**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Disponibilidade de fósforo no solo e eficiência agronômica de fontes
fosfatadas solúvel e complexada com substâncias húmicas**

Wilfrand Ferney Bejarano Herrera

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

**Piracicaba
2014**

Wilfrand Ferney Bejarano Herrera
Engenheiro Agrônomo

Disponibilidade de fósforo no solo e eficiência agrônômica de fontes fosfatadas solúvel e complexada com substâncias húmicas

Versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **PAULO SERGIO PAVINATO**

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

Piracicaba
2014

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

Bejarano Herrera, Wilfrand Ferney

Disponibilidade de fósforo no solo e eficiência agronômica de fontes
fosfatadas solúvel e complexada com substâncias húmicas / Wilfrand Ferney
Bejarano Herrera. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de
2011. - - Piracicaba, 2014.
94 p: il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2014.

1. Fracionamento de fósforo 2. Labilidade 3. Substâncias húmicas 4. Latossolo
Vermelho-Amarelo eutrófico I. Título

CDD 631.41
B423d

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

DEDICATÓRIA

*A meus pais, Dora e Gonzalo, minhas tias-mães,
Luisa, Leonor e Bertilda,
que em todo momento me guiaram
para atingir cada objetivo
proposto na minha vida.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela benção da vida.

Aos meus pais Dora e Gonzalo, meus avós Elena, Arturo, Pablo Emilio (in memorian) e Blanca Susana (in memorian), por darem-me ânimo e incentivo para que eu perseverasse nessa fase de minha vida e que contribuíram na minha formação pessoal.

À minhas tias mães Luisa, Leonor (in memorian) e Bertilda que sempre estiveram, estão e estarão presentes em todos meus logros acadêmicos e pessoais.

À minha irmã Diana Marcela e minha sobrinha Nicole Mariana, minhas duas mulheres, que em todos os momentos alegram minha vida com seus sorrisos.

À Esperanza que me apoiou desde o princípio neste desafio proposto.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos e apoio financeiro, o que me proporcionou a oportunidade de estudar neste belo país.

Ao povo brasileiro pela receptividade.

Ao professor Dr. Paulo Sérgio Pavinato, pela orientação, amizade sincera, compressão, paciência, interesse e dedicação na solução de todas as minhas dúvidas no decorrer deste curso.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - ESALQ/USP, ao departamento de Ciência do Solo e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade concedida para a realização do curso.

Aos membros da banca por aceitarem o convite para participar da defesa desta dissertação, contribuindo valiosamente com sugestões.

À Fundação ABC pelo apoio concedido e em especial ao pesquisador Dr. Gabriel Barth, pelo tempo dedicado nas atividades desenvolvidas.

Ao professor Dr. Luis Reynaldo Ferracciú Alleoni, pela concessão de uso das dependências do laboratório para a realização das análises desenvolvidas para obtenção dos resultados desta dissertação.

Aos funcionários Luiz e Leandro, técnicos de laboratório do Departamento de Ciência do solo – ESALQ/USP pela colaboração na execução do fracionamento de fósforo e caracterização mineralógica do solo.

Aos amigos de laboratório Bruna Arruda, Marcos Rodrigues, Ana Paula Bettoni, Ioná Rech, Ana Carolina Correr, José Carlos García, Valdevan Rosendo, Arnon Cardoso, Renata Lupp, pela amizade e compressão durante esta etapa da minha vida acadêmica.

Aos colegas de pós-graduação, Carla, Beatriz, Fabiana Schimidt, Emmanuel, Hugo, Flavio Silveira, Tiago Garcez, Márcio, Evandro e Carmelice, Edison, Lucas Sartor, Fábio Coutinho, Luiz, Cristiano, Murilo, Anderson, Flávio, os amigos do GAPE: Carlos, Eduardo, Cintia, Eva, Priscila, Greice e Thales, e tantos outros colegas que participaram dessa jornada, demonstrando amizade e companheirismo.

Aos latinos da minha alma, Dianita "uruguaya", Nelson e Maryeimy, Diana e Julian, Adolfo Carvalho, Eddie, Oscar, Alvaro, Marisol, Erick, Juan Carlos e Guadalupe, Victor Manuel, José Luis, Daniel e Natalia, Adriana Robles, Alejandro e Carla, Evangelina e Juanchi, Fredy, Fausto e Adriana, Jhinmy e Karen, Leonardo, Nancy, Silvia, Pedro e Aline, Viviana, Thony, Lourdes e Róger, pela amizade construída e o apoio mutuo.

Aos colegas de graduação, Tobias Walzberg, Bruno Sattolo, Virgilio Nantes, Gabriel Novoletti, Juan Pablo Motta, Nathanael Campos, Vinicius Pierobon e Bruno Palermo pelo apoio nas avaliações dos experimentos realizadas em laboratório.

Agradeço por fim, a todos aqueles que de algum modo contribuíram para a culminação desta fase.

EPÍGRAFE

*...nunca considerem seu estudo como
uma obrigação, mas sim como uma oportunidade
invejável de aprender, sobre a influência
libertadora da beleza no domínio do espírito,
para seu prazer pessoal e para o proveito
da comunidade à qual pertencerá
o seu trabalho futuro.*

Albert Einstein
*1879 - 1955†

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Importância do fósforo para as plantas	17
2.2 Dinâmica do fósforo no solo e reações de fixação	19
2.3 Formas do fósforo no Solo	21
2.4 Fracionamento do fósforo no Solo	22
2.5 Fertilizantes fosfatados solúveis	23
2.6 Fertilizantes complexados com substâncias húmicas	25
3 MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1 Localização e clima	27
3.2 Caracterização do solo	28
3.3 Instalação e condução do experimento	30
3.4 Tratamentos e delineamento experimental	31
3.5 Análises de solo	33
3.5.1 Fracionamento de fósforo	34
3.6 Análise estatística	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Fracionamento de fósforo no solo	37
4.1.1 Frações inorgânicas	39
4.1.2 Frações orgânicas	49
4.1.3 Fósforo residual	53
4.1.4 Fósforo total do solo	55
4.2 Compartimentos de fósforo segundo a labilidade	57
4.3 Eficiência agrônômica	67
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICES	83

RESUMO

Disponibilidade de fósforo no solo e eficiência agronômica de fontes fosfatadas solúvel e complexada com substâncias húmicas

O fósforo (P) é um dos elementos requeridos pela planta para desempenhar as atividades fisiológicas, embora as características de intemperismo nos solos tropicais tornam este nutriente um dos mais limitantes às plantas, reduzindo a produção agrícola. Em consequência, há uma tendência de melhorar a disponibilidade do P aplicado mediante o uso de fertilizantes com complexação húmico – metal – fosfato, reduzindo a fixação do P no solo e aumentando sua disponibilidade para as plantas. Este trabalho teve como objetivo quantificar as frações inorgânicas e orgânicas de P avaliando sua labilidade e eficiência agronômica (EA) em função da aplicação de duas fontes de adubação fosfatada, comparando um fertilizante solúvel e um fertilizante complexado com substâncias húmicas. O experimento foi realizado na Fazenda Araguari, localizada na cidade de Tibagi-PR, em um Latossolo Vermelho-Amarelo eutrófico. O delineamento utilizado foi em blocos ao acaso, em esquema fatorial 2 x 5, com quatro repetições, com duas fontes fosfatadas (superfosfato simples e superfosfato simples complexado) e cinco doses acumuladas (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha⁻¹ P₂O₅). As aplicações dos tratamentos foram feitas com base nos requerimentos de cada uma das culturas que fizeram parte da sucessão. A sequência de culturas usada foi milho (2010/2011), trigo (2011), soja (2011/2012), aveia branca (2012) e soja (2012/2013), avaliando a colheita de grãos em cada safra para a determinação do rendimento e a EA. O solo foi amostrado em três camadas: 0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,20 m, após a colheita da soja da última safra (2012/2013). As amostras foram secas, moídas e peneiradas (2 mm) para assim obter TFSA, submetendo-as ao fracionamento de P pelo método de Hedley. As doses acumuladas de P₂O₅ aumentaram os teores de Pi da fração lábil e não lábil, principalmente na camada 0,00-0,05 m. Enquanto a fração moderadamente lábil foi afetada pela interação fonte e dose, onde o uso de fertilizante fosfatado aumenta o teor de P neste compartimento conforme a dose é aumentada. O P residual também foi afetado pela presença de substâncias húmicas na composição do SSPC, observando uma redução na participação do P residual no P total do solo com o aumento das doses aplicadas. O rendimento acumulado das cinco safras foi afetado pelo aumento de P aplicado ao solo com uma tendência quadrática, embora os maiores índices de eficiência agronômica foram com 220 kg ha⁻¹ P₂O₅, destacando-se o SSPC como o fertilizante que teve os maiores aumentos por unidade de P aplicado ao solo.

Palavras-chave: Fracionamento de fósforo; Labilidade; Substâncias húmicas; Latossolo Vermelho-Amarelo eutrófico

ABSTRACT

Soil phosphorus availability and agronomic efficiency of soluble and humic acid complexed phosphate fertilizers

Phosphorus (P) is one of the elements required by the plant to perform the physiological activities, although the characteristics of weathering in tropical soils lead as the most limiting nutrient in agricultural production. As a consequence, there is a tendency to improve the availability of P through the use of P-fertilizers complexed with humic - metal - phosphate, reducing P fixation in the soil and increasing its availability to plants. This study aimed to quantify the inorganic and organic phosphorus fractions evaluating its lability and agronomic efficiency (AE) due to the application of two P-sources, comparing a soluble fertilizer and a fertilizer complexed with humic substances. The experiment was conducted in Araguari Field, located in the city of Tibagi-PR, in an Oxisol. The design was a randomized block factorial 2 x 5 with four replications, with two P-sources, single superphosphate and single superphosphate complexed, and five cumulative doses (0, 110, 220, 330 and 440 kg ha⁻¹ P₂O₅). The treatment applications were based on the crop requirements that were part of the succession. The sequence used was corn (2010/2011), wheat (2011), soybean (2011/2012), white oat (2012) and soybean (2012/2013), evaluating the grain harvest for yield determination and EA. The soil was sampled in three layers: 0.00- 0.05; 0.05-0.10; 0.10-0.20 m, after soybean harvest (2012/2013). The samples were dried, ground and sieved (2 mm) subjecting them to Hedley's P-fractionation. Cumulative doses of P₂O₅ increased the Pi concentrations of non-labile and labile fractions, mainly in the 0.00-0.05 and 0.05-0.10 m layers. The moderately labile fraction was affected by the interaction between source and dose, where the use of phosphate fertilizer increases P content as the dose is accumulated. Residual P was also affected by the presence of humic substances in the composition of CSP, showing a reduction in the share of residual P in total soil P. The cumulative yield of the succession was affected by the increase of P applied to the soil, showing a quadratic tendency, although higher agronomic efficiency was greater under 220 kg ha⁻¹ P₂O₅, showing CSP as the fertilizer with the greatest grain yield increases per unit of P applied to the soil.

Keywords: Phosphorus; Fractionation; Lability; Humic substances; Oxisol

1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um dos elementos essenciais que a planta requer para desempenhar cada uma das atividades fisiológicas envolvidas, pois é parte fundamental da molécula energética adenosina trifosfato (ATP), constituinte dos ácidos nucleicos, e componente estrutural dos fosfolipídios da membrana celular (MARSCHNER; MARSCHNER, 2012).

Devido a particularidade de alta intemperização nos solos tropicais, o fósforo é um dos nutrientes mais limitantes, encontrando-se predominantemente em formas inorgânicas ligadas com alta energia à fração mineral, e as formas orgânicas física e quimicamente estabilizadas, resultando em baixas concentrações de fósforo com ligações de baixa energia que podem ser liberadas na solução do solo, o que limita a produção agrícola (GATIBONI, 2003). Portanto, uma prática comum na agricultura é a adição de adubos fosfatados, minerais ou orgânicos, objetivando compensar as deficiências deste nutriente para a produtividade desejada.

Existe uma multiplicidade de fontes fosfatadas no mercado, onde as mais usadas são os fosfatos acidulados por apresentarem maior solubilidade deste elemento, aumentando assim a disponibilidade às plantas. Esta propriedade pode ser vista como uma desvantagem em solos tropicais, pois aumentando o teor de fósforo na solução do solo (formas lábeis), se aumenta também a adsorção e precipitação (formas não lábeis), reduzindo as concentrações do elemento ao longo do tempo. Em adição, o constante incremento de preços dos fertilizantes fosfatados, a crescente demanda deste nutriente para manter a produtividade, junto com a preocupação de esgotarem-se as reservas de rocha fosfática nas próximas décadas, tem-se aumentado a motivação de melhorar a eficiência no uso do P na agricultura.

Neste contexto, há um interesse crescente na manutenção da disponibilidade e no incremento da solubilidade do P aplicado por meio de novas tecnologias, como é o caso da complexação organomineral. Estes compostos são formados pela reação de ácido sulfúrico e rocha fosfática, em presença de quantidades específicas de ácidos húmicos, resultando na formação de fosfato monocalcico complexado por sítios ligantes de oxigênio a moléculas húmicas. Assim, estes complexos (ácidos húmicos - Ca - P) reduzem a fixação do P no solo e aumentam sua disponibilidade para as plantas (URRUTIA et al., 2014).

Uma das condições que determina a dinâmica do fósforo é o material parental do solo. É o caso dos Latossolos, solos com avançada evolução, produto da intensa intemperização dos minerais primários e secundários pouco resistentes, e acumulação de argilominerais e óxidos de Fe e Al, apresentando uma alta capacidade de fixação de fósforo. Este atributo é de

especial interesse, pois estes minerais secundários influenciam diretamente na capacidade do solo de adsorção deste elemento, limitando sua disponibilidade para a planta.

Com base no exposto, o fracionamento de P é uma excelente ferramenta para entender a disponibilidade e solubilidade de fósforo no solo, sendo útil para analisar a dinâmica do nutriente, com o fim de prover conhecimentos na tomada de decisão sobre a definição das doses e dos modos de aplicação de fertilizantes fosfatados.

Esta pesquisa foi feita baseada na hipótese de que a aplicação de fertilizante complexado com substâncias húmicas aumenta as concentrações das frações lábeis de P no solo e reduz as frações não disponíveis para a planta. Portanto, tal fonte fosfatada proporciona maior eficiência agronômica no uso de P por parte das culturas, em comparação com uma fonte fosfatada solúvel comercial.

Os objetivos do presente estudo foram: (i) avaliar a possível mudança nas frações de fósforo no solo em função da aplicação de duas fontes fosfatadas, um fertilizante complexado com substâncias húmicas e um convencional; (ii) determinar as mudanças nas frações de fósforo (P lábil, P moderadamente lábil e P não lábil) em diferentes camadas do perfil do solo e (iii) determinar a eficiência agronômica dos fertilizantes estudados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância do fósforo para as plantas

O fósforo (P) é um macronutriente que está presente nas plantas em componentes estruturais das células, como nos ácidos nucleicos e fosfolipídios das membranas celulares e também como constituinte de compostos de alta energia, como o ATP (MARSCHNER; MARSCHNER, 2012). Além disso, este elemento tem um papel fundamental na regulação pós-transducional de enzimas e no controle da sinalização durante a transdução, participa na fosforilação e desfosforilação e na sinalização de proteínas, fazendo que o P seja o segundo fator nutricional mais limitante, depois do nitrogênio (WHITE; HAMMOND, 2008).

