito residual dessas fontes para cultivos posteriores do que os fertilizantes totalmente solúveis.

Teoricamente, um fertilizante com solubilidade intermediária, entre as fontes totalmente solúveis e os FNs reativos, poderia resultar em um fertilizante com cinética de liberação do P mais ajustada a demanda das culturas (NOVAES; SMYTH, 1999), reduzindo a fixação do P. Com base nessa premissa, e também, como meio de melhorar a solubilização dos FNs reativos, a produção de um fertilizante por meio da mistura no mesmo grânulo de um FTA, com um fosfato natural reativo, mais enxofre elementar (S^0), poderia resultar em um fertilizante que permitisse melhor aproveitamento do P pelas culturas.

O princípio dessa mistura é que a fração do FTA forneça o P no estágio inicial de desenvolvimento da cultura, favorecendo o desenvolvimento do sistema radicular para posterior melhor aproveitamento da fração do fosfato natural (CHIEN et al., 1996). Além disso, durante o processo de solubilização da fração do FTA, uma solução ácida é formada na região do grânulo, podendo atuar na solubilização do fosfato natural reativo (MOKWUNYE; CHIEN, 1980; FRANZINI et al., 2009). O S^0 é oxidado por microrganismos do solo a sulfato (SO_4^{2-}), e essa reação gera acidez (H^+), que também pode atuar melhorando a solubilização da fração do fosfato natural reativo presente no grânulo (RAJAN; WATKINSON; SINCLAIR, 1996).

Com a estratégia supracitada, além do possível melhor aproveitamento das fontes de P, merece destaque também o fornecimento de enxofre (S) para as culturas. Pois, a deficiência de S nos solos tem se tornado cada vez mais frequente, isso tem ocorrido em função de múltiplas causas, como: redução do uso de fertilizantes contendo S na composição; redução das emissões de dióxido de enxofre pelas indústrias; e intensificação dos sistemas de produção, utilizando variedades de alto rendimento e que removem grandes quantidades de S (SCHERER, 2009). Comparado com fontes que contém S na forma de SO_4^2, a utilização do S^0 apresenta como vantagem a alta concentração de S (~100 %), além disso, S^0 não lixivia no solo antes de ser oxidado a SO_4^2.

Outra questão que merece destaque quanto ao manejo da adubação fosfatada é a forma de aplicação dos fertilizantes. Com intuito de minimizar o contato do nutriente com solo, reduzindo os processos de fixação, que levam à diminuição da biodisponibilidade do P, tradicionalmente a adubação fosfatada com fontes totalmente solúveis é realizada de forma

localizada no solo (sulco de plantio). Entretanto, devido a questões operacionais e à necessidade de semeadura em extensas áreas em curto intervalo de tempo, agricultores da região do bioma Cerrado têm optado pela aplicação em área total (lanço), devido maior rendimento operacional. Neste contexto, a utilização de FTA pode não ser a mais adequada.

Com base no exposto, objetivou-se com esse estudo avaliar a eficiência agronômica de fertilizantes fosfatados, produzidos pela mistura no mesmo grânulo do fosfato monoamônico com o fosfato natural reativo de Bayóvar e enxofre elementar, para a cultura da soja em um Latossolo Vermelho na região do Cerrado Brasileiro.

4.2 Material e métodos

Localização da área experimental e propriedades do solo

O experimento foi instalado na estação experimental da Fundação de Apoio à Pesquisa Agropecuária de Mato Grosso (FMT), localizada na Fazenda Santa Maria, no município de Itiquira, Mato Grosso (17° 09' S e 54° 42' W, 490 m de altitude), região sob bioma de Cerrado, com clima predominante Aw, segundo classificação de Köppen.

Na tabela 4.1 são apresentados os resultados da caracterização química e física do solo da área experimental, que foi classificado como Latossolo Vermelho distrófico (LVd) de textura muito argilosa. As determinações químicas foram realizadas seguindo os procedimentos descritos por Raij et al. (2001) e as determinações físicas de acordo com Bouyoucos (1962).

Tabela 4.1 - Propriedades químicas e físicas do solo da área experimental - Fazenda Santa Maria, Itiquira, MT

Camada (cm)	pH	MO	P	S	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	H+Al	B	T	V	M
	$CaCl_2$	g dm^{-3}	mg dm^{-3}		mmol$_c$ dm^{-3}							%	
0 -10	4,6	41	5	7	1,3	20	11	2	52	32	84	38	6
10 – 20	4,6	37	6	6	1,0	20	11	2	52	32	84	38	6
20 – 40	4,6	25	5	8	0,5	16	10	2	47	27	74	36	7

Micronutrientes

	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg dm^{-3}				
0 – 20	0,38	0,6	45	1,0	0,6

Analise Física[1]

	Argila	Silte	Areia total	Areia grossa	Areia fina
	mg dm^{-3}				
0 – 20	697	43	260	160	100

[1]Frações de areia: grossa = 2,00 a 0,210; fina = 0,210 a 0,053; areia total = 2,00 a 0,053 (mm); Silte = 0,053 a 0,002 (mm); Argila total < 0,002 (mm).

O solo também foi caracterizado quanto a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP). Para isso, inicialmente determinou-se o P-remanescente (ALVAREZ V. et al., 2000), que revelou 13,8 mg L^{-1}. Para avaliação da CMAP, 2,5 g de solo foram transferidos para tubos de centrífuga com capacidade para 50 mL, os quais receberam 25 mL de solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} contendo diferentes concentrações de P, variando de 0 a 150 mg L^{-1} de P. As concentrações de P e o intervalo dessas, foram definidas em função do P-remanesceste. Após 24 horas de agitação, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 10 minutos e filtradas com papel de filtro (Whatman® 42). A determinação do P na solução de equilíbrio foi realizada segundo Braga e Defelipo (1974). Os resultados de P adsorvido e as concentrações de P nas soluções de equilíbrio foram ajustados a isoterma de Langmuir para estimar a CMAP, que foi de 1.069,75 mg kg^{-1} de P (Figura 4.1).

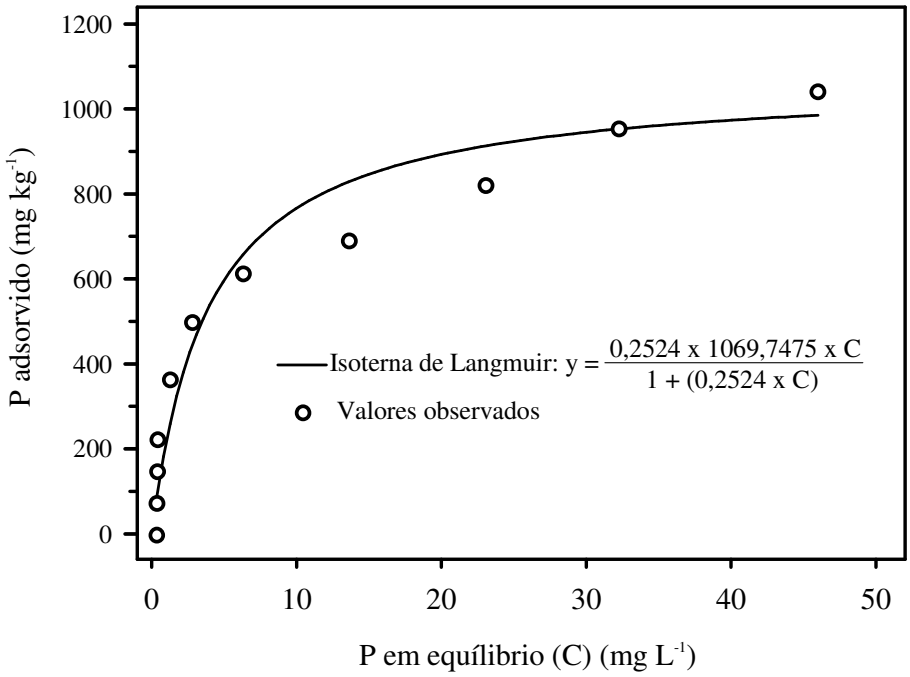


Figura 4.1 - Representação gráfica da curva de adsorção, com os valores observados e ajustados a equação da isoterma de Langmuir, para descrever a capacidade máxima de adsorção de fósforo do solo da área experimental - Latossolo Vermelho distrófico

Fertilizantes avaliados

Para testar as hipóteses do estudo foram produzidos fertilizantes fosfatados por meio da mistura do fosfato monoamônico (MAP) com o fosfato natural reativo de Bayóvar (Sechura) – Peru (FN), com ou sem adição de enxofre elementar (S^0) na composição. As quantidades/frações das fontes de P utilizadas na granulação foram calculadas com base no teor de P total. Nos fertilizantes com adição de S^0, o mesmo foi utilizado com base no teor de enxofre (S) total, em quantidade para obter no mesmo grânulo a relação P:S de 2:1 ou 1:1, dependendo do tratamento, conforme simbolizado entre os colchetes nas siglas dos fertilizantes (Tabela 4.2).

A produção dos fertilizantes seguiu os mesmos procedimentos descritos no capítulo 2 deste trabalho (tópico: Processo de obtenção dos fertilizantes avaliados, pag. 29). As descrições das composições dos fertilizantes produzidos podem ser verificadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Descrição da composição dos fertilizantes produzidos

Fertilizante	Composição do fertilizante		
	Fração do fosfato monoamônico	Fração do fosfato natural	Relação P:S na mistura
MAP+FN	50 % MAP	50 % FN	-
MAP+FN+S^0[2:1]	50 % MAP	50 % FN	2:1
MAP+FN+S^0[1:1]	50 % MAP	50 % FN	1:1

MAP: Fosfato Monoamônico; FN: Fosfato Natural Reativo de Bayóvar (Sechura) – Peru; S^0: Enxofre Elementar.

Além dos fertilizantes produzidos, foram avaliados os fertilizantes comerciais: MAP e FN, na forma que são comercializados.