As formas iônicas de absorção do P pelas raízes das plantas são ortofosfatos (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}), procedentes da mineralização da matéria orgânica e da solubilização de fontes minerais, os quais são transportados por um sistema ativo de alta afinidade (simportes Pi/H^+) pela membrana celular das células epidérmicas da raiz, indo contra um elevado gradiente eletroquímico (SMITH et al., 2003). Este transporte de alta afinidade funciona quando há baixas concentrações de P inorgânico (Pi) no solo, enquanto que o sistema de baixa afinidade opera em condições de altas concentrações de Pi , portanto este último pode ser considerado como o sistema de transporte constitutivo das plantas (VANCE; UHDE-STONE; ALLAN, 2003).

As formas nas quais o Pi se encontra na solução do solo muda de acordo ao pH, encontrando as maiores taxas de absorção entre os valores de pH 5,0 e 6,0, onde a espécie monovalente H_2PO_4^- se apresenta em maior proporção (SCHACHTMAN; REID; AYLING, 1998). O principal mecanismo de contato íon-raiz do P para com a planta é a difusão, responsável por cerca de 95% do total de P que é absorvido pela planta; enquanto que a interceptação radicular e o fluxo de massa aprovisionam 3,4 e 2,5%, respectivamente, devido elevada diluição deste elemento na solução do solo (CHAPIN, 1980). A taxa de difusão do P é de aproximadamente 10^{-12} a $10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, sendo baixo devido às fortes reações deste elemento com os componentes do solo (SCHACHTMAN; REID; AYLING, 1998).

Dentro das estratégias da planta para manter as concentrações adequadas do P no seu interior, está a reciclagem interna deste elemento pela produção de enzimas capazes de hidrolisar compostos orgânicos, por exemplo, síntese de fosfatases que liberam o Pi dos fosfomonoésteres e as ribonucleases, que são responsáveis pela mobilização do P do RNA (SHEN et al., 2011).

A simbiose com fungos micorrízicos é também uma das alternativas que a planta utiliza para aumentar o volume de solo explorado pelas raízes das plantas por meio da formação das hifas micorrízica, o que aumenta a capacidade de captação de água e de nutrientes no solo (SHEN et al., 2011). Dentro deste grupo de microrganismos, os fungos micorrízicos arbusculares (FMA) se destacam, pois formam associações com aproximadamente 75% das angiospermas (BRUNDRETT, 2009). A simbiose micorrízica está baseada na troca mutualista de carbono por parte da planta e de P e outros nutrientes por parte do fungo. Assim, o influxo de P nas raízes colonizadas pelos FMA pode ser de 3 a 5 vezes mais alto do que raízes não micorrizadas, além de influenciar na agregação do solo e na redução de estresses bióticos e abióticos nas plantas (SMITH; READ, 2010).

Além das micorrizas, existem outros microrganismos na rizosfera das plantas que podem afetar positivamente a absorção de nutrientes, especificamente P. Como exemplo, bactérias e fungos solubilizadoras de P, que podem incrementar diretamente a disponibilidade deste nutriente pela estimulação do crescimento da planta e pela produção e liberação de hormônios na rizosfera (DICK; RASMUSSEN; KERLE, 1988).

Dentro da planta, o P é movimentado desde a superfície da raiz via simplasto até o xilema e, posteriormente, é distribuído ao citoplasma das células ou do citoplasma aos vacúolos, contra um gradiente eletroquímico, requerendo energia para que se suceda (TAIZ; ZEIGER, 2009). Em geral, a concentração de P inorgânico dentro das células de plantas é tipicamente 1000 vezes maior do que na solução do solo (RAGHOTHAMA, 2000), e é requerido entre 0,3 e 0,5% da massa seca da planta para um bom desenvolvimento (TAIZ; ZEIGER, 2009). O P é móvel na planta, podendo se redistribuir facilmente dos tecidos mais velhos para tecidos mais jovens quando ocorrer uma falta deste nutriente (SHEN et al., 2011).

Uma deficiência de P no solo pode se refletir em uma redução no crescimento da planta, devido a mudanças na taxa de divisão celular, alongamento e a diminuição da produção de flores e frutos (RYCHTER; RAO, 2005). Igualmente, a deficiência deste nutriente afeta as vias metabólicas de produção de carboidratos (ciclo das pentoses), reduzindo a produção de açúcares e aumentando a produção de antocianinas, devido ao desvio do carbono para esta rota metabólica. Estes compostos são responsáveis na proteção dos ácidos nucleicos da radiação UV, e na fotoinibição nos cloroplastos (CHALKER-SCOTT, 1999). Em consequência, o sintoma observado na planta é um crescimento desacelerado da planta junto com uma tonalidade roxa nas folhas velhas, causada pela acumulação destas substâncias (MARSCHNER; MARSCHNER, 2012).

2.2 Dinâmica do fósforo no solo e reações de fixação

A dinâmica do fósforo no solo está associada às propriedades físico-químicas e mineralógicas do solo e a fatores climáticos que controlam a atividade dos microrganismos, causadores da imobilização ou disponibilidade dos íons fosfato (CONTE; ANGHINONI; RHEINHEIMER, 2003). Nos solos tropicais altamente intemperizados, prevalecem às formas orgânicas estabilizadas física e quimicamente, e as formas inorgânicas de P ligadas aos minerais 1:1 e aos óxidos de Fe e Al com alta energia (PARFITT, 1978). Isso se deve à alta eletropositividade e adsorção aniônica, menor capacidade de troca de cátions e redução da saturação de bases. Assim, esses solos podem ser catalogados como dreno, pela competição que tem com a planta pelo P aplicado na fertilização (NOVAIS; SMYTH, 1999).

O grau de estabilidade química e o abastecimento da solução do solo por estas formas determinam se os fosfatos são lábeis, moderadamente lábeis ou não-lábeis (RUSSELL, RUSSELL; MARAIS, 1957; LARSEN, 1967; GATIBONI et al., 2007; PAVINATO, DAO; ROSOLEM, 2010), conceitos que devem estar relacionados com uma escala temporal, já que a longo prazo não há P não-lábil (GUO; YOST, 1998). Por um lado, a fração lábil é formada por compostos fosfatados capazes de retornar rapidamente à solução do solo, enquanto que a não-lábil é caracterizada como a fração de íon fosfato que é retida com alta energia às partículas do solo, o que impede o seu equilíbrio com a solução do solo, fazendo com que esta fração deixe de ser disponível para o crescimento imediato das plantas (NOVAIS, 2007). O nível de labilidade depende da atividade dos microrganismos, do conteúdo de matéria orgânica, do grau de intemperização dos solos, da mineralogia do solo e da textura (WALKER; SYERS, 1976; RHEINHEIMER; ANGHINONI, 2001; GATIBONI et al., 2007).

O processo de remoção de P da solução do solo é denominado "fixação" de fosfato. No início o processo é rápido, tornando-se mais lento ao longo do tempo, envolvendo a adsorção e precipitação inorgânica e as reações de imobilização orgânica (IGWE; ZAREI; STAHR, 2010). A redução inicial da concentração de P na solução do solo tem sido relacionada com a adsorção de íons fosfato por vários constituintes do solo. Especificamente, os íons fosfato se ligariam por atração eletrostática à superfície dos minerais 1:1, e aos óxidos Fe e Al da fração argila (CESSA et al., 2009).

As reações lentas que seguem as reações iniciais de adsorção são consideradas muito importantes na disponibilidade de fertilizantes fosfatados (CARNEIRO et al., 2011). Estas reações de troca de ligantes de grupamentos OH^- e OH^{2+} da superfície reativa dos óxidos, por HPO_4^{2-} da solução, formam ligações predominantemente covalentes exotérmicas

(GOLDBERG; SPOSITO, 1985; PARFITT, 1978). Estas ligações têm sido associadas à formação de revestimentos amorfos contendo o P na superfície dos minerais de argilas e óxidos de Fe e Al (FONTES; WEED, 1996), sendo que a dessorção do íon leva à precipitação de fosfato cristalino e amorfo. A redução lenta do teor de P na solução do solo também tem sido associada com a imobilização do P adicionado por microrganismos, processo que é muito ativo em solos pobres em P (DUPONNOIS et al., 2005).

Nos minerais de argila 1:1, tais como a caulinita, a adsorção de P está em função da superfície específica (SCHWERTMANN; HERBILLON, 1992). Por outro lado, nos minerais de argilas 2:1 a quantidade de P adsorvido pode exceder os sítios disponíveis nas bordas, sendo fortemente afetada pela valência, a energia de hidratação dos cátions, os hidróxidos Fe e Al nas superfícies das argilas, e pela força iônica da solução (TRAINA et al., 1986). Com relação aos óxidos de Fe, minerais determinantes na capacidade de adsorção de P, a presença de hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) nos solos determina menor adsorção de P do que solos com alta quantidade de goethita (αFeOOH), devido a baixa acessibilidade aos sítios de adsorção da hematita (COLOMBO; TORRENT, 1991).

A precipitação ocorre quando o P reage com formas iônicas de Ca em pH alcalinos produzindo fosfato de cálcio, ou com íons de elementos como Fe e Al em solos com pH ácido, tendo como resultado compostos de Fe e Al de composição química variada, poucos solúveis e indisponíveis para a planta (PARFITT, 1978). Em relação à precipitação de P promovida pela presença de Ca, na fase inicial ocorre adsorção do P à superfície da calcita, precipitando-se na forma de fosfato monocálcico ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), logo é transformado em fosfato dicálcico hidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), depois em fosfato octocálcico ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), e finalmente em hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (LINDSAY; VLEK; CHIEN, 1989). Este último mineral possui muita baixa solubilidade, o que aumenta sua persistência no solo, portanto a concentração de P na solução do solo dependeria de sua dissolução ao longo do tempo (FROSSARD et al., 2000).

Por outro lado, a formação de fosfatos de Fe e Al podem acontecer em condições onde as concentrações de P e destes cátions fossem muito altas. A reação entre o P e o Al solúvel pode resultar na formação de fosfatos de Al amorfo (NANZYU et al., 1997), ou na formação de minerais cristalizados como a esterretita ($\text{Al}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{HPO}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) (VAN RIEMSDIJK; LYKLEMA, 1980). Já a reação do P com o Fe pode promover a precipitação de tincita ($\text{Fe}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (JONASSON et al., 1988) ou grifita ($\text{Fe}_3\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 5(\text{OH})_2$) (MARTIN; TAZAKI; SMART, 1988), dependendo da solução ou das condições do solo.

Porém, ao longo do tempo, tais precipitados podem ser dissolvidos, liberando novamente os íons fosfato para a solução do solo (LINDSAY; FRAZIER; STEPHENSON, 1962).

2.3 Formas do fósforo no Solo

O P do solo pode ser dividido em dois grandes grupos, sendo eles: fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po) (DELGADO; TORRENT, 2000).

O grupo do Pi pode ser dividido em duas formas, o fósforo constituinte dos minerais primários e o fósforo adsorvido. Deste modo, o Pi pode estar ligado na superfície dos oxihidróxidos de Fe e Al, formando-se complexos de esfera interna, onde não há interposição de moléculas de água entre os grupos funcionais de superfície e o íon fosfato (SPOSITO, 2008; TIECHER et al., 2012). Esta adsorção ocorre nos sítios ácidos de Lewis, onde os grupos OH e OH_2^+ ligados mono e tricoordenadamente ao metal (Fe ou Al) são trocados pelo fosfato (NOVAIS; SMYTH, 1999). Também podem estar ligados aos grupos funcionais silanol e aluminol das arestas das argilas silicatadas e nos R-OH dos óxidos de Fe e Al, ou adsorvido à matéria orgânica do solo através de pontes de cátions (ANDRADE et al., 2003).

O fosfato pode estar adsorvido nos argilominerais em formas monodentadas, no qual um oxigênio do fosfato é ligado ao metal; bidentadas, em que dois oxigênios são ligados ao metal; e binucleadas, em que dois oxigênios do fosfato são ligados a dois átomos do metal (FONTES; WEED, 1996). A probabilidade de dessorção do fosfato depende da quantidade de ligações que tenha o oxigênio do fosfato, já que a energia de ligação é crescente para os compostos monodentados, bidentados e binucleados (PARFITT, 1979; RAGHOTHAMA; KARTHIKEYAN, 2005).

Nos solos tropicais, o Po é uma fonte importante de P às plantas, pois pode representar até 80% do fósforo total do solo (MCGILL; COLE, 1981; CHEPKWONY et al., 2001; RHEINHEIMER; ANGHINONI, 2001; RHEINHEIMER; ANGHINONI, 2003) contribuindo basicamente para a disponibilidade de P pela mineralização. A decomposição dos resíduos vegetais e da microbiota do solo contribuem para disponibilização desta forma de P (BROOKES; POWLSON; JENKINSON, 1984; CONTE; ANGHINONI; RHEINHEIMER, 2002; MARTINAZZO et al., 2007; GATIBONI et al., 2008). As principais formas são os fosfatos de inositol (10 a 80% do fósforo orgânico total), ácidos nucleicos (3%), os fosfolipídios (0,5 a 7%) e ésteres fosfato (>5%). Compostos como os ácidos nucleicos e

fosfolipídios com ligação diéster, são facilmente mineralizáveis, enquanto os fosfatos monoésteres, como o fosfato de inositol, exibem ligações de alta energia, o que lhes atribui facilidade de interação com a fração inorgânica do solo, dificultando a mineralização (CELI et al., 1999; GIAVENO et al., 2010).

2.4 Fracionamento do fósforo no Solo

Diversos métodos de extração sequencial de fósforo do solo têm sido desenvolvidos baseados na suposição de que não é viável extrair única e exclusivamente o P disponível para a planta. Uma perspectiva racional é dividir o P em vários compartimentos químicos definidos que estejam fornecendo este nutriente para a solução do solo, podendo ser avaliado em experimentos (JOHNSON; FRIZANO; VANN, 2003). Um dos métodos usado amplamente é o proposto por Hedley, Stewart e Chauhan (1982) que utiliza, sucessivamente, substâncias químicas com diferentes forças de extração, as quais removem Pi e Po das formas mais fracamente retidas até as formas não-lábeis, sendo divididas conforme sua disponibilidade às plantas (CROSS; SCHLESINGER, 1995), assumindo que cada fração tem uma assimilação similar em solos diferentes (GUO et al., 2000).

A resina trocadora de ânions (RTA) extrai as formas de Pi mais lábeis no solo, representando a fração que está sendo atraída por força eletrostática nos coloides e que está na solução do solo (RAIJ et al., 2001). O Bicarbonato de sódio (NaHCO_3 0,5 mol L⁻¹) a pH 8,5 extrai parte do Pi e Po que forma parte das frações facilmente disponíveis pelas plantas. As formas orgânicas e inorgânicas de P extraídos com hidróxido de sódio (NaOH 0.1 mol L⁻¹) são moderadamente lábeis, estando quimiossorvidas nos óxidos de Fe e Al e associadas com substâncias húmicas. O extrator NaOH 0,5 mol L⁻¹ combinado com ultrassom permite a liberação de Pi e Po protegidos fisicamente e de muito baixa biodisponibilidade. Os fosfatos de cálcio são removidos principalmente com HCl. Por último, na digestão com ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é determinado o P residual, sendo Pi e Po que estão quimicamente estáveis.