Após a granulação foi realizada a caracterização química dos fertilizantes produzidos, com base nas recomendações do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2007). Foram analisados os teores de P total, em citrato neutro de amônio + água (CNA + H_2O) e em ácido cítrico a 2% (AC) e os teores de S total (específico para algumas fontes). A caracterização dos fertilizantes produzidos e dos fertilizantes comerciais avaliados podem ser verificadas na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Caracterização química dos fertilizantes avaliados

Fertilizantes	Teor de P_2O_5			S total
	(1)Total	(2)AC	(3)CNA+H_2O	
	%			
Fosfato monoamônico (MAP)	52,4	51,8	52,0	-
Fosfato natural reativo de Bayóvar (FN)	29,1	13,3	0,7	-
MAP+FN	38,7	27,0	17,9	-
MAP+FN+S^0[2:1]	34,1	25,0	15,8	8,5
MAP+FN+S^0[1:1]	32,5	24,3	15,1	16,1

(1) Solubilizado com ácido nítrico e ácido clorídrico;
(2) Fração solúvel em ácido cítrico (2%);
(3) Fração solúvel em citrato neutro de amônio + água (9:1);
- Não analisado

Delineamento experimental, tratamentos e instalação do experimento

O delineamento experimental do estudo foi de blocos ao acaso, com quatro repetições, em esquema fatorial 5 x 2 + 1, sendo 5 fontes de P (Tabela 4.3), 2 modos de aplicação das

fontes (localizado e lanço), mais um tratamento controle (sem receber aplicação de P). Na forma de aplicação localizada, os fertilizantes foram aplicados no sulco de semeadura. Na aplicação a lanço, os fertilizantes foram aplicados na área total da parcela, em superfície, sem incorporação.

O experimento foi instalado no dia 11 novembro de 2014 e foi conduzido por duas safras (2014/2015 e 2015/2016)[3], utilizando a soja (cultivar TMG 132 RR) nas duas safras, a cultivar escolhida é uma das mais cultivadas na região e apresenta bom potencial produtivo. A área total das parcelas foi de 32,4 m^2 (5,4 m x 6 m), cultivando-se 12 linhas de soja espaçadas de 0,45 m. Na safra 2015/2016 as parcelas experimentais foram subdivididas, para avaliação da reaplicação e do efeito residual das fontes de P. Na tabela 4.4 são mostrados todos os tratamentos do experimento, com as devidas subdivisões das parcelas, pertinentes ao estudo de reaplicação e do efeito residual dos fertilizantes.

O solo da estação experimental Santa Maria esteve sob cultivo de pastagem por mais de 20 anos até 2010. Na safra 2011/12 foi cultivada soja na área experimental que recebeu adubação fosfatada de 100 kg ha^{-1} de P_2O_5, na safra 2012/13 também foi cultivada soja e a adubação fosfatada foi de 80 kg ha^{-1} de P_2O_5. Na safra 2013/14 também houve o cultivo da soja, porém nenhuma adubação foi realizada. Na safra 2014/15 o experimento foi instalado.

Antes da instalação do experimento, o solo da área experimental foi subsolado a 30 cm de profundidade. Em seguida foi realizada aplicação de calcário em quantidade suficiente para elevar a saturação por bases a 70 %, sendo o mesmo incorporado por meio de grade com discos de 32” de diâmetro, seguido de mais uma gradagem com discos de 28” e, por fim, uma gradagem de nivelamento. Com objetivo de melhorar a fertilidade do solo em subsuperfície e fornecer S, a área experimental também recebeu gesso agrícola, com base nas recomendações da FMT e de Souza e Lobato (2004). Vale ressaltar que, o nutriente fonte de variação do estudo é o P, a eficiência dos fertilizantes fosfatados contendo S^0 está relacionada com a acidez proveniente da oxidação do S^0 a sulfato (SO_4^{2-}), sendo que a presença de SO_4^{2-} no meio não interfere na taxa oxidação. Além da realização da gessagem em toda a área, o efeito nutricional do S foi isolado pelo balanceamento dos tratamentos que não continha S^0. A disponibilidade de S foi monitorada na área experimental (camada de 0-20 cm) ao longo das duas safras agrícolas (2014/2015 e 2015/2016), para que eventuais teores abaixo do recomendado pudessem ser corrigidos, o que não ocorreu.

[3] A safra 2015/2016, com todas as coletas de solo e preparo de amostras, só foi finalizada em abril de 2016, em função do curto intervalo de tempo entre o término da safra até a finalização desse trabalho (maio de 2016), apenas os resultados da primeira safra agrícola (2014/2015) serão apresentados.

Os fertilizantes foram aplicados na dose de 60 kg ha^{-1} de P_2O_5, com base no teor de P-total das fontes. A dose foi definida em conjunto com a equipe técnica do Programa de Monitoramento de Adubação (PMA) da FMT, levando em consideração estudos de curva de resposta já realizados na área experimental e sob as mesmas condições de cultivo do experimento.

Tabela 4.4 Descrição dos tratamentos do experimento dos dois anos agrícolas com a cultura da soja

Tratamento	Subdivisão	Aplicação	Safra 2014/15	Safra 2015/16
			Fertilizantes[1]	
1	**1**	-	Controle	Controle
2	**2.1**	Sulco	MAP	-
	2.2		MAP	MAP
3	**3.1**	Sulco	FN	-
	3.2		FN	FN
4	**4.1**	Sulco	MAP+FN	-
	4.2		MAP+FN	MAP+FN
5	**5.1**	Sulco	MAP+FN+S^0[2:1]	-
	5.2		MAP+FN+S^0[2:1]	MAP+FN+S^0[2:1]
6	**6.1**	Sulco	MAP+FN+S^0[1:1]	-
	6.2		MAP+FN+S^0[1:1]	MAP+FN+S^0[1:1]
7	**7.1**	Lanço	MAP	-
	7.2		MAP	MAP
8	**8.1**	Lanço	FN	-
	8.2		FN	FN
9	**9.1**	Lanço	MAP+FN	-
	9.2		MAP+FN	MAP+FN
10	**10.1**	Lanço	MAP+FN+S^0[2:1]	-
	10.2		MAP+FN+S^0[2:1]	MAP+FN+S^0[2:1]
11	**11.1**	Lanço	MAP+FN+S^0[1:1]	-
	11.2		MAP+FN+S^0[1:1]	MAP+FN+S^0[1:1]

[1]MAP = fosfato monoamônico; FN = fosfato natural reativo de Baýovar; S^0 = enxofre elementar.

Condução do experimento e parâmetros avaliados

Antes da semeadura, as sementes da cultivar de soja utilizada foi submetida ao tratamento com inoculante de bactérias do gênero *Bradyrhizobium*, cobalto, molibdênio, fungicida e inseticida, seguindo sequência e procedimentos indicados para a cultura (EMBRAPA, 2013). Também foi realizada adubação básica em todas as parcelas com aplicação de 120 kg ha^{-1} K_2O, 2,0 kg ha^{-1} de Zn, 1,5 kg ha^{-1} de Mn e 0,5 kg ha^{-1} de B e Cu. Além disso, o N foi balanceado em todas as parcelas. Embora a cultura teste utilizada tenha sido a soja, necessitou-se balancear o N por conta dos fertilizantes contendo MAP na composição. Deve ser salientado que a dose de N aplicada foi baixa (11,5 kg ha^{-1}) não afetando a fixação biológica do N atmosférico.

Durante a condução do experimente, quando necessários, procedimentos específicos para o controle de plantas daninhas, insetos praga e doenças foram adotados, utilizando de produtos apropriados para a cultura (EMBRAPA, 2013).

Foram avaliados os seguintes parâmetros:

(i) Estande final: avaliado por meio da contagem direta do número de plantas em três metros da linha em dois pontos por parcela;

(ii) Altura das plantas: medida no estágio R9 (ponto de colheita), em 10 plantas representativas por parcelas;

(iii) Teor de P nas folhas (análise foliar): foram coletados 20 trifólios (pecíolo + folíolo) por parcela, no período de floração plena (estágio R2). As amostras foram secas em estufa de circulação forçada de ar a 60 ºC até peso constante e moídas em moinho tipo Willey. As amostras foram submetidas à digestão nitroperclórica e a concentração de P no extrato foi determinada pelo método colorimétrico do metavanadato e molibdato, seguindo os procedimentos descritos por Malavolta et al. (1997);

(iv) Massa de mil grãos: foi determinada a massa de cinco amostras de 100 grãos por parcela, sendo as médias extrapoladas para o peso de mil grãos e corrigido a umidade para 13%;

(v) Produtividade: avaliada em um ponto representativo da parcela em três linhas adjacentes de 3,0 de comprimento, a umidade foi padronizada para 13 %;

(vi) Analise do P disponível no solo: Após a colheita do experimento foram coletadas amostras de solo, na profundidade de 0 a 20 cm. Uma amostra composta foi formada por meio de dois pontos de amostragem em cada parcela. Em cada ponto de amostragem foram retiradas cinco amostras simples, sendo uma amostra coletada na linha de

semeadura, duas amostras na entrelinha e duas entre a entrelinha e a linha de semeadura (Figura 2). As amostras de solo foram secas ao ar, peneiradas (<2 mm) e determinado o P disponível pelos métodos resina trocadora de íons (RAIJ et al., 2001), Mehlich-1 (EMBRAPA, 1997) e Bray-1 (BRAY; KURTZ, 1945).

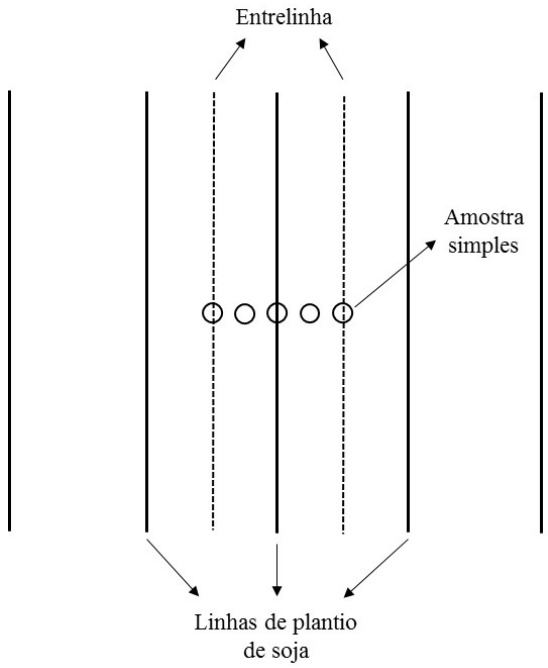


Figura 4.2 Esquema da amostragem do solo por ponto de amostragem na parcela

Na figura 4.3 são mostradas imagens de algumas etapas durante a instalação e condução do experimento, bem como do desenvolvimento da cultura ao longo do ciclo de cultivo.

Figura 4.3 Etapas durante a instalação e condução do experimento, A, B e C: demarcação das parcelas, abertura dos sulcos e aplicações de fertilizantes no sulco; D e E: detalhe das parcelas aos 28 dias após semeadura, tratamento controle e MAP localizado, respectivamente; F: detalhe das parcelas do MAP+FN+S^0[1:1] (do centro p/ direita) e MAP+FN (centro p/esquerda), 6 dias após o pleno florescimento; G: parcela controle, 6 dias após o pleno florescimento

A colheita da primeira safra (2014/2015) foi realizada em 23 de março de 2015. Na figura 4.5 são apresentados os dados pluviométricos e de temperatura ao longo da primeira safra do experimento. O regime pluviométrico foi considerado adequado para o desenvolvimento da cultura, obtendo valor acumulado de aproximadamente 1150 mm. Também não se verificou grande período de estiagem que pudesse comprometer o desenvolvimento da cultura.

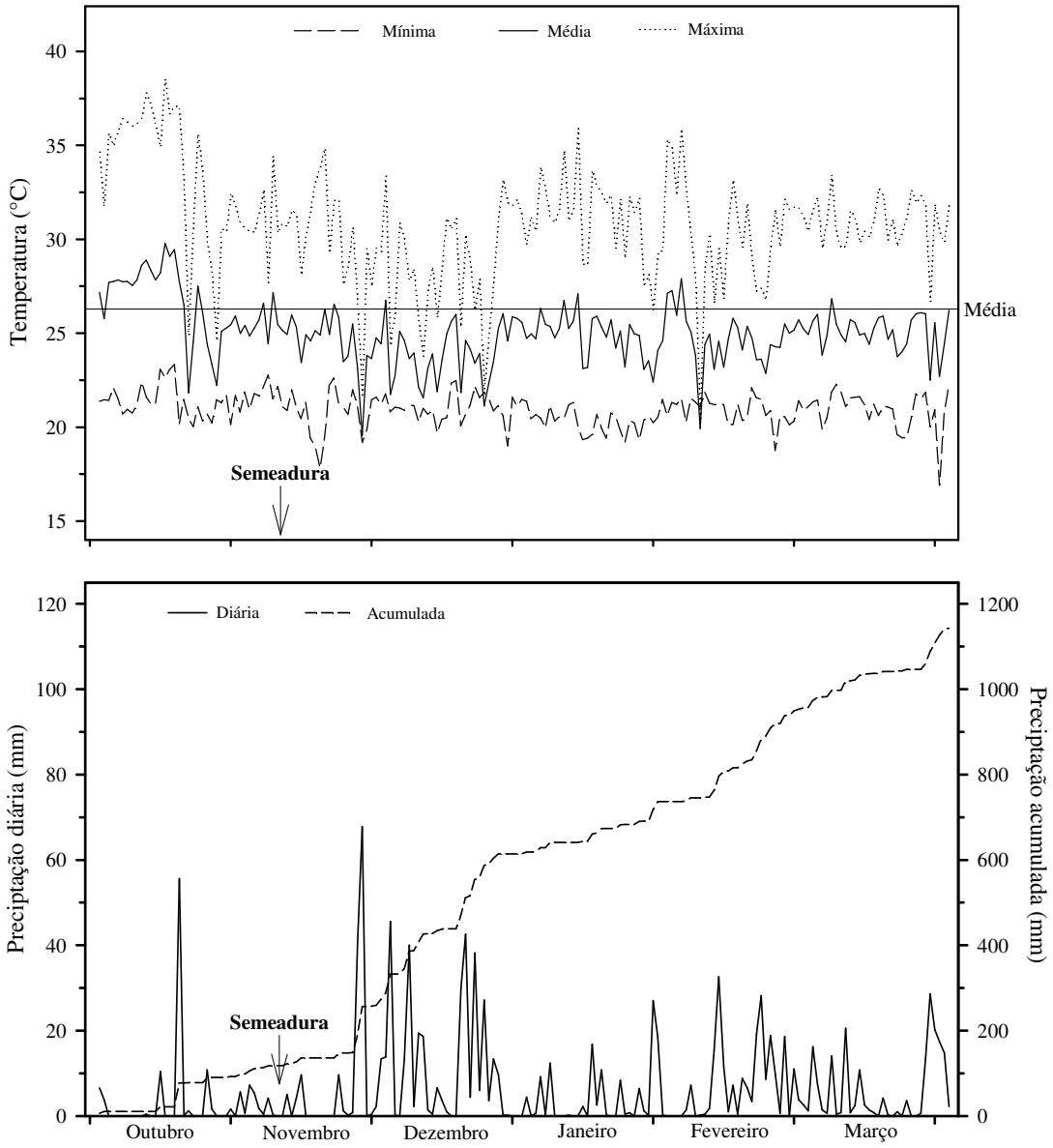


Figura 4.4 Temperatura (máxima, média e mínima) e precipitação (diária e acumulada), durante o ciclo da cultura na estação experimental da Fundação de Apoio à Pesquisa Agropecuária de Mato Grosso (FMT), localizada na fazenda Santa Maria, Município de Itiquira, Mato Grosso

Análise dos dados

Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste Tukey ao nível de 5 % de significância. Além disso, por meio do teste F, foi realizada analise de contraste, comparando a média dos tratamentos do fatorial com a média do tratamento controle. Também foram realizadas analises de correlação linear, entre os teores de P extraído pelos extratores avaliados e a produtividade da soja. As análises estatística dos dados foram realizadas utilizando os pacotes estatísticos SAS® - "Statistical Analysis System" (SAS INSTITUTE, 1996) e SigmaPlot® versão 11 (SYSTAT SOFTWARE Inc., 2006).

A eficiência agronômica relativa (EAR) dos fertilizantes foi calculada com os valores de produtividade, conforme a equação (4.1):

Eficiência agronômica relativa:

$$\mathrm{EAR}(\%) = \frac{\mathrm{Y}_{\text{fertilizante testado}} - \mathrm{Y}_{\text{controle}}}{\mathrm{Y}_{\text{ferilizante padrão}} - \mathrm{Y}_{\text{controle}}} 100 \qquad (4.1)$$

Em que:

$\mathrm{Y}_{\text{fertilizante testado}}$: É a produtividade no tratamento que se deseja avaliar a EAR;

$\mathrm{Y}_{\text{controle}}$: É a produtividade no tratamento controle (sem aplicação P);

$\mathrm{Y}_{\text{fertilizante padrão}}$: É a produtividade no tratamento padrão (MAP aplicado localizado).

4.3 Resultados e discussão

Os fertilizantes avaliados e o modo de aplicação destes não influenciaram o número de plantas por hectare e nem a massa dos grãos (Figura 4.5 e 4.6). A ausência da aplicação de P também não afetou essas variáveis, não sendo verificada diferença dos tratamentos com fertilizantes em relação ao controle. Não era esperado que ocorresse diferença no número de plantas entre os tratamentos, pois, esta é uma variável pouco influenciada pela disponibilidade de nutrientes, ao não ser que, o solo apresente situação de extrema escassez ou excesso (toxicidade) de algum nutriente. Além disso, todos os nutrientes aplicados estavam dentro da faixa indicada para a cultura, assim, também não era esperado que ocorresse diminuição do número de plantas em função de efeito salino causado pela fertilização. No presente estudo, a principal aplicação da análise dessa variável foi para verificar a homogeneidade entre as parcelas do experimento após o plantio e emergência das plantas.

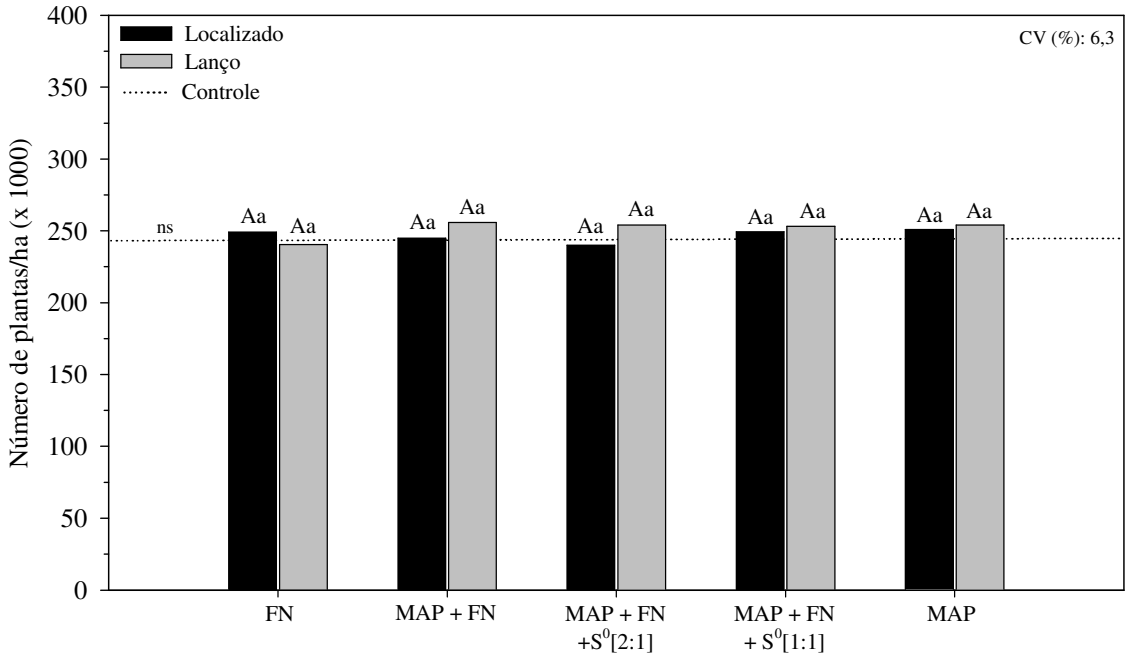


Figura 4.5 Número de plantas de soja por hectare em função da aplicação de fertilizantes fosfatados e do modo de aplicação destes. Colunas seguidas de mesma letra não diferem (P<0,05) pelo teste de Tukey. Letras maiúsculas comparam diferentes fertilizantes aplicados da mesma forma, e letras minúsculas comparam o modo de aplicação para um mesmo fertilizante. ^{ns} Média do tratamento controle não difere em relação à média do fatorial pelo teste F, ao nível de 5% de probabilidade. MAP, fosfato monoamônico; FN, fosfato natural reativo de Baýovar; S^0, enxofre elementar