Existem diferentes modificações a metodologia proposta por Hedley, Stewart e Chauhan (1982), as quais procuraram facilitar as extrações bem como melhorar a eficiência na determinação das diferentes frações avaliadas. Por exemplo, nas modificações propostas por (TIESSEN; STEWART; COLE, 1984), foi removida a extração em duplicata para quantificação do P da biomassa microbiana. Seguidamente as modificações de Condrón; Goh e Newman (1985), aderiram a alteração destes autores e, adicionaram a substituição da extração com NaOH 0,1 mol L⁻¹ com ultrassonificação por uma extração com NaOH 0,5

mol L⁻¹, evitando o uso do ultrassonificador, e mudando também a ordem de extração, com a utilização do extrator HCl antes do extrator NaOH 0,5 mol L⁻¹, com o objetivo de melhorar a eficiência da extração (GATIBONI et al., 2013).

A conveniência do método proposta por Hedley, Stewart e Chauhan (1982) está fundamentada no rigor para a detecção das mudanças nas concentrações das diferentes frações de P, dependendo da quantidade de fertilizante aplicado ou da duração e impacto das práticas de manejo na ciclagem deste nutriente no solo (SELLES; CAMPBELL; ZENTNER, 1995; NEGASSA; LEINWEBER, 2009). Adicionalmente, tem se usado o fracionamento na aquisição de informação sobre a dinâmica da labilidade de P ao longo do tempo (ARAÚJO; SALCEDO, 1997), sendo também apropriado para estudos de gênese do solo quando é necessário conhecer a distribuição do P nas diferentes formas (DUFFERA; ROBARGE, 1996), e para determinar a importância relativa que tem a ciclagem do P pelos processos biológicos e geoquímicos, em solos com diferentes estados de desenvolvimento (CROSS; SCHLESINGER, 1995).

2.5 Fertilizantes fosfatados solúveis

O Brasil é o quarto maior consumidor de fertilizantes fosfatados do mundo, representando cerca de 10% do consumo mundial, atrás da China, Índia e os Estados Unidos, respectivamente (HECKENMÜLLER; NARITA; KLEPPER, 2014). Porém, apenas aproximadamente 47% da necessidade deste nutriente é suprida pela extração local, sendo o restante suprido pela importação de países como Marrocos, Tunísia, Estados Unidos, Rússia, Canadá e outros (JASINSKI; 2013; HECKENMÜLLER; NARITA; KLEPPER, 2014).

Dentre as fontes de P disponíveis no mercado brasileiro estão: 1) fosfatos naturais, 2) termofosfatos, 3) fosfatos acidulados; onde os fosfatos acidulados cobrem a maior parte da demanda de fertilizante no mercado, devido à alta concentração de P₂O₅ e alta solubilidade em água, tornando este nutriente prontamente disponível às plantas (NOVAIS, 2007). Os concentrados de rochas fosfáticas são a matéria prima para a produção dos fertilizantes acidulados, que por meio da ação de ácidos fortes (ácido sulfúrico e ácido fosfórico) quebram a estrutura cristalina deste mineral para a produção do superfosfato simples (SSP) ou superfosfato triplo (SPT) (SAMPLE; SOPER; RACZ, 1980).

Como resultado ao tratamento de acidulação da rocha fosfática com ácido sulfúrico, o SSP é produzido, sendo uma mistura de fosfato monocalcico (Ca(H₂PO₄)₂) com gesso (CaSO₄ · 2 H₂O) (SAMPLE; SOPER; RACZ, 1980).

Este fertilizante contém 18% de P_2O_5 solúvel em citrato neutro de amônio mais água (CNA + água), dos quais cerca de 90% é solúvel em água. Adicionalmente, apresenta em torno de 12% de enxofre e 26% de CaO (SANYAL; DE DATTA, 1991), sendo uma vantagem deste produto a presença significativa de Ca e S na sua composição. O super fosfato triplo (SPT) é proveniente da reação da rocha fosfática com o ácido fosfórico. Esta formulação apresenta concentrações maiores de P solúvel em água (44 - 48% P_2O solúvel em água) do que o SSP (SANYAL; DE DATTA, 1991). Dentro das vantagens do SPT se tem a elevada solubilidade em água; e durante sua produção é obtido gesso agrícola como subproduto, podendo ser usado na correção de áreas sódicas e no melhoramento das condições químicas em profundidade (VITTI et al., 2004).

De modo geral, quando estes superfosfatos são aplicados no solo, o fosfato monocálcico sofre hidrólise, formando uma solução ácida composta por fosfato dicálcico dihidratado ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), ácido fosfórico (H_3PO_4) e fosfato monocálcico. Com o decorrer do tempo, o fosfato dicálcico é dissolvido, mas sua forma menos solúvel se precipita na forma de hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), enquanto a solução remanente é transportada para longe do grânulo por efeito do gradiente de potencial químico ácido e rico em P (SANYAL; DE DATTA, 1991).

A solução saturada de P produzida com a adição do fertilizante, contendo principalmente ácido fosfórico concentrado, pode entrar em diversas reações com os minerais do solo, dependendo das condições edafoclimáticas do local aonde foi depositado o grânulo (SAMPLE; SOPER; RACZ, 1980). Nos solos ácidos, a presença de Fe e Al na solução tende à formação de fosfatos de ferro e alumínio, enquanto aos solos alcalinos, o Ca tende à formar precipitados com o fosfatos (SAMPLE; SOPER; RACZ, 1980).

Por outro lado, mediante a reação dos fosfatos naturais com amônia (NH_3) são produzidos os fosfatos monoamônico (MAP) e diamônico (DAP). O primeiro possui entre 9% a 12% de N e 48% a 55% de P_2O_5 solúvel em água. O DAP também contém N e P em alta concentração, 18% e 46%, respectivamente. Portanto, é o fertilizante que apresenta a maior relação N/P, classificando-o como o adubo fosfatado mais comercializado a nível mundial. Com relação a reação destes fertilizantes quando são aplicados no solo, a dissolução não produz nenhum resíduo no sítio de aplicação (SAMPLE; SOPER; RACZ, 1980).

2.6 Fertilizantes complexados com substâncias húmicas

A aplicação edáfica de fosfatos junto com substratos orgânicos tem evidenciado o aumento da disponibilidade de P para a planta em relação a este nutriente adicionado sem substratos orgânicos (BOLAN et al., 1994). As razões por que a matéria orgânica tenha um efeito positivo sobre a solubilização de P não estão bem esclarecidas, embora haja várias hipóteses que podem explicar essa dinâmica. Por exemplo, a matéria orgânica e o P poderiam atuar como antagonistas nos sítios de adsorção no solo (HU et al., 2001); a matéria orgânica pode quelatar os óxidos de Fe-Al, e carbonatos de Ca, que formam fosfatos insolúveis e, portanto, promover a disponibilidade do P no solo (GEELHOED; VAN RIEMSDIJK; FINDENEGG, 1999); a matéria orgânica, os íons metálicos e o P podem formar complexos solúveis usando o íon metálico como uma ponte (GUARDADO; URRUTIA; GARCIA-MINA, 2005; RIGGLE; VON WANDRUSZKA, 2005; GUARDADO; URRUTIA; GARCÍA-MINA, 2007); a matéria orgânica pode interferir com a cristalização de minerais de fosfato insolúveis, que conduz à formação e a persistência das formas solúveis de P (ALVAREZ et al., 2004).

Além de aumentar a solubilidade do P (DELGADO et al., 2002; HUA et al., 2008), as substâncias húmicas podem estimular o crescimento das plantas, tanto pela capacidade de formar complexos húmico-mineral, disponibilizando os nutrientes para as plantas (CHEN et al., 2004; GIOVANNINI et al., 2013), quanto pela estimulação da atividade de transportadores envolvidos na absorção de nutrientes pela planta (PINTON et al., 1999; ELENA et al., 2009).

A complexação organomineral depende fundamentalmente da presença das substâncias húmicas no solo, identificadas como polímeros biológicos provenientes da decomposição de resíduos animais ou vegetais e formados através de processos químicos e biológicos (SPARKS, 2003), sendo resistentes à degradação microbiana e perfazendo a maior parte do carbono no solo (BAIGORRI et al., 2013). A teoria de complexação substâncias húmicas – metal – fosfato foi proposta por Gerke, Meyer e Römer (1995), a qual explica a ocorrência no solo de reações de formação de pontes metálicas de Ca, Fe ou Al entre o fosfato e o ácido húmico.

O ortofosfato não é ligado diretamente às moléculas húmicas, porém os metais complexados pelas substâncias húmicas podem formar pontes metálicas com os aníons fosfato, dos quais o Al(III) e Fe(III) parecem ser os mais importantes (GERKE, 2010). Esta

ligação é similar à ocorrida com os óxidos de Fe e Al, na qual o aníon H_2PO_4^- substitui OH^- ou H_2O que está ligada ao metal via troca de ligantes (GERKE, 1992).

Este mecanismo tem sido aplicado na produção de novas tecnologias fertilizantes, como por exemplo, os superfosfatos complexos (CSP), os quais são produzidos da mesma forma do que o SPS e o SPT (URRUTIA et al., 2014), porém, durante o ataque do ácido na rocha fosfática é adicionada matéria orgânica pré-tratada, dando origem a associações estáveis compostas pelas macromoléculas orgânicas ligadas aos grupos fosfato por pontes de cálcio (Figura 1). Neste sentido, a formação deste complexo organomineral protegerá o íon fosfato da reação com o Fe, Al ou Ca livres em solução, evitando assim a precipitação, que iria reduzir o P disponível às plantas. Bem como também inibirá a adsorção de P nos óxidos de Fe e Al, por estar formando um complexo estável em solução.

Figura 1 - Esquema do complexo húmico – metal – fosfato formado nos superfosfatos complexados (BAIGORRI et al., 2013)

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Localização e clima

O experimento foi instalado na Fazenda Araguari, localizada na mesorregião Centro Oriental do Estado de Paraná, na cidade de Tibagi, apresentando as seguintes coordenadas geográficas: latitude de 24° 24" S e longitude 50° 24' W, e uma altitude de 748 m.

De acordo com a classificação Köppen (1931), o clima predominante da região é o Cfb, que se caracteriza como temperado úmido, mesotérmico, com verão temperado e mês mais quente (janeiro) com temperatura média inferior a 22 °C e mês mais frio (julho) com temperatura média de 18 °C. As médias anuais de precipitação pluviométrica são de 1.700 mm, sem apresentar estação seca definida (INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ - IAPAR, 1994). Os dados climáticos referentes às médias históricas de temperaturas e precipitação pluviométrica na cidade de Tibagi estão apresentados na Figura 2.

Figura 2 - Temperatura média histórica e precipitação pluvial mensal no município de Tibagi, Paraná

Fonte: <http://www.tempoagora.com.br/previsao-do-tempo/brasil/climatologia/Tibagi-PR/>

3.2 Caracterização do solo

A classe de solo estudada foi um Latossolo Vermelho-Amarelo eutrófico, segundo EMBRAPA (2013). As características químicas e granulométricas do solo se encontram na Tabela 1. Para realização destas análises, foi usada terra fina seca ao ar (TFSA), passadas por uma peneira de 2 mm.

Tabela 1 - Análise química e granulométrica do solo obtida antes da implantação do experimento, nas profundidades 0,00-0,10; 0,10-0,20; 0,20-0,40 m. Fazenda Araguari. Tibagi – PR, 2010

Prof	P	MO	pH	H+Al	Al	K	Ca	Mg	SB	CTC	V	m
M	mg dm ⁻³	g dm ⁻³	CaCl ₂	-----mmol _c dm ⁻³ -----							---%---	
0,00-0,10	14	29,9	5,8	22,0	0,0	2,3	46	23	71,6	93,8	76,0	0,0
0,10-0,20	6	25,2	4,6	52,0	12,2	1,4	25	13	39,0	91,2	43,0	23,8
0,20-0,40	nd*	17,0	4,1	28,0	23,8	0,9	10	5	15,5	43,9	35,0	60,5
Prof m	Argila			Silte			Areia					
	-----g kg ⁻¹ -----											
0,00-0,10	210			251			539					
0,10-0,20	227			292			481					
0,20-0,40	336			259			405					

* nd: não determinado

Foi determinada a composição mineralógica do solo por meio da difração de raios-X da fração argila de uma amostra de solo coletada após a colheita da safra de soja 2012/2013, que caracterizou o perfil estudado (0,00-0,20 m). As lâminas da amostra foram preparadas de acordo com a metodologia proposta por Jackson (1969), na fração granulométrica inferior a 2 mm de TFSA, sendo a matéria orgânica foi destruída com peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Foi preparada uma lâmina de argila orientada sem desferificação, usada para a identificação dos óxidos de Fe, e quatro lâminas com argila desferificada, usadas para a determinação de filossilicatos pela saturação com KCl 1 mol L⁻¹ e MgCl₂ 1 mol L⁻¹. Com relação as lâminas com argila saturada com K⁺, estas foram tratadas à diferentes temperaturas K-25°C, K-300°C, K-500°C. Enquanto as lâminas com argila saturada com Mg²⁺ foram analisadas a 25 °C (Mg-25°C) e solvatada com um agente químico - etilenoglicol (Mg + EG).

Para obter os difratogramas de raios X, utilizou-se um difratômetro Miniflex II Desktop X-Ray Rigaku, radiação CuKα, com uma amplitude angular de 5 a 30°(2θ) para

amostras sem Fe e 10 a 50° (2 θ) para amostras com Fe, operado a 30kV e 15 mA, com filtro de Ni e monocromador de grafite.

Os difratogramas gerados permitiram caracterizar as diversas fases minerais presentes nas amostras sem desferrificação (Figura 3), predominando quartzo, caulinita e gibbsita e, subordinadamente, hematita, goethita e illita. Já nas lâminas de fração argila com aquecimento e saturação com K⁺ e Mg²⁺ (Figura 4), os minerais dominantes foram caulinita e quartzo, enquanto gibbsita, illita e os óxidos de Fe (hematita e goethita) foram menos expressivos. Não foi confirmada presença de argilo-minerais interestratificados identificados pela glicolagem.

Figura 3 - Difratograma de raios-X da fração argila orientada sem desferrificação na profundidade de 0,00-0,20 m. Radiação CuK α . Minerais principais: Ct – Caulinita, Qz – Quatzo, Gb – Gibbsita, Gt – Goethita, Hm – Hematita, Ita – Illita

Figura 4 - Difratogramas de raios-X da fração argila saturada com K⁺ e Mg²⁺ na profundidade de 0,00-0,20 m. Radiação CuK α . Minerais principais: Ct – Caulinita, Qz – Quatzo, Gb – Gibbsita, Ita – Illita

A determinação da capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) foi realizada com 2 g de TFSA do perfil estudado (0,00-0,20 m). As amostras de solo foram mantidas em contato com soluções de: 0; 5; 10; 20; 40; 80; 120; 200 e 280 mg L⁻¹ de P na forma de KH₂PO₄, em meio líquido composto por CaCl₂.2H₂O 0,01 mol L⁻¹ num volume de 20 mL em tubos falcon de 50 mL, mediante agitação durante 36 horas e posterior repouso de 12 horas. Posteriormente, realizou-se a centrifugação a 4000 rpm durante 15 min, com objetivo de separar a fase líquida da sólida. O P adsorvido foi determinado pela diferença entre o P aplicado e o determinado no sobrenadante, de acordo com o método de Murphy e Riley (1962). A CMAP do solo é observada na Figura 5, mostrando que a máxima adsorção é de aproximadamente 639 mg kg⁻¹ de P, podendo ser este valor explicado pela presença dos óxidos de Fe e Al na composição mineralógica do solo, confirmado pela DRX (Figura 3).