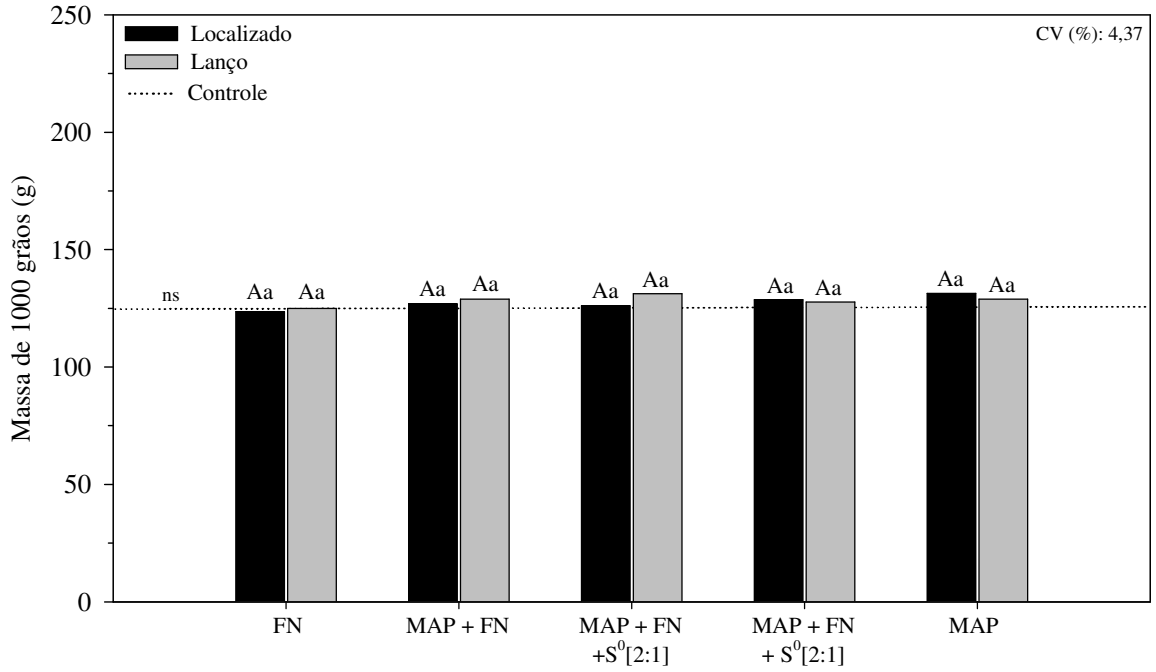


Figura 4.6 Massa de 1000 grãos de soja em função da aplicação de fertilizantes fosfatados e do modo de aplicação destes. Colunas seguidas de mesma letra não diferem (P<0,05) pelo teste de Tukey. Letras maiúsculas comparam diferentes fertilizantes aplicados da mesma forma, e letras minúsculas comparam o modo de aplicação para um mesmo fertilizante. ^{ns} Média do tratamento controle não difere em relação à média do fatorial pelo teste F, ao nível de 5% de probabilidade. MAP, fosfato monoamônico; FN, fosfato natural reativo de Baýovar; S^0, enxofre elementar

O peso dos grãos de soja é uma variável pouco influenciada pela adubação fosfatada. Em condições de baixa disponibilidade de P no solo, as plantas se adaptam e tendem a produzir menor número de grãos, contudo, mantém a qualidade desses, geralmente não são verificadas diferenças no tamanho e peso das sementes (GRANT et al., 2001; ZUCARELI et al., 2006). Araújo et al. (2005) avaliaram a resposta de quatro cultivares de soja à adubação fosfatada, utilizando doses de 0 a 270 kg ha^{-1} de P_2O_5, os autores não verificaram efeito da adubação sobre a massa de grãos em nenhuma das cultivares avaliadas. Por outro lado, para a produtividade, houve resposta linear em função das doses de P. Comportamento semelhante foi verificado no presente estudo, embora não tenha sido verificada diferença entre os tratamentos para a massa de grãos, houve resposta diferenciada para a produtividade, conforme será discutido a seguir.

Todos os fertilizantes aplicados de forma localizada no solo (no sulco de plantio), proporcionaram maiores alturas das plantas do que aplicados a lanço, com exceção do fertilizante FN que não houve diferença entre as formas de aplicação (Figura 4.7). Quando analisado o desempenho dos fertilizantes, aplicados de forma localizada, as maiores alturas

foram obtidas com o MAP e o MAP+FN+S^0[1:1]. Nesses tratamentos, a altura das plantas foi em média 27 cm superior à altura das plantas no tratamento controle. Na aplicação dos fertilizantes a lanço, foram verificadas poucas diferenças entre os tratamentos. As menores alturas das plantas foram verificadas nos tratamentos com FN, tanto aplicado a lanço como localizado.

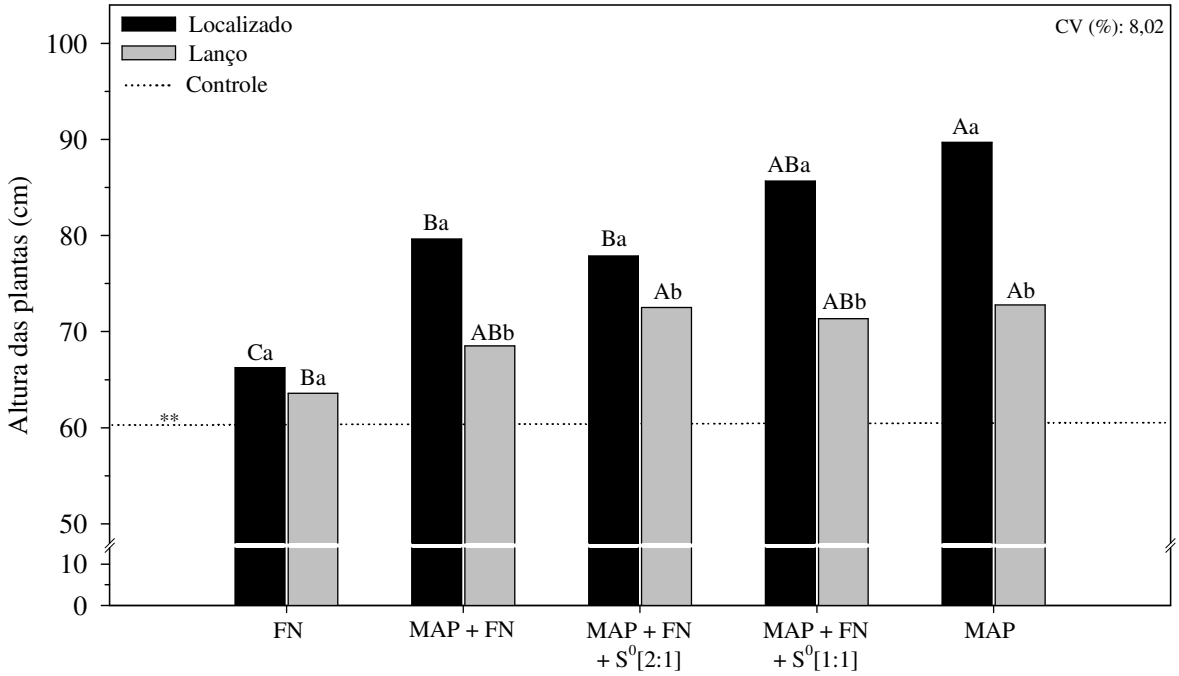


Figura 4.7 Altura das plantas de soja em função da aplicação de fertilizantes fosfatados e do modo de aplicação destes. Colunas seguidas de mesma letra não diferem (P<0,05) pelo teste de Tukey. Letras maiúsculas comparam diferentes fertilizantes aplicados da mesma forma, e letras minúsculas comparam o modo de aplicação para um mesmo fertilizante. ** Média do tratamento controle difere em relação à média do fatorial pelo teste F, ao nível de 1% de probabilidade. MAP, fosfato monoamônico; FN, fosfato natural reativo de Baýovar; S^0, enxofre elementar

O crescimento em altura das plantas de soja, diferenciado entre os fertilizantes e o modo de aplicação, está diretamente relacionado com a disponibilidade de P para as plantas. Um dos sintomas mais evidentes da deficiência de P é a redução do crescimento das plantas. Isso ocorre porque a deficiência de P pode afetar a fotossíntese da planta, pois, o P é intimamente relacionado com a transferência de energia, que é necessária no processo fotossintético, além de outros processos metabólicos (VANCE et al., 2003). Fredeen et al. (1989) verificaram que em baixo suprimento de P, a taxa fotossintética de plantas de soja foi reduzida, bem como o crescimento das plantas. Dessa forma, é de se esperar que os

fertilizantes e o modo de aplicação que proporcionaram maiores disponibilidade de P para as plantas, foram nos tratamentos onde verificou-se maiores alturas das plantas.

Os maiores teores de P nas folhas de soja foram obtidos nos tratamentos MAP+FN+S^0[2:1] e MAP aplicados localizados, com médias de 2,34 e 2,27 g kg^{-1}, respectivamente. Os menores teores foram verificados no tratamento com FN, cuja média foi de 1,79 g kg^{-1} aplicado no sulco e 1,85 g kg^{-1} a lanço (Figura 4.8). Em folhas de soja, com amostragens realizadas do trifólio mais pecíolo (forma de amostragem do presente estudo), se o teor de P for inferior a 2,3 g kg^{-1} são considerados baixos, a faixa de suficiência corresponde de 2,3 a 3,4 g kg^{-1} (KURIHARA et al., 2013). Na aplicação a lanço, poucas diferenças nos teores de P foram verificadas entre os fertilizantes, além disso, todos os fertilizantes ficaram distantes da faixa de suficiência, com média variando de 1,85 g kg^{-1} no tratamento com FN até 2,12 g kg^{-1} no tratamento MAP+FN+S^0[2:1]. Na aplicação localizada, os fertilizantes MAP+FN+S^0[2:1], MAP+FN+S^0[1:1] e MAP apresentaram os maiores teores de P, seguido do MAP+FN.

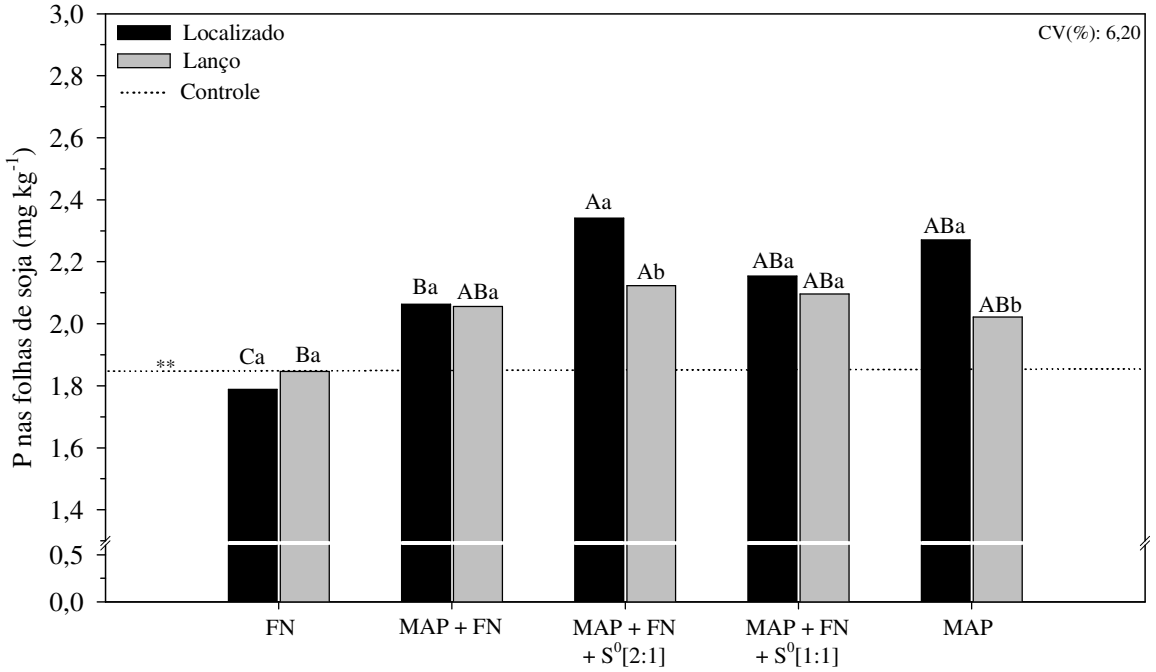


Figura 4.7 Concentração de P nas folhas de soja em função da aplicação de fertilizantes fosfatados e do modo de aplicação destes. Colunas seguidas de mesma letra não diferem (P<0,05) pelo teste de Tukey. Letras maiúsculas comparam diferentes fertilizantes aplicados da mesma forma, e letras minúsculas comparam o modo de aplicação para um mesmo fertilizante. ** Média do tratamento controle difere em relação à média do fatorial pelo teste F, ao nível de 1% de probabilidade. MAP, fosfato monoamônico; FN, fosfato natural reativo de Baýovar; S^0, enxofre elementar

O MAP foi o único fertilizante que diferiu quanto ao modo de aplicação para a produtividade da soja, sendo a aplicação localizada superior a aplicação a lanço (Figura 4.8). Esse mesmo comportamento foi verificado para as variáveis de altura e teor de P nas folhas, discutidas anteriormente. A menor eficiência do MAP aplicado a lanço se deve ao maior contato do P do fertilizante com solo, o que potencializa as reações que leva a indisponibilidade do nutriente. Normalmente, é recomendado para culturas anuais que a aplicação de fertilizantes fosfatados totalmente solúveis, como o MAP, seja realizada de forma localizada no solo (sulco de plantio). Essa prática de manejo diminui o volume de solo em contato com o P, reduzindo as reações de precipitação e adsorção especifica que levam a indisponibilidade do nutriente as plantas (SOUSA; VOLKWEISS, 1987; PRADO et al., 2001). Fica clara a menor eficiência do MAP aplicado a lanço quando se observa os dados de eficiência agronômica relativa (EAR), onde alcançou apenas 62 % em relação a aplicação localizada (fertilizante padrão) (Figura 4.8).

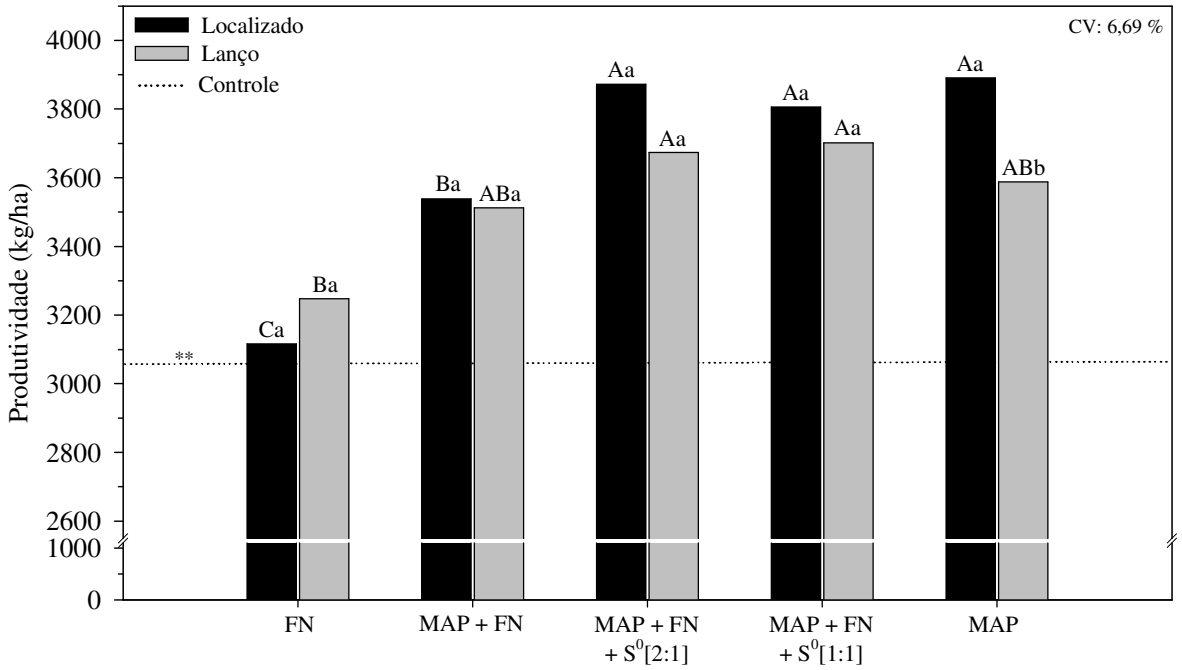


Figura 4.8 Produtividade da soja em função da aplicação de fertilizantes fosfatados e do modo de aplicação destes. Colunas seguidas de mesma letra não diferem (P<0,05) pelo teste de Tukey. Letras maiúsculas comparam diferentes fertilizantes aplicados da mesma forma, e letras minúsculas comparam o modo de aplicação para um mesmo fertilizante. ** Média do tratamento controle difere em relação à média do fatorial pelo teste F, ao nível de 1% de probabilidade. MAP, fosfato monoamônico; FN, fosfato natural reativo de Baýovar; S^0, enxofre elementar

Com os fertilizantes MAP+FN+S^0[2:1] e MAP+FN+S^0[1:1], embora não tenha sido verificada diferença de produtividade entre os modos de aplicação, observa-se que a aplicação em sulco proporcionou maior EAR (Figura 4.8). Entretanto, a amplitude da diferença, foi bem menos pronunciada do que a verificada para o MAP. Isso se deve ao fato de que essas fontes possuem 50 % do total de P prontamente disponível (MAP) e 50 % proveniente do FN, ou seja, por um lado, a fração do MAP é desfavorecida pela a aplicação a lanço, mas, por outro lado, a fração do FN é beneficiada quanto maior o contato com o solo. Pois, para que ocorra a dissolução dos fosfatos naturais é necessário o suprimento de prótons (H^+) (KHASAWNEH; DOLL, 1978), assim, quanto maior o contato do fertilizante com solo, maior a possibilidade de reagir com H^+ presente no meio, favorecendo sua solubilização (CHIEN; MENON 1995; RAJAN; WATKINSON; SINCLAIR, 1996; OLIVEIRA JUNIOR et al., 2008).

Na aplicação localizada, os tratamentos que proporcionaram maiores produtividades da soja, em ordem crescente, foram: MAP = MAP+FN+S^0[2:1] = MAP+FN+S^0[1:1] > MAP+FN > FN. Essa mesma tendência foi verificada para a variável teor de P na folha.

Primeiramente, deve-se destacar que a soja praticamente não respondeu a aplicação localizada do FN, apresentando EAR de 2,5 %. Mesmo os fosfatos naturais de alta reatividade, como o FN de Bayóvar, apresentam baixa eficiência quando aplicados localizados no solo (CORRÊA et al., 2005; FRANZINI et al., 2009). Na aplicação a lanço, a EAR foi de 19 %. Conforme discutido anteriormente, a solubilização do FN é favorecida quanto maior contato com o solo. Oliveira Junior et al. (2008), avaliando a forma de aplicação do FN reativo de Arad na cultura da soja, verificaram que a EAR no primeiro ano de cultivo foi de 17 % na aplicação localizada e de 75 % na aplicação a lanço. No referido trabalho, o FN de Arad foi aplicado a lanço e incorporado a 20 cm de profundidade. Já no presente estudo o FN reativo de Bayóvar foi aplicado a lanço sem incorporação, isso explica a grande diferença entre a EAR nos dois estudos. Motomiya et al. (2004), avaliando a forma de aplicação de fertilizantes fosfatados para a cultura da soja, também verificaram EAR muito baixa do fosfato natural reativo de Gafsa, aplicado no sulco. Por outro lado, na aplicação a lanço (sem incorporação), no segundo ano de cultivo, o fosfato natural de Gafsa obteve EAR de 94 % em relação ao SFT, enquanto na aplicação no sulco de plantio a EAR foi de apenas 3 %.