Figura 5 - Capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) em um Latossolo Vermelho-Amarelo eutrófico de Tibagi – PR

3.3 Instalação e condução do experimento

O experimento foi implantado em 17 de outubro de 2010, sendo esta a primeira safra agrícola (2010/11). Utilizou-se uma semeadora de plantio direto mantendo uma densidade de

3 plantas por metro linear do híbrido de milho DKB 240YG, com espaçamento entre linhas de 0,40 m. A adubação de base foi de 100 kg ha⁻¹ de ureia e os tratamentos de P de acordo com os tratamentos aplicados no sulco de plantio (Tabela 2). A adubação de cobertura foi de 300 kg ha⁻¹ de ureia e 150 kg ha⁻¹ de KCl. Com relação à safra de inverno 2011, a semeadura direta do trigo, cultivar Quartzo, foi realizada em 10 de junho de 2011, mantendo uma densidade de 55 plantas por metro linear, com espaçamento entre linhas de 0,17 m. Foram aplicados no sulco de plantio a adubação de base do trigo 60 kg ha⁻¹ de ureia, 100 kg ha⁻¹ de KCl e os tratamentos avaliados, e a adubação de cobertura foi de 200 kg ha⁻¹ de ureia. Para a safra 2011/2012, em 29 de novembro de 2011 foi semeada a soja, cultivar NA 5909RG, com uma densidade de 13 plantas m⁻¹ linear, com espaçamento de 0,40 m, recebendo uma dose de 100 kg ha⁻¹ de KCl junto aos tratamentos fosfatados na adubação de base no sulco de plantio.

Para a safra de inverno 2012, em 17 de maio de 2012 a área recebeu aveia branca, cultivar Guapa, na densidade de 40 kg ha⁻¹ de sementes viáveis, com espaçamento entre linhas de 0,17 m. Antes da semeadura, procedeu-se a aplicação dos tratamentos com fósforo (Tabela 2) mais 60 kg ha⁻¹ de ureia e 90 kg ha⁻¹ de KCl no sulco de plantio. Na safra 2012/13, foi cultivada soja, utilizando-se o cultivar NA 5909RG. A semeadura foi realizada no dia 08 de novembro de 2012, considerando uma densidade de 13 plantas m⁻¹ linear, com espaçamento de 0,40 m. A adubação de base constou de 100 kg de KCl e os tratamentos de fertilizante fosfatado (Tabela 2) no sulco de plantio.

Todos os dados de implantação, condução e obtenção da produtividade das culturas foram gerados pela Fundação ABC, Castro PR. Estes dados foram gentilmente cedidos para análises e apresentação neste trabalho, também em colaboração com a empresa Timac Agro, detentora do produto comercial diferenciado utilizado nos tratamentos.

3.4 Tratamentos e delineamento experimental

O delineamento experimental foi blocos casualizados com quatro repetições e tamanho de parcelas de 5,5 x 5,0 m, perfazendo uma área total de 27,5 m. O experimento foi instalado com dez tratamentos (Tabela 2), onde as parcelas foram compostas por duas fontes fosfatadas (super fosfato simples complexado “SSPC” e superfosfato simples comercial “SSP”) e cinco doses resultantes de uma adubação acumulada de três anos (0, 110, 220, 330 e 440 kg de P₂O₅).

O fertilizante de complexação organomineral usado no experimento, apresenta em sua formulação o complexo CSP-PI que protege o P da fixação com os óxidos de Fe, Al e Ca,

mantendo este nutriente mais disponível para as plantas. (ERRO et al., 2013). O superfosfato complexado é produzido pela reação da rocha fosfática com ácido sulfúrico, na presença de diferentes quantidades de ácidos húmicos (AH), extraídos a partir de turfa, lignita, leonardita, compostagem ou lignosulfonatos, que não tenham cátions monovalentes ou algas. A temperatura de reação é de aproximadamente 120 °C e o tempo de reação é de 30 minutos (considerando tanto o tempo no reator quanto na banda de reação). O AH é ativado (ionizado) pela adição de sais de potássio antes de reagir com a rocha fosfática e o ácido sulfúrico, pois é preciso eliminar os complexos metálicos que podem bloquear grupos funcionais envolvidos na formação de complexos ácidos húmicos -Ca -P. Adicionalmente, este pre-tratamento consegue liberar aproximadamente 10% dos grupos funcionais complexantes presentes na matéria orgânica. Deste modo, uma alta proporção de fosfato monocalcico solúvel forma o complexo monofosfato -HA -Ca, solúvel em água (ERRO; ZAMARREÑO; GARCÍA-MINA, 2010).

Como se observa na Tabela 2, as aplicações dos tratamentos foram feitas com base nos requerimentos de cada uma das culturas que fizeram parte da sucessão. A sequência de culturas usada foi milho (2010/2011), trigo (2011), soja (2011/2012), aveia branca (2012) e soja (2012/2013), de acordo com o que foi descrito anteriormente.

Tabela 2 - Descrição dos tratamentos, com doses das fontes fosfatadas SSPC e SSP, usados durante o cultivo de cinco culturas (milho, trigo, soja, aveia branca e soja) em sequência, desde 2010 até 2013

Trat.	Descrição Ano	Milho 10/11	Trigo 11	Soja 11/12	Aveia Branca 12	Soja 12/13	Adubação acumulada
----- Dose de P ₂ O ₅ (kg ha ⁻¹) -----							
1	SSPC 1	0	0	0	0	0	0
2	SSPC 2	30	20	20	20	20	110
3	SSPC 3	60	40	40	40	40	220
4	SSPC 4	90	60	60	60	60	330
5	SSPC 5	120	80	80	80	80	440
6	SSP 1	0	0	0	0	0	0
7	SSP 2	30	20	20	20	20	110
8	SSP 3	60	40	40	40	40	220
9	SSP 4	90	60	60	60	60	330
10	SSP 5	120	80	80	80	80	440

SSPC: Superfosfato Simples Complexado, SSP: Superfosfato Simples

Em cada uma das safras foi avaliada a produtividade de grãos derivada da aplicação dos tratamentos de adubação fosfatada. Na cultura de milho (2010/2011), foi feita a avaliação após a maturação fisiológica (estádio R6), colhendo 5 linhas centrais por 4,0 m de comprimento, perfazendo um área de 8 m² por parcela. O material colhido foi trilhado para posterior quantificação do rendimento de grãos, sendo corrigida a umidade dos grãos para 13%.

Com relação à avaliação dos rendimentos das safras de trigo (2011) e aveia branca (2012), o procedimento de amostragem para ambas as culturas manteve uma área de colheita (6,12 m²), analisando 9 linhas centrais de 4,0 m de comprimento. As amostras de grãos colhidas de trigo e aveia branca foram pesadas para a obtenção da produtividade, com a devida correção da umidade para 13%. Após maturação fisiológica da soja (2011/2012 e 2012/2013), foram colhidas 9 linhas centrais de 4,0 m de comprimento, totalizando 14,40 m² por parcela. Na soja colhida foi determinada também a produtividade de grãos com a correção de umidade para 13%.

A determinação da eficiência agrônômica das fontes avaliadas foi feita relacionando a somatória das produções de grãos em cada safra e os tratamentos de adubação acumulada após a última colheita (soja 2012/2013). Foi calculada a eficiência agrônômica (EA), representando em percentagem a relação entre a resposta ao fertilizante (SSPC ou SSP) em relação a não aplicação de P, calculada pela seguinte fórmula:

$$EA = \frac{Y_{FERT} - Y_o}{Q_{FERT}}$$

Onde:

EA = Eficiência agrônômica (kg de grãos kg⁻¹ de P₂O₅ aplicado)

Y_{FERT} = Produção acumulada média pela aplicação de fertilizante

Y_O = Produção acumulada média sem adição de fósforo

Q_{FERT} = Dose acumulada do fertilizante avaliado

3.5 Análises de solo

Após os cinco cultivos sucessivos com as aplicações acumuladas dos tratamentos com P, amostras de solo foram coletadas em três profundidades (0,00-0,05, 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m) para determinação das análises químicas de fertilidade do solo e para o fracionamento do fósforo (coleta em 28 de março de 2013). Foram retiradas 20 amostras simples para formar uma amostra composta por parcela (OLIVEIRA et al., 2007), para cada camada, por médio

de trado calador. As amostras de solo foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 40°C, durante 48 horas, destorroadas, moídas e peneiradas em peneira de malha de 2,0 mm, para assim obter terra fina seca ao ar (TFSA). As amostras de TFSA foram submetidas às análises químicas para determinação de pH (CaCl_2 0,01 mol L⁻¹), acidez potencial (H+Al), matéria orgânica (MO), cálcio (Ca), potássio (K) e magnésio (Mg) trocáveis, de acordo com os métodos descritos em Raij et al. (2001).

A soma de bases (SB) foi representada pelo somatório das concentrações trocáveis de Ca, Mg e K. A saturação por bases (V) foi estimada pela divisão da SB pela capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7 ($\text{CTC} = \text{SB} + \text{H} + \text{Al}$).

Em geral, os dados destes atributos químicos não foram afetados pelos tratamentos aplicados, não sendo discutidos, apenas relatados no apêndice G. Estes dados de análises de solo foram gentilmente cedidos para apresentação neste trabalho pela Fundação ABC, em concordância com a empresa Timac Agro.

3.5.1 Fracionamento de fósforo

O foco principal deste trabalho foi avaliar a distribuição das frações de P no solo após os cultivos em sistema de sucessão com as fontes diferenciadas, os quais serão aprofundados aqui. No solo seco e peneirado, o fósforo total (Pt) foi dividido segundo a metodologia proposta por Hedley, Stewart e Chauhan (1982) adaptado por Condon, Goh e Newman (1985), em frações inorgânicas (Pi) e orgânicas (Po), por meio de extrações sequenciais que simulam o grau de disponibilidade deste nutriente para a planta (figura 6). Amostras de 0,5 g de solo foram submetidas a diferentes extratores em uma ordem sequencial. Primeiro, foi determinado o Pi extraído por uma lâmina de resina de troca aniônica (RTA) de 2 cm² saturada com NaHCO_3 0,5 mol L⁻¹, e logo imersa em 10 ml de H₂O em contato direto com o solo (P_{RTA}). Na mesma amostra, foram adicionados 10 ml de NaHCO_3 0,5 mol L⁻¹, extraíndo-se o Pi adsorvido (P_{Bic}) e o Po lábil (P_{Bic}). Posteriormente, foi extraído o P quimiossorvido por Fe e Al ($P_{\text{NaOH } 0,1}$) e Po moderadamente lábil ($P_{\text{NaOH } 0,1}$), pela adição de 10 ml de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Em seguida, foi extraído o P fortemente ligado como fosfato de cálcio (P_{HCl}), mediante a adição de 10 ml de HCl 1 mol L⁻¹. Após, adicionou-se 10 ml de NaOH 0,5 mol L⁻¹ com o fim de extrair fósforo inorgânico ($P_{\text{NaOH } 0,5}$) e orgânico ($P_{\text{NaOH } 0,5}$) não lábil. O fósforo residual (P_{residual}) foi extraído do solo residual, mediante a digestão com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{MgCl}_2$ saturado (BROOKES; POWLSON, 1981).

Logo, foi retirada uma alíquota dos extratos alcalinos (NaHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) para determinação do Pt por digestão com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4$ em autoclave (Laboratory, 1971), com o objetivo de calcular o Po de cada fração pela diferença ($\text{Pt} - \text{Pi}$) de cada extrato.

O fósforo dos extratos ácidos (RTA, HCl 1 mol L^{-1} e digestões) foi determinado pelo método de Murphy e Riley (1962). Enquanto, o P inorgânico dos extratos alcalinos foi analisado pelo método proposto por Dick e Tabatabai (1977). Adicionalmente, as diferentes frações de P foram classificadas segundo a labilidade do P que cada extrator. O P lábil foi considerado as frações de Pi extraído pela RTA e as frações de Pi e Po extraído pelo bicarbonato de sódio. O P moderadamente lábil, sendo os teores de Pi e Po extraídos pelo NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ junto ao P inorgânico extraído com HCl . O fósforo não lábil, constituído pela soma do Pi e Po extraído pelo NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e o Pi e Po residual.

As análises de fracionamento de P no solo foram realizadas no laboratório de análises químicas do departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP.

3.6 Análise estatística

Dentro da mesma profundidade do solo, os dados foram submetidos à análise de variância. Os efeitos de doses de P foram ajustados aos modelos linear ou quadrático para cada uma das variáveis resposta (frações de P do solo, labilidade e produção acumulada), para cada camada de solo e fertilizante estudado. Na ausência de interação entre as fontes e as doses, os efeitos das fontes foram comparados pelo teste t (LSD). Modelos de regressão foram ajustados pelo programa Sigma Plot[®] para avaliar o efeito das doses dentro de cada fonte. Estas mesmas avaliações foram feitas para a análise do efeito dos tratamentos na eficiência agronômica.

As pressuposições do modelo como a normalidade foi avaliada pelo teste de Shapiro-Wilk sob os resíduos estudatizados, a homogeneidade de variâncias pelo teste de Hartley. Todas as análises estatísticas foram realizadas mediante uso do programa estatístico SAS Versão 9.2 (SAS INSTITUTE, 2008).

Figura 6 - Esquema do fracionamento de P segundo Hedley, Stewart e Chauhan (1982) com modificações de Condron, Goh e Newman (1985). Adaptado de Rotta (2012)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados aqui apresentados serão discutidos em três tópicos: fracionamento de fósforo do solo, labilidade do fósforo e eficiência agronômica das fontes fosfatadas.

4.1 Fracionamento de fósforo no solo

A análise de variância (Teste F) para cada uma das frações de P do solo é apresentada na Tabela 3. Os resultados da camada de 0,00-0,05 m revelam que houve interação significativa ($p < 0,05$) entre os fatores fontes fosfatadas e as doses de P nas frações inorgânicas $Pi_{NaOH0,1}$, P_{HCl} e $Pi_{NaOH0,5}$, enquanto que nas frações orgânicas foi encontrada interação significativa ($p < 0,05$) entre estes dois fatores nas frações $Po_{NaOH0,1}$, e na somatória total das frações (P_{total}). Adicionalmente, esta interação também foi observada na fração inorgânica P_{HCl} na segunda camada avaliada (0,05-0,10 m).

Com relação à dinâmica das demais frações de P, as doses tiveram efeito significativo ($p < 0,05$) na camada superficial para as frações P_{RTA} , Pi_{Bic} , Po_{Bic} e $P_{residual}$. Na camada 0,05-0,10 m, este mesmo fator foi significativo para as frações P_{RTA} , Pi_{Bic} , $Pi_{NaOH0,1}$, $Po_{NaOH0,1}$, $Po_{NaOH0,5}$ e P_{total} . Na camada mais subsuperficial (0,10-0,20 m), o efeito das doses teve o mesmo comportamento das frações já observado na camada de 0,05-0,10 m, exceto na fração $Po_{NaOH0,5}$, uma vez que este fator não foi significativo ($p \geq 0,05$).

Houve efeito significativo ($p < 0,05$) isolado da aplicação das fontes (SSPC e SSP) nas frações Pi_{Bic} , $Po_{NaOH0,5}$ e $P_{residual}$ na camada superficial (0,00-0,05 m), enquanto este foi observado somente no P_{total} na segunda camada (0,05-0,10 m). Já para a camada de 0,10-0,20 m foi verificado o efeito das fontes na fração orgânica $Po_{NaOH0,1}$ e P_{total} .