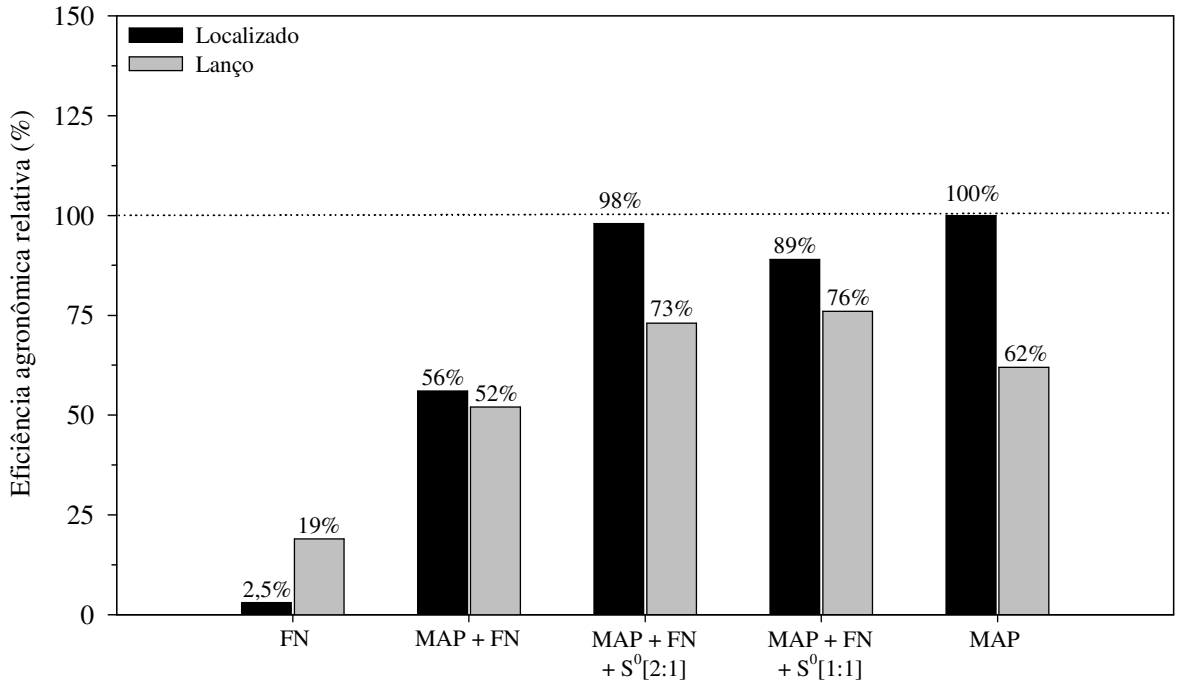


Figura 4.9 Eficiência agronômica relativa dos fertilizantes fosfatados e do modo de aplicação destes, calculada de acordo com a equação 4.1

Com base nos resultados de produtividade e EAR comprova-se que o S^0 favoreceu a solubilização do FN presente no grânulo, conferindo maior eficiência para os fertilizantes produzidos. Na aplicação localizada, a produtividade da soja nos tratamentos MAP+FN+S^0[2:1] e MAP+FNR+S^0[1:1] foram superiores às do tratamento MAP+FN. A EAR do MAP+FNR+S^0[2:1] e MAP+FNR+S^0[1:1] foram, respectivamente, 98 e 89 %, enquanto que o MAP+FNR proporcionou EAR de 56 %.

Na aplicação a lanço, houve pouca diferença de produtividade entre os tratamentos. Entretanto, verifica-se clara tendência do efeito do S^0 quando se interpreta a EAR das fontes, cujos resultados foram: 19, 52, 62, 73 e 76 %, respectivamente, para FN, MAP, MAP+FN, MAP+FN+S^0[2:1] e MAP+FN+S^0[1:1]. Constatando-se, também na aplicação a lanço, que o S^0 foi benéfico a solubilização do FN e consequentemente para EAR das fontes. Além do mais, cabe ressaltar que os fertilizantes os MAP+FN+S^0[2:1] e MAP+FN+S^0[1:1] obtiveram EAR superiores às do MAP, na aplicação a lanço. Possivelmente, em função do MAP possuir todo o P prontamente disponível, favorável para que ocorra os processos que levam a indisponibilidade do P e que são intensificados quando em maior contato do fertilizante com o solo.

Não houve diferença entre os tratamentos MAP+FN+S^0[2:1] e MAP+FN+S^0[1:1] em nenhuma das variáveis avaliadas. Ou seja, o maior teor de S^0 no grânulo não resultou

necessariamente em maior acidez e consequentemente maior solubilização do FN presente no grânulo. Possivelmente, a quantidade de S^0 oxidado nos dois tratamentos foram semelhantes. Seria de se esperar alguma diferença entre esses tratamentos, apenas se todo o S^0 contido nos fertilizantes tivesse sido oxidado, o que provavelmente não ocorreu durante o tempo de condução da primeira safra agrícola. Degryse et al. (2016) avaliaram a taxa de oxidação do S^0 a sulfato (SO_4^{2-}) em fertilizantes contendo S^0 na composição, o estudo foi desenvolvido utilizando amostras de três solos, entre eles, um solo proveniente de Sorrizo, Mato Grosso. Os autores verificaram, que após 36 semanas de incubação apenas 63 % do S^0 contido nos fertilizantes MES9 (MAP +7% de S^0 +2% SO_4^{2-}) e MES15 (MAP+7,5% de S^0 e de SO_4^{2-}) haviam sido oxidados a SO_4^{2-}.

Pode-se verificar na figura 4.10, por meio da comparação da média dos tratamentos com fertilizantes com a do tratamento controle, que a aplicação dos fertilizantes aumentou a disponibilidade do P no solo, avaliada pelos três extratores, Bray-1, Mehlich-1 e Resina. Entretanto, não foi possível fazer interpretações comparando os fertilizantes, em função do alto coeficiente de variação verificado para essa variável. Isso ocorreu, principalmente, nos tratamentos com aplicação dos fertilizantes localizado no solo. Com a aplicação localizada, os maiores valores de P extraível ocorrem na região de aplicação dos fertilizantes (SANTOS, 2009). Porém, mesmo com a amostragem do solo sendo realizada da forma mais criteriosa possível, é difícil amostrar de forma homogênea, em todas as parcelas, a região do solo sob influência da fertilização. Na aplicação dos fertilizantes a lanço na superfície do solo, a distribuição do P é mais homogênea no sentido horizontal (SANTOS, 2009), resultando em maior uniformidade e menor coeficiente de variação entre as repetições. Eghball, Sander e Skopp (1990) verificaram que a aplicação localizada dos fertilizantes afetou a metodologia de avaliação do P disponível do solo, isso ocorreu devido a heterogeneidade da distribuição P no solo.

Apenas com o extrator Mehlich-1, mesmo com alto coeficiente de variação da variável, houve diferença no P disponível entre os fertilizantes. Entretanto, não se deve interpretar esses resultados, pois, esse extrator não é indicado para esse tipo de estudo, que avalia fosfatos naturais ou contém fertilizantes com fosfato natural na composição. O Mehlich-1, por ser um extrator ácido, promove a dissolução do fosfato natural que não reagiu no solo, e que não é acessível as plantas, superestimando o P disponível (RAIJ, 1978; SOUSA et al., 2010). Esse comportamento é confirmando quando se verifica o P disponível por esse extrator, nos tratamentos que receberam MAP e FN (Figura 4.10). O MAP apresentou os menores valores de P disponível enquanto o FN apresentou os maiores valores, sendo que,

nos mesmos tratamentos, a produtividade da soja obtida foi o oposto. Sendo que os tratamentos com FN foram os que obtiveram as menores produtividades, enquanto o MAP foi um dos fertilizantes que proporcionaram maiores produtividades.

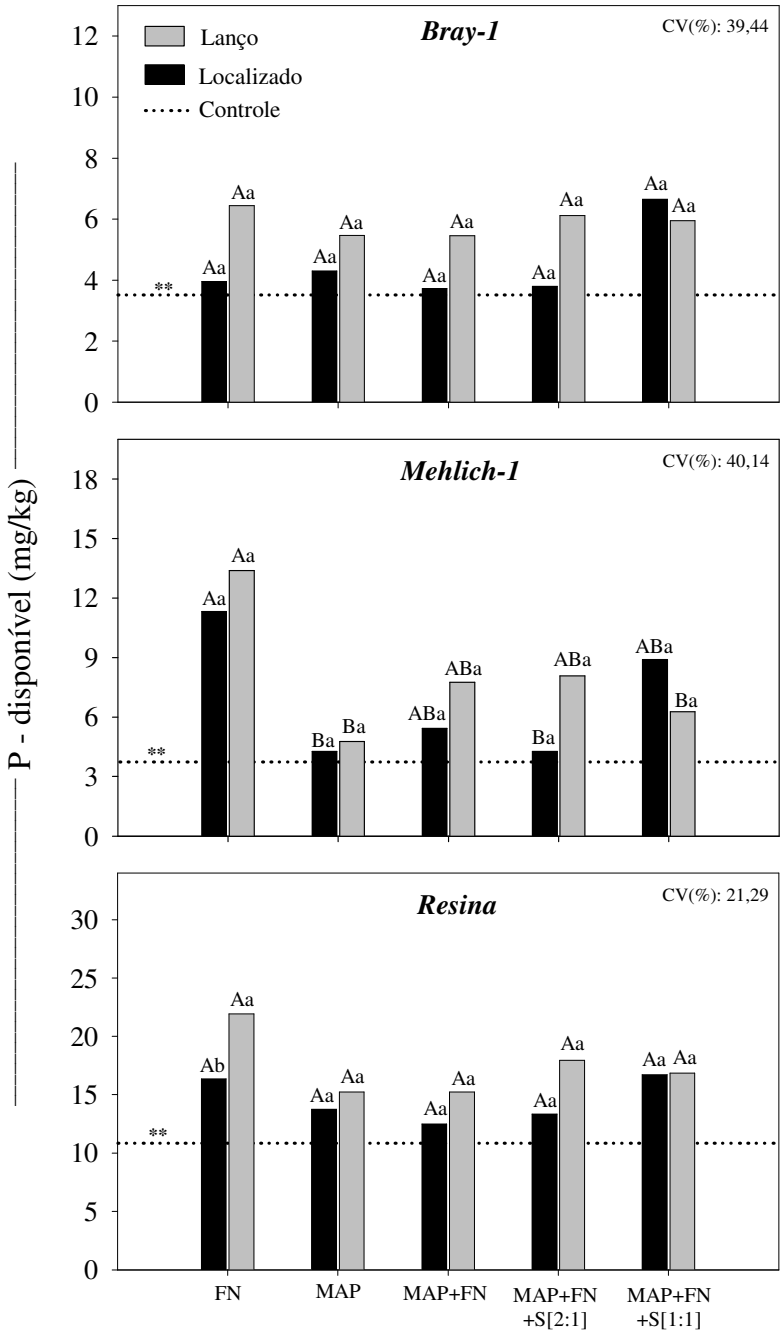


Figura 4.10 Fósforo disponível no solo após o cultivo da primeira safra (2015/2015), em função da aplicação de fertilizantes fosfatados e do modo de aplicação destes. Colunas seguidas de mesma letra não diferem (P<0,05) pelo teste de Tukey. Letras maiúsculas comparam diferentes fertilizantes aplicados da mesma forma, e letras minúsculas comparam o modo de aplicação para um mesmo fertilizante. ** Média do tratamento controle difere em relação à média do fatorial pelo teste F, ao nível de 1% de probabilidade. MAP, fosfato monoamônico; FN, fosfato natural reativo de Baýovar; S^0, enxofre elementar

Embora não seja o tema fundamental do presente trabalho (a avaliação de extratores). Afim de estabelecer ou indicar um extrator para esse tipo de estudo, que incluem a utilização de fertilizantes fosfatados contendo fosfatos naturais na composição. Foi realizado o estudo dos extratores, por meio da correlação do P-disponível estimado pelos mesmos, com a produtividade da soja. Conforme discutido anteriormente, devido ao alto coeficiente de variação da análise do P-disponível nos tratamentos que receberam os fertilizantes de forma localizada no solo. As correlações entre o P-disponível avaliado pelos extratores e a produtividade da soja foram feitas de duas formas, inicialmente considerando todos os dados do experimento, com os fertilizantes aplicados a lanço e localizado (Figura 4.11 A, C e E). Em um segundo momento, as correlações foram realizadas removendo da análise os dados referentes a aplicação localizada dos fertilizantes (Figura 4.11 B, D e F). Pôde-se constatar que para todos os extratores, os coeficientes de correlação do P-disponível com a produtividade da soja, aumentaram com a retirada dos dados referentes a aplicação localizada dos fertilizantes (Figura 4.11).