Onde houve interação significativa ($p < 0,05$) entre a fonte e a dose de P, sendo realizados ajustes de regressão. Para os dados onde não houve interação significativa ($p \geq 0,05$) entre estes fatores, foi realizada a comparação de médias entre os tratamentos.

Tabela 3 - Análise de variância (ANAVA) para as frações de P de duas fontes fosfatadas (Superfosfato simples complexado-SSPC e superfosfato simples comercial - SSP) e cinco doses acumuladas de P_2O_5 (0; 110; 220; 330 e 440 kg ha⁻¹) em três camadas (0,00-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m)

Causas de Variação	Frações de P									
	P _{RTA}	Pi _{Bic}	Po _{Bic}	Pi _{NaOH0,1}	Po _{NaOH0,1}	P _{HCl}	Pi _{NaOH0,5}	Po _{NaOH0,5}	P _{Residual}	P _{total}
Profundidade 0,00-0,05m										
Fonte	n.s.	*	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*	*
Dose	*	*	*	*	*	*	*	n.s.	*	*
Fonte x Dose	ns	n.s.	n.s.	*	*	*	*	n.s.	n.s.	*
CV (%)	31,3	19,9	36,1	15,5	18,0	20,7	14,5	27,0	10,3	6,9
Profundidade 0,05-0,10m										
Fonte	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*
Dose	*	*	n.s.	*	*	*	n.s.	*	n.s.	*
Fonte x Dose	ns	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
CV (%)	37,2	22,3	45,8	21,7	15,9	23,3	16,5	26,9	13,9	6,6
Profundidade 0,10-0,20m										
Fonte	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*
Dose	*	*	n.s.	*	*	*	n.s.	n.s.	n.s.	*
Fonte x Dose	ns	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
CV (%)	31,6	21,2	278,4	14,3	13,1	12,0	20,0	42,6	15,6	6,4

* Significativo a 5% pelo teste F

^{n.s.} Não significativo a 5% pelo teste F

CV (%) Coeficiente de variação

4.1.1 Frações inorgânicas

O P_i extraído pela RTA é o primeiro extrator usado no fracionamento de Hedley, que extrai formas de P prontamente disponíveis para planta. Os teores de P_{RTA} aumentaram nas três camadas analisadas conforme se aumentou a dose de fertilizante fosfatado aplicado, independente da fonte usada (Tabela 4). Na camada mais superficial (0,00-0,05 m), os teores de P_{RTA} variaram de 8,69 a 33,39 $mg\ kg^{-1}$, para o controle (0 $kg\ ha^{-1}\ P_2O_5$) e para a maior dose (440 $kg\ ha^{-1}\ P_2O_5$), respectivamente. Esta diferença se deve ao acúmulo do P aplicado via adubação nesta camada, pois o revolvimento do solo acontece principalmente no sulco de semeadura, portanto a adubação tem influência numa pequena porção de solo (ZAMUNER; PICONE; ECHEVERRIA, 2008). Adicionalmente, os dados mostram que, o controle (0 $kg\ ha^{-1}\ P_2O_5$) e a dose de 110 $kg\ P_2O_5\ ha^{-1}$ mostraram os menores teores de P_{RTA} , isto se deve principalmente à absorção e exportação pelas plantas e à baixa restituição deste nutriente para o solo.

A adubação acumulada, tanto na dose de 220 como nas de 330 e 440 $kg\ ha^{-1}\ P_2O_5$ aumentaram proporcionalmente os teores de P_{RTA} nas camadas superficiais 0,00-0,05 m e 0,05-0,10 m (Tabela 4), podendo ser devido ao efeito da maior solubilização dos fertilizantes nestas duas camadas pelo alto teor de matéria orgânica no solo (apêndice G), o que evita parcialmente a adsorção específica do fosfato, aumentando sua disponibilidade em solução (GUPPY et al., 2005). Enquanto que na camada de 0,10-0,20 m, o teor de P_{RTA} foi menor em relação às camadas anteriores, pela baixa mobilidade deste nutriente no solo, com valores médios que oscilaram entre 2,29 e 6,68 $mg\ kg^{-1}$. Estes baixos teores de P inorgânico nesta camada também foram observados por Tokura (2002), onde também as formas de P decresceram com a profundidade, devido à aplicações superficiais do fertilizantes fosfatados, além da restituição do P proveniente dos resíduos vegetais sobre o solo e à baixa migração do P no solo.

Tabela 4 - Teor de P inorgânico (mg kg^{-1}) extraído pela RTA em três camadas (0,00-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m) para cinco doses acumuladas de P_2O_5 (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha^{-1}) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Camada (m)	Fonte	-----Dose ($\text{kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$)-----				
		0	110	220	330	440
0,00-0,05	SSPC	8,69	11,02	30,66	38,54	33,39
	SSP	10,29	12,48	21,42	32,85	36,74
	Média*	9,49	11,74	26,03	35,69	35,06
0,05-0,10	SSPC	7,97	12,55	16,17	21,83	30,73
	SSP	7,63	12,45	16,55	18,97	24,51
	Média**	7,79	12,49	16,35	20,40	27,61
0,10-0,20	SSPC	2,19	3,53	4,76	6,09	7,32
	SSP	2,40	2,40	3,53	4,45	6,06
	Média***	2,29	2,96	4,14	5,26	6,68

* $y = 8,5840 + 0,0683x$ $R^2 = 90,48$

** $y = 7,4180 + 0,0432x$ $R^2 = 98,44$

*** $y = 2,0500 + 0,0101x$ $R^2 = 98,67$

O P inorgânico extraído por NaHCO_3 0,5 mol L^{-1} é considerado lábil, mas remete a uma fração que a RTA não teve a capacidade de extrair anteriormente. Essa fração é extraída devido ao aumento do pH ocasionado pelo extrator, que resulta em um processo de troca de OH^- pelo H_2PO_4^- fracamente adsorvido aos argilominerais e óxidos de Fe e Al, portanto lábil, aumentando o teor de P na solução do solo (KOVAR; PIERZYNSKI, 2009).

Os teores de P inorgânico extraídos por NaHCO_3 0,5 mol L^{-1} mostraram que na camada de 0,00 a 0,05 m as doses acumuladas durante os três anos de experimento e as fontes usadas para suprir este nutriente tiveram efeitos significativo ($p < 0,05$), mas não houve interação entre os fatores, tendo comportamento linear com o aumento da dose, tanto para o SSPC como para o SSP (Tabela 5). No entanto, a adição de fertilizante nas doses de 110 e 220 kg ha^{-1} P_2O_5 tiveram incrementos nos teores médios de Pi_{Bic} apenas de 18 e 30%, respectivamente, superiores ao controle, enquanto que para as maiores doses acumuladas, de 330 e 440 kg ha^{-1} P_2O_5 , se observam aumentos entre 61 e 77%, o que mostra efeito de acúmulo expressivo no solo.

Resultado semelhante foi observado por Rheinheimer (2000), avaliando a disponibilidade e formas de P no SPD e SSC em duas sucessões de culturas; aveia/milho e trigo/soja, em solos altamente intemperizados, onde o autor encontrou teores médios de Pi_{Bic} de 37 mg kg^{-1} no sistema de plantio direto e 30 mg kg^{-1} no sistema convencional, na camada mais superficial, evidenciando que na área próxima ao grânulos de fertilizante os íons H_2PO_4^-

liberados saturam os sítios de adsorção, reduzindo a energia de ligação com os coloides. Além disso, no presente estudo há um efeito adicional do alto teor de matéria orgânica na camada superficial (apêndice G), que por meio das substâncias húmicas e os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, também competem pelos sítios de adsorção.

Nas camadas de 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m, as fontes não tiveram efeito significativo ($p \geq 0,05$), embora o incremento nas doses acumuladas tenham aumentado os teores de Pi_{Bic} (Tabela 5). Na camada de 0,05-0,10 m as menores doses (110 e 220 kg P_2O_5 ha⁻¹) resultaram em teores de P que variaram entre 13,30 e 13,22 mg kg⁻¹, sendo similares aos valores obtidos pela dose de 330 kg P_2O_5 ha⁻¹, já na dose de 440 kg P_2O_5 ha⁻¹ foi observado o maior teor de Pi_{Bic} , de 21,60 mg kg⁻¹. Na camada de 0,10-0,20 m somente na dose de 440 kg P_2O_5 ha⁻¹ foi observado aumento no teor de Pi_{Bic} , sendo semelhante entre as demais doses e o controle. Este comportamento também foi observado por Gatiboni (2003), indicando que o pouco fósforo nos tratamentos com baixas doses aplicadas promove o processo de estorno das formas disponíveis pelas menos disponíveis. No entanto, em altas doses, as frações disponíveis são mantidas, mantendo o seu tamponamento.

Ressalta-se que na camada de 0,05-0,10 m as doses acumuladas de P_2O_5 tiveram efeito significativo ($p < 0,05$) isolado, mostrando uma redução do teor de Pi_{Bic} entorno de 50 a 66% comparado com as camadas superficiais, embora mantendo a dose de 440 kg P_2O_5 ha⁻¹ como a que oferece incremento ao longo do perfil. Embora os teores nesta camada sejam baixos, observando os resultados de P_{RTA} na mesma camada (Tabela 4), os mesmos foram menores do que do Pi_{Bic} , isto pode ser devido à mineralização da MO derivada das raízes mortas, que liberam este nutriente em uma forma disponível para a planta (REIFUR, 2011).

Tabela 5 - Teor de P inorgânico (mg kg^{-1}) extraído por NaHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em três camadas (0,00-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m) para cinco doses acumuladas de P_2O_5 (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha^{-1}) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Camada (m)	Fonte	-----Dose ($\text{kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$)-----					Média
		0	110	220	330	440	
0,00-0,05	SSPC	15,48	16,87	17,55	20,51	23,91	18,87a ⁽¹⁾
	SSP	10,37	13,70	16,19	21,19	21,94	16,68b
	Média*	12,92	15,28	16,87	20,84	22,92	
0,05-0,10	SSPC	9,16	14,73	13,22	14,73	20,35	14,44a
	SSP	10,90	11,88	13,24	17,78	22,85	15,33a
	Média**	10,02	13,30	13,22	16,25	21,60	
0,10-0,20	SSPC	5,15	5,30	5,83	6,43	8,25	6,19a
	SSP	4,99	4,99	5,22	5,37	6,89	5,49a
	Média***	5,78	5,14	5,52	5,90	7,56	

⁽¹⁾ Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha=0,05$)

$$* \quad y = 12,6540 + 0,0232x \quad R^2 = 98,27$$

$$** \quad y = 9,6560 + 0,0237x \quad R^2 = 89,81$$

$$*** \quad y = 5,7731 - 0,0080x + 2,715E-005 x^2 \quad R^2 = 97,62$$

Na sequência do fracionamento de P do solo, o extrator $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, extrai o P inorgânico ligado aos óxidos de Fe e Al e aos argilominerais com energia de ligação intermediária, sendo esta fração de P considerada moderadamente lábil, pelo efeito dos ânions OH^- liberados pelo extrator, que dissolvem parte do P ligado ao ferro e alumínio dos colóides (FIXEN; GROVE, 1990; CROSS; SCHLESINGER, 1995; GATIBONI, 2003).

Para os teores de $\text{Pi}_{\text{NaOH } 0,1}$ na camada 0,00-0,05 m observou-se um ajuste ao modelo quadrático para o SSPC, enquanto que para o SSP os dados ajustaram-se foi no modelo linear em função das doses de P_2O_5 , onde as concentrações médias foram maiores para ambas as fontes a medida que aumentou a dose acumulada aplicada (Figura 7). O aumento de $\text{Pi}_{\text{NaOH } 0,1}$ com relação ao P_{RTA} e P_{Bic} é devido à acumulação de P nesta fração pelas adubações fosfatadas durante o período do experimento, o que possivelmente está ocupando os sítios de adsorção no solo. Portanto, promover a manutenção deste nutriente em frações moderadamente lábeis, vai afetar o fornecimento ou a restrição de P para planta dependendo dos níveis nas frações lábeis. Estes resultados corroboram com os já observados por Carneiro et al. (2011), os quais, avaliando a resposta do feijoeiro e braquiária cultivados em sucessão a doses de P via superfosfato triplo, em um Latossolo cultivadas em casa de vegetação, observaram que, a fração $\text{Pi}_{\text{NaOH } 0,1}$ aumentou de forma linear em função das doses aplicadas, semelhante ao presente experimento onde foi usado SSP como fonte.

Figura 7 - Teor de P inorgânico extraído por NaOH 0,1 mol L⁻¹ na camada 0,00-0,05 m para cinco doses acumuladas de P₂O₅ (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha⁻¹) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Analisando a interação entre fonte e dose, não houve diferenças significativas ($p \geq 0,05$) entre as doses 0 e 110 kg ha⁻¹ P₂O₅ para o SSPC e entre as doses de 0 a 330 kg ha⁻¹ para o SSP. Observa-se ainda que, na maior dose acumulada de SSPC, diferença significativa ($p < 0,05$) somente com a dose mais baixa e com o controle. Portanto, este fertilizante solúvel complexado teve efeito semelhante nesta camada (0,00-0,05 m) a partir da dose acumulada de 220 kg ha⁻¹ P₂O₅ até 440 kg ha⁻¹ P₂O₅. No entanto, destaca-se que os maiores incrementos de $P_{i\text{NaOH } 0,1}$ foram com a aplicação acumulada de 330 kg ha⁻¹ P₂O₅ de SSPC, com um teor médio de 59,17 mg kg⁻¹.

Considerando que os maiores teores de $P_{i\text{NaOH } 0,1}$ foram observados quando foi usado o superfosfato simples complexado (SSPC), uma vez que a presença de substâncias húmicas na composição teve efeito no aumento da fração moderadamente lábil de P no solo e, possivelmente, uma redução na fração não lábil, que será discutido a seguir. Este fato pode ser explicado pelo efeito de proteção do P pelos ácidos húmicos, que impedem a interação com o Fe³⁺ e Al³⁺ livres, que são agentes precipitadores de P em solução (GERKE; MEYER; ROMER, 1995). Adicionalmente, Gonçalves et al. (1985) inferiram que os ácidos húmicos interveem na adsorção do P no solo, pois interagem temporariamente com os sesquióxidos, provocando uma redução dos sítios de adsorção dos mesmos, em função do recobrimento da

superfície destes óxidos por moléculas de ácidos húmicos, como o acético e málico, e a subsequente formação de compostos na solução do solo.

Nas segunda e terceira camadas avaliadas (0,05-0,10 e 0,10-0,20 m), os teores de P observados pela extração com hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹, também se elevaram em função das doses aplicadas, onde as maiores doses acumuladas (330 e 440 kg ha⁻¹ P₂O₅) promoveram maiores teores de Pi_{NaOH 0,1}, em comparação com as menores doses, que apresentaram teores similares ao controle (Tabela 6). Na camada de 0,10-0,20 m foram observados os menores teores de Pi_{NaOH 0,1}, independentemente da fonte, com valores que variaram entre 10,55 e 16,48 mg kg⁻¹, representando apenas 5 a 8% do Pi total do solo, mas destacou-se a maior dose, com aumento significativo ($p < 0,05$) em relação às demais.

Tabela 6 - Teor de P inorgânico (mg kg⁻¹) extraído por NaOH 0,1 mol L⁻¹ em duas camadas 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m para cinco doses acumuladas de P₂O₅ (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha⁻¹) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Camada (m)	Fonte	-----Dose (kg P ₂ O ₅ ha ⁻¹)-----				
		0	110	220	330	440
0,05-0,10	SSPC	18,70	28,63	31,19	31,27	39,49
	SSP	22,50	25,45	25,45	37,24	37,24
	Média*	20,59	27,03	28,31	34,25	38,36
0,10-0,20	SSPC	10,63	10,16	11,79	12,96	16,29
	SSP	10,47	11,02	11,09	14,43	16,68
	Média**	10,55	10,58	11,44	13,69	16,48

* $y = 21,1560 + 0,0389x$ $R^2 = 97,39$

** $y = 9,5540 + 0,0136x$ $R^2 = 86,67$

O extrator HCl 1 mol L⁻¹, utilizado na sequência do fracionamento extrai as formas inorgânicas de P associadas ao cálcio (CROSS; SCHLESINGER, 1995), sendo também considerada uma fração moderadamente lábil. A interação do fósforo com cálcio pode acontecer tanto nos minerais primários como nos secundários, sendo também observada em fertilizantes fosfatados não acidulados como os fosfatos naturais (GATIBONI, 2003).

Os resultados de P_{HCl} mostraram os menores teores comparados com as demais frações analisadas, ao longo do perfil do solo. De acordo com Gatiboni (2003), os baixos teores de Pi_{HCl} se devem ao colapso dos minerais primários pelo nível de intemperismo do solo. Observou-se aumentos nos teores de P_{HCl} com as maiores doses acumuladas de fertilizante, sendo que nas camadas 0,00-0,05 e 0,05-0,10 m o comportamento foi linear para os duas fontes avaliadas, elevando-se em função das doses aplicadas (Figuras 8A e 8B).

Comparando as doses, na camada mais superficial foi verificada a interação dos fatores avaliados para o teor de P_{HCl} no solo (Figura 8a), onde as doses acumuladas mais baixas (0 e $110 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$) mostraram os menores teores de P_{HCl} , embora o uso de SSP tenha apresentado valores duas vezes maiores no teor de P em relação ao SSPC. Além disso, foram verificados incrementos nos teores de P nesta fração a partir da dose de $220 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$, mostrando uma reposta similar para as duas fontes.

Apesar de os teores de P_{HCl} serem baixos quando comparados com as demais frações de P_i no solo, estes aumentos observado nas camadas mais superficiais são devidos, provavelmente, à formação de fosfatos de cálcio secundários “*in situ*”, já que a aplicação dos fertilizantes desenvolve pH mais alcalino durante a dissolução dos grânulos, promovendo a reação do P – Ca, possivelmente resultando na neoformação de fosfatos de cálcio (ARAÚJO; SALCEDO; SAMPAIO, 1993; DEGRYSE et al., (2013). Levando em consideração que o fosfato monocálcico é o componente principal do SSPC e do SSP, o comportamento na fração P_{HCl} foi similar, pois, quando estes são aplicados no solo, o fosfato monocálcico sofre hidrólise, formando uma solução ácida composta por fosfato dicálcico dihidratado, ácido fosfórico e fosfato monocálcico. Com o decorrer do tempo, o fosfato dicálcico é dissolvido, mas sua forma menos solúvel se precipita na forma de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), enquanto a solução remanescente é transportada para longe do grânulo por efeito do gradiente de potencial químico ácido e rico em P (SANYAL; DE DATTA, 1991). Este P dissolvido na solução reage com o Ca^{2+} , resultando na formação de fosfatos de cálcio e que foram extraídos aqui por $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os teores P_{HCl} na camada de 0,05-0,10 m também foram afetados pela interação entre fonte e dose (Figura 8b), onde a aplicação de SSP em doses acumuladas de 110 e $220 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ não mostrou diferenças significativas ($p \geq 0,05$) com o controle (0), enquanto que para as demais doses avaliadas os valores de P_{HCl} no solo foram semelhantes, quando comparados com a dose máxima de SSPC. De modo geral, as duas fontes apresentaram comportamento semelhante nesta camada, com aumento linear de acordo com a dose aplicada.

Figura 8 - Teor de P inorgânico extraído por HCl 1,0 mol L⁻¹ nas camadas 0,00-0,05 e 0,05-0,10 m para cinco doses acumuladas de P₂O₅ (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha⁻¹) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

A camada mais profunda analisada (0,10-0,20 m) apresentou menores teores de P_{HCl} , mostrando efeito isolado das doses nas alterações desta fração (Tabela 7), representando apenas 1,5% do P_i total do solo, embora de sua significância estatística não mostrou diferenças entre os teores. Estes resultados são semelhantes aos observados por Rheinheimer (2000), o qual estudando também um Latossolo Vermelho, teve baixos teores de P_{HCl} nas camadas mais profundas, devido principalmente à baixa presença de fosfatos de cálcio, esgotados basicamente pelo intemperismo. Igualmente, Rodrigues (2014) avaliando o efeito do manejo do solo nas frações e labilidade do P na região do cerrado brasileiro, observou que muito pouco do P total presente nestes solos corresponde a esta fração, obtendo valores menores que 2% do P total.

Tabela 7 - Teor de P inorgânico ($mg\ kg^{-1}$) extraído por HCl 1,0 mol L^{-1} na camada 0,10-0,20 m para cinco doses acumuladas de P_2O_5 (0, 110, 220, 330 e 440 $kg\ ha^{-1}$) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Camada (m)	Fonte	-----Dose ($kg\ P_2O_5\ ha^{-1}$)-----				
		0	110	220	330	440
0,10-0,20	SSPC	3,54	3,10	3,82	4,11	3,39
	SSP	3,18	3,10	4,21	3,61	3,39
	Média*	3,35	3,10	4,01	3,85	3,39

$$* y = 3,1611 + 0,0046x + 9,795E-006 x^2 \quad R^2 = 39,96$$

Os resultados dos teores de $P_{i\ NaOH\ 0,5}$, mostraram que essa fração representou a maior quantidade do P inorgânico do solo (Figura 9), a qual é correspondente ao P_i ligado aos hidróxidos e argilominerais com alta energia de ligação e ao P fisicamente protegido no interior de microagregados (CONDRON; GOH; NEWMAN, 1985; CROSS; SCHLESINGER, 1995). Os teores de $P_{i\ NaOH\ 0,5}$ aumentaram de forma linear na camada de 0,00-0,05 m em função da aplicação das crescentes doses de superfosfato simples complexado (SSPC). Além disso, essa fração teve comportamento quadrático de acordo com as doses de P_2O_5 aplicados como superfosfato simples (SSP). Para ambos os fertilizantes, não houve efeito significativo ($p \geq 0,05$) de fonte nas demais camadas (0,05-0,10 e 0,10-0,20 m) e também não foi observado efeito significativo ($p \geq 0,05$) de dose.

Estes resultados confirmam que a presença dos óxidos de Fe e Al, como goethita e gibbsita, e de minerais de argila, como caulinita, na mineralogia do solo estudado (Figura 3) confere alta capacidade de gerar ligações altamente energéticas com o P (PARFITT, 1978), mantendo grande fração deste nutriente em formas consideradas não lábeis no solo. Além disso, a CMAP determinada neste solo (Figura 5) também mostrou o efeito destes colóides na

adsorção de P no solo, o que seria responsável pela maior presença de P em frações menos lábeis. Em concordância, Singh et al. (2006) observaram que a adsorção de P aumentou em função da aplicação de P ao solo via fertilizante, porém a percentagem de P adsorvido reduz com o aumento das doses de P.

Figura 9 - Teor de P inorgânico extraído por NaOH 0,5 mol L⁻¹ na camada 0,00-0,05 para cinco doses acumuladas de P₂O₅ (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha⁻¹) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Segundo Gatiboni (2003), a fração inorgânica extraída por NaOH 0,5 mol L⁻¹ comporta-se como dreno do P aplicado, pois teoricamente seria o P ligado aos grupos OH⁻ da superfície das argilas e óxidos de Fe e Al, cujos sítios tem alta capacidade de sorção e, em consequência, são propensos à adsorção do P da solução (CROSS; SCHLESINGER, 1995). Vários outros também concordam com essa afirmação, principalmente em solos com altos teores de Fe e Al e baixo pH, como o usado no presente estudo (RHEINHEIMER, 2000; TOKURA et al., 2002; GATIBONI, 2003; PAVINATO; DAO; ROSOLEM, 2010; TIECHER et al., 2012).

A aplicação de superfosfato simples complexado com substâncias húmicas (SSPC) na dose de 110 kg ha⁻¹ de P₂O₅ teve resposta similar ao controle na camada de 0,00-0,05 m (Figura 9), o que significa que esta dose não foi suficiente para que houvesse acúmulo de P no solo, principalmente nesta fração não lábil, já que esta dose não atinge os requerimentos da cultura. Já a média das doses maiores (220 a 440 kg ha⁻¹ P₂O₅) do SSPC incrementou o teor

de $Pi_{NaOH\ 0,5}$ em 113% em relação a menor dose e ao controle. Este comportamento foi distinto do observado com o SSP, onde o maior teor de P extraído com NaOH 0,5 M foi observado na dose de 220 kg ha⁻¹ de P₂O₅, não tendo diferenças significativas ($p \geq 0,05$) com as médias das doses de 220 a 440 kg ha⁻¹ P₂O₅ do SSPC. Além disso, as demais doses avaliadas com o superfosfato simples não tiveram diferenças significativas ($p \geq 0,05$), mostrando teores de $Pi_{NaOH\ 0,5}$ entre 39,24 e 52,14 mg kg⁻¹.

Apesar de o SSPC ser protegido pelas substâncias orgânicas adicionadas durante a produção do fertilizante (ERRO; ZAMARREÑO; GARCÍA-MINA, 2010), o aumento das doses incrementou os teores de $Pi_{NaOH\ 0,5}$ similares ou maiores aos atingidos pela aplicação de SSP comercial (Figura 9). Degryse et al. (2013), avaliaram o efeito de vários fertilizantes com tecnologia de complexação de P, incluído o SSPC, na disponibilidade e mobilidade de P em 4 solos, dentro deles um Oxisol com características similares ao solo deste estudo. Os autores mostraram que a aplicação destes fertilizantes somente tiveram efeitos significativos quando era aumentado o agente complexante até 100% mais do que é usado comercialmente. Portanto, confirmaram teoricamente que a adição de componentes complexantes em fertilizantes fosfatados não é economicamente viável para solubilizar P considerado não lábil, bem como para incrementar a eficiência do fertilizante aplicado.

Em geral, nas camadas 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m não houve efeito de nenhum dos dois fatores avaliados, fonte e dose, no teor de $Pi_{NaOH\ 0,5}$, mostrando valores médios na camada 0,05-0,10 m de 58,18 mg kg⁻¹ para SSPC e 56,93 mg kg⁻¹ para SSP, enquanto na camada 0,10-0,20 m, os valores foram de 46,29 e 45,48 mg kg⁻¹ para SSPC e SSP, respectivamente.

4.1.2 Frações orgânicas

As doses acumuladas de fertilizantes fosfatados influenciaram significativamente ($p < 0,05$) o teor de P orgânico extraído pelo NaHCO₃, na camada superficial (Tabela 8). Todas as doses foram maiores que o controle, obtendo uma diferença de 7,4 mg kg⁻¹ P entre as médias da maior dose acumulada e o controle, representando, no entanto, apenas 2% do P total do solo, independentemente da fonte. Estes resultados eram esperados em função da fertilização fosfatada e da dinâmica dos resíduos de plantas acumulados no solo, os quais liberam o P durante sua mineralização. Resultados similares foram obtidos por Tokura et al. (2011), analisando o efeito da aplicação de P e Si sobre as formas orgânicas e inorgânicas do P em dois solos, um dos quais foi um Latossolo Vermelho distroférico, antes e após uma cultura de

arroz, mostrando que essa redução se deve a uma maior mineralização do Po provocada pela adição de fosfato e absorção de P pelas plantas.

Nas camadas mais profundas, nenhum dos fatores analisados tiveram efeito significativo ($p \geq 0,05$) no teor de Po extraído por NaHCO_3 . Os dados completos não estão apresentados aqui, mas os valores médios observados na camada 0,05-0,10 m foram de 53,76 mg kg^{-1} para SSPC e 50,08 mg kg^{-1} para SSP, enquanto na camada 0,10-0,20 m, os valores foram de 19,20 e 24,78 mg kg^{-1} para SSPC e SSP, respectivamente.

Tabela 8 - Teor de P orgânico (mg kg^{-1}) extraído por NaHCO_3 0,5 mol L^{-1} na profundidade 0,00-0,05 para cinco doses acumuladas de P_2O_5 (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha^{-1}) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Camada (m)	Fonte	-----Dose ($\text{kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$)-----				
		0	110	220	330	440
0,00-0,05	SSPC	4,21	16,78	10,47	16,24	13,19
	SSP	9,22	9,49	9,07	13,03	15,04
	Média*	6,711	13,13	9,77	14,63	14,11

Médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$)

* $y = 8,41 + 0,0148x$ $R^2 = 58,97$

A fração orgânicas extraída por NaOH 0,1 mol L^{-1} é considerada moderadamente lábil, na qual o P é liberado à solução pela hidrólise parcial de compostos orgânicos com a ação dos ânions OH^- . O fosfomonoéster é a forma de P orgânico mais extraída nesta fração (GATIBONI, 2003). Os teores de $\text{Po}_{\text{NaOH } 0,1}$ foram maiores do que o Po_{Bic} e o $\text{Po}_{\text{NaOH } 0,5}$. De modo geral, para as duas fontes fosfáticas analisadas, o SSPC mostrou maiores teores de $\text{Po}_{\text{NaOH } 0,1}$ fazendo parte deste compartimento moderadamente lábil. Segundo Beck e Sanchez, (1994), a fração $\text{Po}_{\text{NaOH } 0,1}$ tem demonstrado ser uma importante fonte de P para o crescimento das culturas em sistemas de baixo uso de fertilizantes.

Na camada de 0,00-0,05 m, os teores de $\text{Po}_{\text{NaOH } 0,1}$ sob SSPC tiveram um comportamento linear, representando entre 33 - 38% do P_{total} do solo; enquanto aquelas que foram tratadas com SSP observou-se um ajuste ao modelo quadrático (Figura 10), representando entre 33 - 37% do P_{total} do solo. Com relação ao SSP, o comportamento observado não era o esperado, pois o controle teve teores similares de $\text{Po}_{\text{NaOH } 0,1}$ as doses de 110, 220 e 330 $\text{kg ha}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$ sendo somente inferior significativamente ($p < 0,05$) quando sob 440 $\text{kg ha}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$.

O uso de SSPC como fonte de fosfato nas doses 110 e 220 $\text{kg ha}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$ mostraram também teores similares ao controle em relação a essa fração $\text{Po}_{\text{NaOH } 0,1}$ (Figura 10). Já, a

maior dose acumulada resultou em valores médios de 258 mg kg^{-1} de P, para as duas fontes avaliadas, sendo 89% maior do que o controle. Nesse contexto, o uso do SSPC eleva o teor total de P no solo, armazenando-o principalmente na forma orgânica de labilidade intermediária, porém este estoque de P poderá ser usado como fonte às plantas em curto prazo, evidenciando assim sua ação tamponante em solos intemperizados ou em solos que com aplicações baixas de fertilizantes (RHEINHEIMER, 2000). Redel et al. (2007), também atribuíram o incremento do Po no compartimento moderadamente lábil à complexação de P com as substâncias húmicas, porém considerando-o como dreno das aplicações fosfatadas. Em consequência, uma percentagem do fosfato aplicado via fertilizante mineral além de saturar os sítios de adsorção das argilas e hidróxidos, está aumentando o Po em frações que poderão ser fonte às plantas com o decorrer do tempo.