O extrator Bray-1 foi o único que obteve correlação significativa entre o teor de P extraído e a produtividade da soja, nas duas formas de correlação (contendo todos os tratamentos e sem os tratamentos com aplicação localizada) (Figura 4.11 A e B). Verificou-se também, alto coeficiente de correlação para esse extrator (r = 0,76**), quando removidos os tratamentos da aplicação localizada. Para a resina, verificou-se correlação significativa (r = 0,47*) somente na análise sem os tratamentos com aplicação localizada, entretanto, com coeficiente de correlação bastante inferior ao do Bray-1. O P extraído pelo Mehlich-1 não correlacionou com a produtividade da soja, confirmando a premissa e concordando com diversos trabalhos da literatura (RAIJ; DIEST, 1980; BRASIL; MURAOKA, 1997; NOVAES; SMITH, 1999; RAIJ, 2004) que mostraram que esse extrator não é recomendando para estimar o P disponível em solos que receberam fosfatos naturais ou fertilizantes contendo frações dessas fontes.

O fato do P extraído pela resina não se correlacionar bem com a produtividade da soja, deve-se a utilização conjunta de resinas catiônicas e aniônicas no método de rotina empregado nos laboratórios do estado de São Paulo e utilizado no presente estudo. O P disponível no solo é extraído pela resina aniônica enquanto o Ca é extraído pela resina catiônica. Essa remoção de P e Ca, faz com que ocorra solubilização parcial de resíduos de fosfatos naturais reativos, como o de Bayóvar, presentes no solo, cujo o P ainda não estava disponível as plantas (SOUSA et al., 2010). Em outras palavras, a resina catiônica atua como um dreno do Ca^{2+}, fazendo com que a reação de solubilização dos fosfatos naturais: $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 12H^+ \rightarrow$

$10Ca^{2+} + 6H_2PO_4^- + 2F^-$ se desloque para a direita, aumentando a solubilização e consequentemente superestimando a disponibilidade do P (SAVINI; KOALA; KIHARA, 2015). Além disso, segundo Sousa et al. (2010), a etapa de desagregação do solo, realizada por meio de uma bolinha de vidro no método da resina, pode também, agir triturando partículas dos fosfatos não reagida, aumentado a possibilidade de sua dissolução.

O extrator Bray-1 apresenta caráter menos ácido do que o Mehlich-1, isso faz com que a indesejável extração do P ligado a Ca em solos que receberam fosfatos naturais não ocorra (NOVAES; SMITH, 1999). Resultados satisfatórios da utilização do Bray-1 para avaliar a disponibilidade do P em solos que receberam fosfatos naturais já foram relatados na literatura. Smith, Ellis e Grava (1957) verificaram que o extrator Bray-1 apresentou boa adaptabilidade para avaliar a disponibilidade de P em solos que receberam fosfatos naturais, indicando o uso desse extrator para essas condições. Sousa e Rein (2009) avaliaram os extratores Bray-1, Mehlich-1 e Resina, para estimar o P disponível de um Latossolo que recebeu SFT e um fosfato natural reativo, correlacionando os teores extraídos com a produtividade da soja em cinco cultivos, os autores verificaram que o Bray-1 foi o mais adequado, dentre os três extratores, para avaliar a disponibilidade do P.

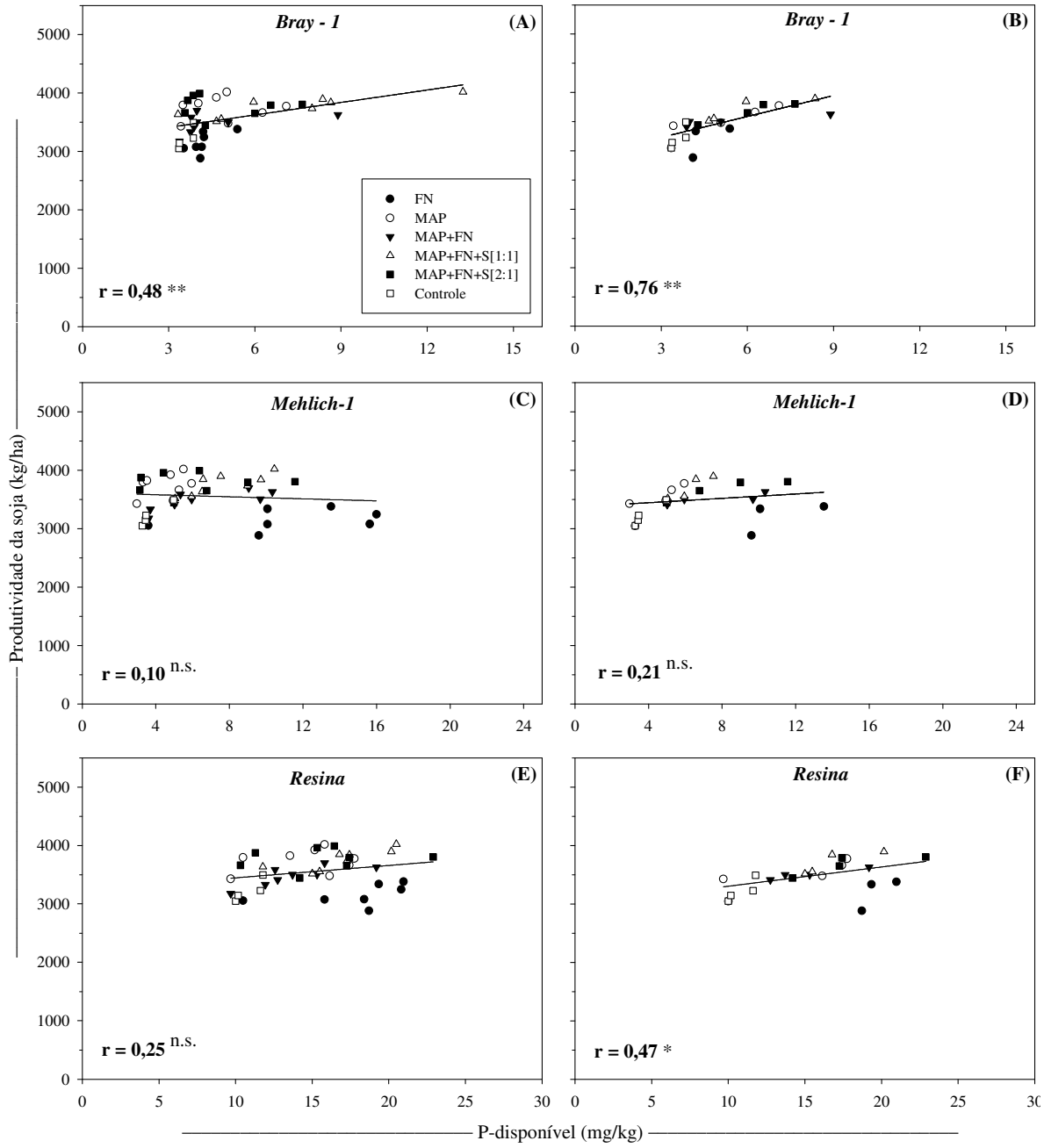


Figura 4.11 Correlações entre a produtividade da soja e os teores de fósforo no solo avaliados pelos extratores: Bray-1 (A e B), Mehlich-1 (C e D) e Resina (E e F). Gráficos: A, C e E, correspondem as correlações da obtidas considerando os dois modos de aplicação dos fertilizantes (lanço e localizado); Gráficos: B, D e E, correspondem as correlações obtidas considerando apenas a forma de aplicação a lanço dos fertilizantes. n.s., * e ** Não-significativo e significativo a 5% e 1% de probabilidade, respectivamente

Com base nos resultados apresentados, foi possível verificar que o S^0 pôde melhorar a eficiência da mistura do fosfato monoamônico (MAP) com o fosfato natural reativo de Bayóvar no mesmo grânulo. O S^0 é oxidado por microrganismos do solo a sulfato, de acordo com a seguinte reação empírica descrita por Aleem (1975): $S^0 + 1.5O_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$, promovendo a acidificação do meio, que, consequentemente, pode atuar na solubilização do FN. Vários autores verificaram benefícios da utilização do S^0 na solubilização de fosfatos naturais (LIPMAN; MCLEAN, 1918; KITTAMS; ATTOE, 1965; ATTOE; OLSEN, 1966; RAJAN, 1983; EVANS et al., 2006; EVANS; PRICE, 2009). Entretanto, em quase todos os trabalhos as fontes foram utilizadas na forma de pó. Ademais, são raros na literatura trabalhos que avaliaram a associação no mesmo grânulo de um fertilizante totalmente solúvel com fosfato natural e S^0. Até onde se sabe, o único trabalho que trata dessa associação foi realizado por Begum et al. (2004) em casa de vegetação, onde avaliaram a mistura fosfato natural de Jhamarkora (Índia) com SFT ou MAP mais S^0, contudo, nesse estudo, a associação dos fertilizantes foi obtida por compactação. Além disso, o solo do estudo apresentava características químicas bastantes diferentes das encontradas nos solos tropicais, como por exemplo, solo alcalino (pH 8,5). Os autores verificaram que o S^0 foi benéfico na mistura, melhorando a solubilização do fosfato natural. O fertilizante composto pelo fosfato natural mais o MAP e S^0 obteve eficiência semelhante à do MAP.

Resultados satisfatórios da mistura do SFT com o fosfato natural reativo Argélia no mesmo grânulo já foram verificados por Oliveira Junior (2007), em estudo conduzido por duas safras consecutivas com a cultura da soja. Porém, não há relatos na literatura de experimentos em condições de campo, avaliando o desempenho de fertilizantes produzidos pela mistura no mesmo grânulo, de um FTA, com um fosfato natural reativo e enxofre elementar. Com base nos resultados da primeira safra agrícola (2014/2015), pode-se verificar que os fertilizantes produzidos apresentam potencial para serem utilizados na agricultura, podendo ser uma alternativa aos fertilizantes totalmente solúveis, apresentando ainda fornecimento de S. Estudos em outras condições de solo e clima devem ser realizados para verificar a viabilidade do uso agronômico dessa associação.