Figura 10 - Teor de P orgânico extraído por NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na profundidade $0,00-0,05 \text{ m}$ para cinco doses acumuladas de P_2O_5 ($0, 110, 220, 330$ e 440 kg ha^{-1}) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

No mesmo raciocínio dos resultados apresentados aqui, Selles et al. (1997) detalhou que a fração orgânica de P é acumulada principalmente na camada superficial, na camada $0,00-0,04 \text{ m}$, em locais sob manejo de sistema de semeadura direta, como o usado neste experimento, embora foram também observados teores altos de $\text{Po}_{\text{NaOH } 0,1}$ nas camadas subsuperficiais.

Na tabela 9 são apresentados os teores obtidos nas camadas mais profundas (0,05-0,10 e 0,10-0,20 m), os quais foram fundamentalmente alterados pela aplicação crescente de P_2O_5 , mas não da fonte usada. Foram observados teores maiores de $Po_{NaOH\ 0,1}$ na camada de 0,05-0,10 m nas parcelas tratadas com fosfato, enquanto que na camada de 0,10-0,20 m o controle manteve um teor similar às doses acumuladas de 110, 220 e 330 $kg\ ha^{-1}$ P_2O_5 , exceto na dose de 440 $kg\ ha^{-1}$, que atingiu valor 16% maior do que o tratamento sem aplicação de P.

O aumento desta fração nas camadas acima mencionadas também pode ser explicado pela decomposição do sistema radicular das culturas avaliadas. Como resultado, a mineralização do material orgânico junto com a liberação de ácidos orgânicos durante o processo, que podem competir pelos sítios de adsorção, aumentam sua disponibilidade nas camadas mais profundas (ROSOLEM et al., 2004). Adicionalmente, pelo fato de o Po tender a uma menor adsorção no solo, o movimento do mesmo no perfil do solo é maior quando comparado com as formas inorgânicas. Além disso, as formas orgânicas não precipitam como as inorgânicas, o que favorece o movimento vertical, incrementando teores de Po em profundidade (GALVANI; KEYTI; ROSOLEM, 2008).

Tabela 9 - Teor de P orgânico ($mg\ kg^{-1}$) extraído por NaOH 0,1 $mol\ L^{-1}$ nas profundidades 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m para cinco doses acumuladas de P_2O_5 (0, 110, 220, 330 e 440 $kg\ ha^{-1}$) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Camada (m)	Fonte	-----Dose ($kg\ P_2O_5\ ha^{-1}$)-----				
		0	110	220	330	440
0,05-0,10	SSPC	217,82	251,41	296,88	217,26	251,69
	SSP	211,02	227,58	268,10	260,31	270,90
	Média*	214,42	239,49	282,48	238,78	261,29
0,10-0,20	SSPC	125,34	122,05	136,18	138,02	191,12
	SSP	161,51	122,19	150,31	163,11	195,83
	Média**	143,42	122,12	143,24	150,56	193,47

* $y = 215,5703 + 0,3230x - 0,0005x^2$ $R^2 = 55,42$

** $y = 124,8540 + 0,1169x$ $R^2 = 59,98$

O $Po_{NaOH\ 0,5}$ é a fração que representa o Po remanescente, muito recalcitrante, cuja ação dos microrganismos é menor e pouco eficiente, dificultando sua mineralização (GATIBONI, 2003). No presente trabalho, na camada de 0,00-0,05 e 0,10-0,20 m não foi observada variação significativa ($p \geq 0,05$) na fração $Po_{NaOH\ 0,5}$. No entanto, na camada de 0,05-0,10 m o uso de doses crescentes de fosfato resultou em maiores concentrações de $Po_{NaOH\ 0,5}$, embora não foi encontrado diferenças significativas ($p \geq 0,05$) entre o controle e a

dose acumulada de 330 kg ha⁻¹ P₂O₅ (Tabela 10). Entretanto, os tratamentos de 110, 220 e 440 kg ha⁻¹ P₂O₅ foram contrastantes, pois a aplicação deste nutriente no solo levou ao aumento de Po_{NaOH 0,5} comparado com o controle, embora as diferenças não foram tão expressivas, variando de 10 a 23 mg kg⁻¹.

Tabela 10 - Teor de P orgânico (mg kg⁻¹) extraído por NaOH 0,5 mol L⁻¹ nas profundidades 0,00-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m para cinco doses acumuladas de P₂O₅ (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha⁻¹) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Camada (m)	Fonte	-----Dose (kg P ₂ O ₅ ha ⁻¹)-----				
		0	110	220	330	440
0,00-0,05	SSPC	28,56	28,44	43,39	44,10	53,28
	SSP	37,33	50,40	48,39	50,53	52,71
	Média*	32,94	39,42	45,88	47,31	52,99
0,05-0,10	SSPC	55,07	47,83	49,34	47,02	69,55
	SSP	30,73	57,58	57,14	42,83	62,09
	Média**	42,90	52,70	53,24	44,92	65,82
0,10-0,20	SSPC	22,65	16,77	17,37	24,80	14,41
	SSP	18,70	13,52	32,74	31,08	27,87
	Média***	20,67	15,14	25,05	27,93	21,14

* $y = 34,1100 + 0,0436x$ $R^2 = 96,69$

** $y = 44,3040 + 0,0346x$ $R^2 = 44,45$

*** n.s

4.1.3 Fósforo residual

A fração de P residual representa o Pi retido por minerais como hematita, goethita e gibbsita (SMECK, 1985) e formas estáveis de P orgânico (STEWART et al., 1980) que não foi extraídos pelos extratores anteriormente citados, considerado como formas mais recalcitrantes e que não atuam diretamente na nutrição mineral da planta.

No presente estudo, os resultados mostraram que o uso de SSPC e SSP tiveram um comportamento linear no P residual, indicando um acúmulo maior conforme se aumentou a dose aplicada de P₂O₅, efeito este que foi restrito à camada mais superficial do solo (Figura 11). Não houve aumento significativo ($p \geq 0,05$) nos valores de P residual nas camadas 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m em função da aplicação de fertilizante nem da dose aplicada (Tabela 11). Comparando as duas fontes, o SSP mostrou maiores valores de P residual em todos os tratamentos avaliados, com valores oscilando entre 150 e 207 mg kg⁻¹, enquanto que no SSPC houve uma diminuição desta forma de P em todas as doses avaliadas, com reduções que variaram entre 11 e 24% comparados com o SSP. Isto pode ser explicado pela ocorrência de

reações de formação de pontes metálicas de Ca, Fe ou Al entre o fosfato e os ácidos húmicos do SSPC (URRUTIA et al., 2014), que aumentam a acumulação do P adicionado em frações de maior labilidade.

Adicionalmente, foi observada uma redução na participação do P residual no P total do solo com o aumento das doses aplicadas de SSPC, com porcentagens de participação de 35,85; 33,87; 30,87; 24,20 e 25,53% para as doses 0; 110; 220; 330 e 440 kg ha⁻¹ de P₂O₅, respectivamente. Enquanto, que a aplicação de SSP manteve a participação do P residual no P total do solo acima de 32% para as mesmas doses avaliadas.

Figura 11 - Teor de P residual na profundidade 0,00-0,05 m para as doses acumuladas de P₂O₅ (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha⁻¹) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Tabela 11 - Teor de P residual (mg kg^{-1}) na camada de 0,05-0,10 m e 0,10-0,20 m para as doses acumuladas de P_2O_5 (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha^{-1}) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Camada (m)	Fonte	-----Dose ($\text{kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$)-----				
		0	110	220	330	440
0,05-0,10	SSPC	252,85	238,39	226,94	218,50	190,18
	SSP	207,65	199,82	207,65	214,28	223,32
	Média*	230,25	219,10	217,29	216,39	206,75
0,10-0,20	SSPC	107,85	128,98	129,59	128,37	121,05
	SSP	121,05	121,05	126,54	120,85	141,17
	Média*	114,44	125,01	128,06	124,60	131,11

* n.s

** n.s

4.1.4 Fósforo total do solo

O P total do solo, determinado pela soma das frações de P determinado pelo fracionamento químico de Hedley, foi influenciado pela aplicação das fontes de fertilizante fosfatadas e pelas doses aplicadas. A figura 12 mostra os teores totais de P em decorrência da aplicação de SSPC e SSP em doses crescentes, na camada de 0,00-0,05 m, observando-se um ajuste linear para cada uma das fontes. Com a adição de ambas as fontes, SSPC e SSP, houve aumento de P total, cujos maiores valores foram de 658,48 e 576,68 mg kg^{-1} quando a fonte foi SSPC, e de 592,94 e 694,20 mg kg^{-1} quando foi aplicado SSP, com a aplicação de 330 e 440 $\text{kg ha}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$, respectivamente. Estas doses de 330 e 440 $\text{kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ aumentaram em média 53 e 67% os teores de P total no solo, respectivamente.

Figura 12 - Teor de P total na camada de 0,00 - 0,05 m para cinco doses acumuladas de P₂O₅ (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha⁻¹) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Com relação às camadas 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m, os fatores fonte e dose tiveram efeito isolado no teor total de P no solo (Tabela 12). Na camada de 0,05-0,10 m, o teor médio de P total foi maior nos tratamentos com SSPC em relação ao SSP, com valores médios de 676,86 e 636,49 mg kg⁻¹, respectivamente. Quanto às doses, não houve diferença significativa ($p \geq 0,05$) entre a aplicação de 110 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e o controle, no entanto com ao aumento das doses de P verificam-se respostas significativas ($p < 0,05$) no teor de P total, com os maiores valores quando foi aplicado 440 kg ha⁻¹ P₂O₅. Já para a camada de 0,10-0,20 m o teor médio de P total foi maior nos tratamentos com SSP em relação ao SSPC, mas em relação às doses não houve efeito ($p \geq 0,05$) como na camada anterior, somente com as duas maiores doses diferindo do controle.

Tabela 12 - Teor de P total (mg kg^{-1}) nas profundidades de 0,05- 0,10 e 0,10 a 0,20 m para cinco doses acumuladas de P_2O_5 (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha^{-1}) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Camada (m)	Fonte	-----Dose ($\text{kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$)-----					Média
		0	110	220	330	440	
0,05-0,10	SSPC	640,80	667,82	705,91	665,24	704,54	676,86 b ⁽¹⁾
	SSP	563,37	596,33	653,48	657,38	711,90	636,49 a
	Média*	602,08	632,07	679,69	661,31	708,21	
0,10-0,20	SSPC	329,17	334,85	358,43	363,93	414,42	360,16 a
	SSP	358,06	342,81	377,13	405,29	429,63	382,58 b
	Média**	343,61	338,83	367,78	384,61	422,02	

⁽¹⁾ Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha=0,05$)

* $y = 611,9720 + 0,2195x$ $R^2 = 74,00$

** $y = 330,8500 + 0,1842x$ $R^2 = 89,56$

4.2 Compartimentos de fósforo segundo a labilidade

As diferentes frações de P foram classificadas de acordo à labilidade que cada extrator simula. O P lábil foi considerado as frações de Pi extraído pela RTA e as frações de Pi e Po extraído pelo bicarbonato de sódio. O P moderadamente lábil, sendo os teores de Pi e Po extraídos pelo NaOH 0,1 mol L^{-1} junto ao P inorgânico extraído com HCl. O fósforo não lábil, constituído pela soma do Pi e Po extraídos pelo NaOH 0,5 mol L^{-1} e o P residual. Assim, as diferentes formas de P determinadas pelo fracionamento sequencial de Hedley são ordenadas de acordo com sua disponibilidade, começando das frações mais disponíveis para a planta e microrganismos até as formas biologicamente indisponíveis (GATIBONI, 2003).

De modo geral, a fração lábil de P foi afetada de forma significativa pelas doses aplicadas de fertilizante, independente da fonte, mantendo um comportamento linear em todas as camadas avaliadas (Figura 13). Na camada superficial (0,00-0,05 m), os maiores teores foram observados nas doses acumuladas mais altas, 330 e 440 kg ha^{-1} de P_2O_5 , com valores médios de 68,23 e 72,10 mg kg^{-1} (Figura 13 A), respectivamente, o que representou em média 11% do P_{total} do solo. Com relação às doses de 110 e 220 kg ha^{-1} de P_2O_5 , estas tiveram diferenças significativas comparadas com o controle, ressaltando assim o efeito da adição de P ao sistema no aumento da fração lábil e o P_{total} do solo.

Resultados semelhantes também foram observados por Conte (2001), avaliando as consequências do uso do solo e da aplicação de doses de fertilizante fosfatado no acúmulo de fósforo nas frações orgânicas e inorgânicas em um Latossolo vermelho distrófico no sistema

plantio direto, mostrando os maiores valores de P lábil ($P_{RTA} + P_{iBIC} + P_{oBIC}$) com o aumento das dose aplicadas via fosfato solúvel granulado.

No presente experimento, na camada de 0,05 – 0,10 m, o uso de doses crescentes de fosfato resultou em maiores concentrações de P na fração lábil (Figura 13 B), embora tenha sido encontrada dinâmica similar entre o controle e a aplicação acumulada de 110 e 220 kg ha⁻¹ de P₂O₅. Com a adição acumulada de 330 e 440 kg ha⁻¹ de P₂O₅, os teores de P lábil aumentaram significativamente, com aumentos de 18,43 e 32,47 mg P kg⁻¹ em relação ao controle, ressaltando o maior acúmulo na dose mais alta avaliada, com um teor no solo de 58,98 mg P kg⁻¹.

Na soma das duas camadas superficiais, as frações inorgânicas ($P_{RTA} + P_{iBIC}$) representa em média 76% do compartimento lábil de P, observando um aumento com a adição acumulada de P no sistema, com porcentagens de 70% no controle e 81% na maior dose aplicada. Enquanto a fração orgânica (P_{oBIC}) representa em média 24% do P lábil do solo, tendo um comportamento oposto às frações inorgânicas, onde a menor percentagem foi observada na dose de maior adição de fosfato.

Resultados similares foram observados por Fernandes et al. (2002), verificando a influência da aplicação de fósforo e calcário nas formas de P, em solos de várzea cultivados com feijoeiro, os quais mostraram haver incremento da fração lábil de P com o aumento na dose aplicada, sendo as formas de P inorgânico as maiores responsáveis por esta fração, comparadas com às formas orgânicas lábeis. De igual forma, O'Halloran (1993) na avaliação do efeito do manejo e a fertilização inorgânica e orgânica na frações de P no solo na cultura de milho cultivada de forma contínua, observou que com a aplicação de adubos fosfatados inorgânicos aumenta a participação das frações P_{RTA} e P_{iBIC} no compartimento de P lábil, percentagens médias de 79%, comparado ao P_{oBIC} que compõe o 11% restante desta fração.