4.4 Conclusões

Todos os fertilizantes, com exceção do fosfato natural reativo de Bayóvar, foram mais eficientes aplicados de forma localizada no solo (no sulco de plantio);

O enxofre elementar melhorou a eficiência agronômica dos fertilizantes produzidos pela mistura do fosfato monoamônico com o fosfato natural reativo de Bayóvar;

Os fertilizantes MAP+FN+S^0[2:1] e MAP+FN+S^0[1:1] obtiveram eficiência agronômica semelhantes à do MAP, podendo serem fontes alternativas aos fertilizantes totalmente acidulados;

Dentre os extratores avaliados, o Bray-1 parece ser o mais indicado para avaliar o P-disponível no solo, em estudos que envolva a utilização de fosfatos naturais e de fertilizantes com frações destes nas composições.

Referências

ALEEM, M.I.H. Biochemical reaction-mechanisms in sulfur oxidation by chemosynthetic bacteria. Plant and Soil, Dordrecht, v.43, p.587-607, 1975.

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**, Viçosa, v. 25, p. 27-32, 2000.

BEGUM, M.; NARAYANASAMY, G.; BISWAS, D.R. Phosphorus supplying capacity of phosphate rocks as influenced by compaction with water-soluble P fertilizers**. Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 68, p. 73-84, 2004.

BOUYOUCOS, G.J. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. **Agronomy Journal**, Madison, v. 54, n. 3, p. 464-465, 1962.

BRAGA, J.M.; DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 21, p. 73-85, 1974.

BRASIL Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes, corretivos, inoculantes, substratos e contaminantes**. Brasília, 2007. 140p.

BRASIL, E.C.; MURAOKA, T. Extratores de fósforo em solos da Amazônia tratados com fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.21, p.599-606, 1997.

BRAY, R.H.; KURTZ, L.T. Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. **Soil Science**, Baltimore, v.59, p.39-45, 1945.

CHIEN, S.H.; MENON, R.G. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 41, p. 227-234, 1995.

CHIEN, S.H.; MENON, R.G.; BILLINGHAM, K.S. Phosphorus availability from phosphate rock as enhanced by water-soluble phosphorus. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 60, p. 1173-1177, 1996.

COMPANIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira – Grãos Safra 2015/2016**. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_03_11_15_20_36_boletim_graos_marco_2016.pdf. Acesso em: 15 abr. 2016.

CORRÊA, R.M.; NASCIMENTO, C.W.A.; SOUZA, S.K.S; FREIRE, F.J.; SILVA, G.B. Gafsa rock phosphate and triple superphosphate for dry matter production and p uptake by corn. **Scientia Agrícola**, Piracicaba,v. 62, p. 159-164, 2005.

DEGRYSE, F.; AJIBOYE, B.; BAIRD, R.; SILVA, R.C.; MCLAUGHLIN M.J. Oxidation of elemental sulfur in granular fertilizers depends on the soil-exposed surface area**. Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.80, p.798 - 802, 2016.

EGHBALL, B.; SANDER, D.H.; SKOPP, J. Diffusion, adsorption, and predicted longevity of banded phosphorus fertilizer in three soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.54, p.1161-1165, 1990.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solo.** 2.ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212p.

EMBRAPA. **Tecnologias de produção de soja – Região Central do Brasil 2014**. Londrina: Embrapa Soja. 2013. 265p. (Sistemas de Produção / Embrapa Soja, 16)

EVANS, J.; MCDONALD, L.; PRICE, A. Application of reactive phosphate rock and sulphur fertilisers to enhance the availability of soil phosphate in organic farming. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 75, p. 233–246, 2006.

EVANS, J.; PRICE, A. Influence of rates of reactive phosphate rock and sulphur on potentially available phosphorous in organically managed soils in the south-eastern near-Mediterranean cropping region of Australia. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 84, p. 105-118, 2009.

FRANZINI, V.I.; MURAOKA, T.; CORASPE-LEON, H.M.; MENDES, F.L. Eficiência de fosfato natural reativo aplicado em misturas com superfosfato triplo em milho e soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 44, p. 1092-1099, 2009.

FRANZINI, V.I.; MURAOKA, T.; MENDES, F.L. Ratio and rate effects of ^{32}P-triple superphosphate and phosphate rock mixtures on corn growth. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.66, p. 71-76, 2009.

FREDEEN, A.L.; RAO, I.M.; TERRY, N. Influence of phosphorus-nutrition on growth and carbon partitioning in glycine-max. **Plant Physiology**, Baltimore, v.89, p.225-230, 1989.

GRANT, C.A.; PLATEN, D.N.; TOMAZIEWICZ, D.J.; SHEPPARD, S.C. **A importância do fósforo no desenvolvimento inicial da planta.** Piracicaba: IPNI – Brasil, 2001. p. 1-5. (Informações Agronômicas, 95).

KHASAWNEH, F.E.; DOLL, E.C. The use of phosphate rock for direct application to soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 30, p. 159-206, 1978.

KITTAMS, H.H.; ATTOE, O.J. Availability of phosphorus in rock phosphate-sulfur infusions. **Agronomy Journal**, Madison, v.57, p.331–334, 1965.

KURIHARA, C.H.; ALVAREZ, V.V.H.; NEVES, J.C.L.; NOVAIS, R.F.; STAUT, L.A. Faixas de suficiência para teores foliares de nutrientes em algodão e em soja, definidas em função de índices DRIS. **Revista Ceres**, Viçosa, v.60, p.412-419, 2013.

LIPMAN, J.G.; MCLEAN, H.C. Experiments with sulfur-phosphate composts conducted under field conditions. **Soil Science**, Baltimore, v.5, p.243-250, 1918.

LOPES, A.S.; GUIMARÃES GUILHERME, L.R. A career perspective on soil management in the Cerrado region of Brazil. **Advances in Agronomy,** San Diego, v. 137, p. 1-72, 2016.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas - Princípios e aplicações.** 2 ed. Piracicaba: POTAFÓS, 1997. 319p.

MOKWUNYE, A.U.; CHIEN, S.H. Reactions of partially acidulated phosphate rock with soils from the tropics. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.44, p.477-482, 1980.

MOTOMIYA, W.R.; FABRÍCIO, A.C.; MARCHETTI, M.E.; GONÇALVES, M.C.; ROBAINA, A.D.; NOVELINO, J.O. Métodos de aplicação de fosfato na soja em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, p. 307-312, 2004.

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

OLIVEIRA JUNIOR, A.; PROCHNOW, L.I.; KLEPKER, D. Eficiência agronômica de fosfato natural reativo na cultura da soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.43, p. 623-631, 2008.

OLIVEIRA JÚNIOR, A.; PROCHNOW, L.I.; KLEPKER, D. Soybean yield in response to application of phosphate rock associated with triple superphosphate. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.68, p.376-385, 2011.

PRADO, R.M.; FERNANDES, F.M.; ROQUE, C.G. Resposta da cultura do milho a modos de aplicação e doses de fósforo, em adubação de manutenção. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v.25, p.83-90, 2001.

RAIJ, B. van. Seleção de métodos de laboratório para avaliar a disponibilidade de fósforo em solos. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Campinas, v.2, p.1-9, 1978.

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

RAIJ, B. van; DIEST, B. van. Phosphate supplying power of rock phosphate in an Oxisol. **Plant Soil**, The Hague, v. 55, p.97-104, 1980.

RAIJ, B.van. Métodos de diagnose de fósforo no solo em uso no Brasil. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S.R.S. **Fósforo na agricultura brasileira.** Piracicaba: Potafos, 2004. p.563-582.

RAJAN, S.S.S.; WATKINSON, H.; SINCLAIR, A.G. Phosphate rocks for direct application to soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 57, p. 77-159, 1996.

RAJAN, S.S.S. Effect of sulfur-content of phosphate rock sulfur granules on the availability of phosphate to plants. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v.4, p.287-296, 1983.

SANTOS, D.B.M. **Distribuição do fósforo no perfil do solo sob sistema plantio direto**. 2009. 81p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

SAS INSTITUTE. **SAS user's guide: statistics**. 4th ed. Cary, 1996.

SAVINI, I.; KOALA, S.; KIHARA, J. Minjingu phosphate rock availability in low-pH highly weathered soil as affected by added salts. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 72, p. 440-451, 2015.

SCHERER, H.W. 2009. Sulfur in soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science,** Weinheim, v. 172, p. 326-335, 2009.

SMITH, F.W.; ELLIS, B.G.; GRAVA, J. Use of acid-fluoride solution for the extraction of available phosphorus in calcareous soil and soils which rock phosphate has been added. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.21, p.400-404, 1957.

SOUSA, D.M.G.; VOLKWEISS, S.J. Rendimento de matéria seca e conteúdo de fósforo da parte aérea do milho influenciados pela adubação com superfosfato triplo em pó e em grânulos. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v.11, p.127-132, 1987.

SOUSA, D.M.G.; REIN, T.A.; GOEDERT, W.J.; LOBATO, E.; NUNES, R.S. Fósforo. In: PROCHNOW, L.I.; CASARIN, V.; STIPP, S.R. **Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes:** Nutrientes. Piracicaba: IPNI - Brasil, 2010. v. 2, p. 71-126.

SOUSA, D.M.G.; REIN, T.A. Disponibilidade de fósforo em Latossolo de cerrado sob plantio direto adubado com duas fontes de fósforo avaliada por diferentes extratores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 32., 2009. Fortaleza, **Anais...** Fortaleza, 2009. 1 CD ROM.

SOUZA, D.M.G.; LOBATO, E. **Cerrado:** correção do solo e adubação. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2004. 416p.

SYSTAT SOFTWARE Inc – SSI. **Sigmaplot for Windows, version 10**. 2006.
VANCE, C. P.; UHDE-STONE, C.; ALLAN, D.L. Phosphorus acquisition and use: Critical adaptations by plants for securing a nonrenewable resource. **New Phytologist**, Oxford, v. 157, p.423-447, 2003.

ZUCARELI, C.; RAMOS JUNIOR, E.U.; BARREIRO, A.P.; NAKAGAWA, J.; CAVARIANI, C. Adubação fosfatada, componentes de produção, produtividade e qualidade fisiológica em sementes de feijão. **Revista Brasileira de Sementes**, Londrina, v.28, p.9-15, 2006.