Na camada mais subsuperficial (0,10-0,20 m), apesar das doses apresentarem efeito significativo no aumento da fração lábil do solo (Figura 13 C), os valores médios variaram de 7,39 mg kg⁻¹ no controle, a 15,31 mg kg⁻¹ na maior dose adicionada, sendo diferenças muito baixas considerando a quantidade de P adicionado durante o experimento. Segundo Tokura et al. (2002), as formas lábeis de P apresentaram tendência de redução com a profundidade, corroborando com o ocorrido no presente estudo.

Com relação ao P moderadamente lábil, esta fração foi afetada pela interação dos fatores, fonte e dose, sugerindo que existem diferenças entre os fertilizantes no acúmulo de P de labilidade moderada no solo, na camada de 0,00–0,05 m (Figura 14 A). Esta fração

contribuiu em média 43% e 41% do P_{total} do solo, quando foi usado SSPC e SSP como fontes, respectivamente.

Considerando a interação fonte-dose, os teores de P mantiveram um comportamento linear com o uso de SSPC, enquanto com SSP se manteve um comportamento quadrático. A adição de 0 e 110 kg ha⁻¹ de P₂O₅ via SSP aumenta o teor de P em 22 e 37%, comparado com o uso de SSPC. Enquanto à dose acumulada de 220 kg ha⁻¹ de P₂O₅, o comportamento foi inverso, com valores de 195 mg kg⁻¹ quando foi usado SSPC e de 166 mg kg⁻¹ quando foi usado SSP. Já nas maiores doses acumuladas, o uso de superfosfato simples complexado com substâncias orgânicas obteve os maiores teores de P neste compartimento (Figura 14 A). Portanto, pode se inferir que os maiores incrementos da fração moderadamente lábil de P estão sendo influenciados pela aplicação acumulada de 330 kg P₂O₅ ha⁻¹ de SSPC, com um teor médio de 320,29 mg kg⁻¹. Isto provavelmente ocorre pela ação dos complexos húmico-metal que protegem o íon fosfato da reação com os óxidos de Fe e Al que estão na fase sólida, evitando assim a adsorção e a redistribuição de P em frações menos lábeis.

Adicionalmente, Rotta, (2012) avaliando a labilidade de P em função do tempo de adoção do sistema semeadura direto em um Plintossolo Háplico do cerrado brasileiro, observou que a adubação fosfatada contínua, em um solo de alto grau de intemperismo promove o acúmulo de P principalmente nas frações lábeis e moderadamente lábeis, podendo sugerir a redução da fertilização fosfatada. Isso poderia impulsionar processos naturais de redistribuição de P ao longo do tempo, resultando na redução dos custos de fertilização e maior eficiência da adubação fosfatada.

Nas camadas 0,05-0,10 m e 0,10-0,20 m, a fração moderadamente lábil foi somente afetada pelas doses aplicadas, tendo um comportamento quadrático com a fonte SSPC e linear com a fonte SSP na camada 0,05-0,10 m e o modelo linear na camada 0,10-0,20 m (Figura 14 B e 14C), mostrando o aumento nos teores de P em função da aplicação de maiores doses de fosfato. Com relação à camada 0,05-0,10 m, os dados mostram que, no controle e na dose de 110 kg P₂O₅ ha⁻¹ se obtiveram as menores concentrações de P, com teores de 240 e 271 mg kg⁻¹, respectivamente. A adubação acumulada de altas doses, tanto na de 330 como na de 440 kg P₂O₅ ha⁻¹, aumentaram significativamente esta fração, com valores médios de 293 e 312 mg kg⁻¹, sendo entre 22 e 30% maiores do que o observado no controle. Similarmente, na camada 0,10-0,20 m, os teores de P aumentaram em função da aplicação de doses acumuladas de fosfatos solúveis, onde o SSP teve superioridade nas doses avaliadas em comparação com o SSPC, obtendo o maior teor na dose de 440 kg P₂O₅ ha⁻¹, com valores de 328 e 315 mg kg⁻¹, respectivamente.

Estes resultados condizem com os encontrados por Rheinheimer et al. (2003), onde descrevem que o acúmulo inicial do P aplicado se encontra nos compartimentos menos lábeis, resultando na saturação de P nesses sítios de adsorção com o decorrer do tempo, e posteriormente, o P remanescente é redistribuído em formas adsorvidas com menor energia concentrando-se em frações de labilidade moderada. Portanto, esta fração pode ser catalogada como fonte ou dreno de P biodisponível em relação ao aplicado via adubação, além de que o conceito de labilidade deve ser entendido no ponto de vista temporal, pois em longo prazo não há P não lábil no solo (GUO; YOST, 1998).

Em geral, somando as três camadas, a média dos teores moderadamente lábeis foi de 336 mg kg^{-1} no controle, até 532 mg kg^{-1} na maior dose acumulada ($440 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$), ressaltando-se a maior participação do Po , representando 85% da fração de P moderadamente lábil. Este resultado contrasta ao observado na fração lábil, a qual a maior percentagem deste compartimento correspondeu à Pi . Segundo Conte (2001), o Po extraído com $\text{NaOH } 0,1 \text{ M}$ apresentou valores superiores ao Pi extraído com o mesmo extrator. Embora, o autor observa que a partir de doses acumuladas de $980 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$, os teores de Pi ultrapassaram os de Po , dose acima das avaliadas no presente estudo. O que se tem observado é que, em ambientes de aplicação de doses altas de fertilizantes fosfatados, a fração moderadamente lábil atua como dreno do P aplicado. Enquanto, em ambientes de baixa aplicação deste tipo de fertilizante, esta fração atuará como fonte de P, tamponando a solução do solo, para assim atingir os requerimentos de exportação da planta cultivada (CONTE; ANGHINONI; RHEINHEIMER, 2003; GATIBONI et al., 2007, GALVANI; KEYTI; ROSOLEM, 2008; CARNEIRO et al., 2011; TOKURA et al., 2011).

Figura 13 - Dinâmica da fração lábil nas três camadas analisadas de um solo submetido à doses acumuladas de P₂O₅ (0, 110, 220, 330 e 440 kg P₂O₅ ha⁻¹) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Figura 14 - Dinâmica da fração moderadamente lábil em três camadas do solo (0,00-0,05; 0,5-0,1 e 0,10-0,20) submetido à para cinco doses acumuladas de P₂O₅ (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha⁻¹) de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP)

Com relação ao P não lábil, essa fração aumentou, nas três camadas analisadas, conforme aumentou a quantidade de fertilizante fosfatado aplicado, independente da fonte utilizada (Tabela 13). Em superfície, os teores de P não lábil variaram de 193,36 a 299,89 mg kg⁻¹, sendo estes valores observados no controle e na dose mais alta (440 kg P₂O₅ ha⁻¹), respectivamente. Esta diferença deve-se à alta capacidade de adsorção de P, devido a alto grau de intemperismo do solo estudado. Adicionalmente, os dados mostram que, no controle se obteve a menor concentração de P, isto porque as frações menos lábeis do solo tendem a tamponar a solução do solo em condições de baixo fornecimento deste nutriente via fertilizante.

A adubação acumulada, tanto na dose de 220, 330 como na de 440 kg P₂O₅ ha⁻¹, aumentou as frações de P não lábeis na camada superficial (0,00-0,05 m), podendo ser devido ao efeito da alta solubilização dos fertilizantes que estimula a adsorção específica do fosfato, reduzindo sua disponibilidade em solução. Na camada de 0,05-0,10 m o teor de P não lábil aumentou com relação à camada mais superficial, podendo ser explicado pelo modo de aplicação das fontes fosfatadas no sulco. As fontes tiveram efeito significativo isolado no teor de P não lábil nesta camada, tendo valores médios de 345,91 mg kg⁻¹ quando foi aplicado SSP e 317,72 mg kg⁻¹ quando foi usado SSP. Enquanto na camada 0,10 – 0,20 m, o teor de P decresceu por causa da profundidade e a baixa mobilidade deste nutriente no solo, com valores que oscilaram entre 181,51 e 200,58 mg kg⁻¹. Embora, nenhum dos fatores avaliados teve efeito significativo no teor de P não lábil nesta camada.

Singh et al. (2006) atribui este comportamento de acúmulo de P no compartimento não lábil ao processo de adsorção que ocorre com o incremento na quantidade de P aplicado ao solo, mediado principalmente pela mineralogia do solo, que no presente estudo teve predominância de minerais que possuem alta capacidade de adsorção como caulinita, gibbsita, goethita e hematita (Figura 3). De modo geral, o P aplicado ao solo é redistribuído lentamente para frações menos lábeis, devido às reações com a superfície de argilominerais e óxidos de Fe e Al (BARROW, 1985). Com o decorrer do tempo este P “envelhece”, pois sua alta especificidade nas reações de adsorção nos grupos funcionais de superfície do solo resulta na formação de complexos de esfera-interna monodentadas ou bidentadas (NOVAIS; SMITH, 1999). Assim, a possibilidade de dessorção do fosfato depende da quantidade de ligações que tenha o oxigênio do fosfato, já que a energia de ligação é crescente para os compostos monodentados, bidentados e binucleados (RAGHOTHAMA; KARTHIKEYAN, 2005).

Neste contexto, apesar de não haver diferença significativa entre as fontes no compartimento de P não lábil no solo, o uso de superfosfatos simples complexado com

substâncias orgânicas (SSPC) reduz o P residual que é componente de maior recalcitrância, e que contribuiu com 70% do P não lábil do solo. Em todas as doses, o SSPC mostrou reduções que variaram entre 11 e 24% comparados com o SSP comercial (Tabela 13). Isto é atribuído à presença de reações de formação de pontes metálicas de Ca, Fe ou Al entre o fosfato e os ácidos húmicos que estão compondo o SSPC (URRUTIA et al., 2014) que aumentam a acumulação do P adicionado nas frações de maior labilidade.

Em resumo, o fracionamento químico de Hedley proporcionou informação sobre os diferentes compartimentos que o P foi acumulado no solo quando foram utilizadas diferentes fontes de fornecimento deste nutriente no solo. Ressalta-se que a maior proporção de P no solo foi observada na fração não lábil para duas fontes avaliadas, com porcentagens médias de 49,02% para o SSPC e 49,95% para o SSP, o que resulta em uma redução de 0,93% quando é aplicado SSPC (Figura 15). Enquanto no controle esta fração teve aproximadamente 4% mais participação desta fração no P total do solo, comparado com o uso das fontes fosfatadas.

A segunda maior proporção foi encontrada na fração moderadamente lábil, com porcentagens médias de 44% para as duas fontes avaliadas, enquanto o controle mostrou uma redução deste compartimento em 2%, devido a uma possível redistribuição do P para o tamponamento da solução do solo, para manter as quantidades adequadas do nutriente para as plantas. A fração lábil, de modo geral, foi o menor *pool* de P no solo, embora se observa que mediante o uso de superfosfato simples complexado com substâncias húmicas (SSPC) houve aumento de 0,7% na fração de P lábil para as plantas quando comparado com o SSP. Este aumento é explicado pelo efeito dos complexos húmico – metal – fosfato que compõem o SSPC (URRUTIA et al., 2014) que evita a acumulação de P aplicado em frações não lábeis.

Figura 15 – Distribuição relativa das frações de labilidade em relação ao P total na avaliação de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP) e cinco doses acumuladas de P_2O_5 (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha⁻¹) na média das camadas (0,0-0,05; 0,05-0,1; 0,1-0,2 m)

Tabela 13 - Fração não lábil (mg kg^{-1}) e porcentagem em relação ao P total na avaliação de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP) e cinco doses de P_2O_5 (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha^{-1}) em três camadas (0,00- 0,05; 0,05- 0,10 e 0,10- 0,20 m)

Camada (m)	Fonte	-----Dose ($\text{kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$)-----					Média
		0	110	220	330	440	
0,00-0,05	SSPC	177,52 (49)	193,88 (49)	259,16 (51)	269,27 (41)	294,40 (42)	238,85 a
	SSP	209,21 (49)	265,57 (51)	286,95 (57)	299,96 (49)	305,38 (44)	273,41 a
	Média*	193,36	229,73	273,05	284,62	299,89	
0,05-0,10	SSPC	342,30 (56)	363,92 (53)	338,92 (49)	341,17 (51)	343,23 (48)	345,91 a
	SSP	288,17 (52)	306,07 (51)	316,15 (48)	329,66 (48)	348,53 (48)	317,72 b
	Média**	315,23	334,99	327,54	335,41	345,88	
0,10-0,20	SSPC	180,75 (58)	174,64 (55)	177,43 (52)	190,58 (53)	186,00 (45)	181,89 a
	SSP	182,28 (52)	183,24 (53)	202,77 (53)	204,52 (50)	215,15 (48)	197,60 a
	Média***	181,51	178,94	190,10	197,55	200,58	

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha=0,05$). Valores em parêntesis é a proporção (%) da fração não lábil em relação ao P total

* $y = 202,5400 + 0,2436x$ $R^2 = 93,85$

** n.s

*** n.s

4.3 Eficiência agronômica

A figura 16 contém os valores médios acumulados de rendimento de grãos das cinco safras avaliadas ao final do período de 30 meses, observando-se o efeito de aumento do rendimento em função do incremento da dose acumulada de fosfato aplicada.

Verifica-se que a adição de P ao solo nas doses de 110 e 220 kg P_2O_5 ha⁻¹ tiveram respectivos incrementos nos rendimentos acumulados apenas de 5 e 12 kg superiores ao controle sem adubação (Figura 16). Enquanto isso, as maiores doses acumuladas, de 330 e 440 kg P_2O_5 ha⁻¹, apresentaram aumentos médios de 16 e 19 kg com relação ao controle, ressaltando-se que a maior dose acumulada promoveu o maior rendimento acumulado, com média de 24070 kg ha⁻¹. Embora o fator fonte não tenha sido significativo, o uso de SSPC mostrou os maiores rendimentos em todas as doses avaliadas, destacando-se a dose de 330 kg P_2O_5 ha⁻¹, onde o SSPC teve 5,45 kg maior rendimento com relação ao SSP.

Com relação à eficiência agronômica, foi observado o mesmo comportamento para as duas fontes, onde nas doses de 110 e 220 kg P_2O_5 ha⁻¹ houve um aumento da EA, tendo o maior índice na dose 220 kg P_2O_5 ha⁻¹, com valor médio de 10,94 (Figura 17). No entanto, nas maiores doses acumuladas de 330 e 440 kg P_2O_5 ha⁻¹, a EA foi decrescente a medida que aumentou a dose, isto devido ao fato de que o acréscimo do rendimento não foi proporcional ao aumento do P adicionado. Comparando-se as fontes, verifica-se que o SSPC proporcionou as maiores EA em todas as doses avaliadas, com incrementos entre 1,39 e 1,92 kg maiores do que quando foi usado SSP. Este resultado já era esperado, tendo em vista o aumento dos teores de P nas frações mais lábeis e moderadamente lábeis, que conduz ao acréscimo da absorção do nutriente pela, e consequentemente à maior produção de grãos pelas culturas.

Erro et al. (2012) avaliaram a eficiência agronômica do SSPC comparado com o SSP em plantas de trigo cultivadas em dois solos, um com pH ácido e outro alcalino e com teores de distintos de matéria orgânica, em ensaios de vaso sob condições controladas. Os autores observaram que a produção de massa seca da parte aérea foi maior em solo ácido com alta matéria orgânica do que no solo ácido de baixa matéria orgânica ou em solo alcalino, demonstrando o efeito que a matéria orgânica tem sobre a fertilidade do solo. Com relação aos efeitos ligados à aplicação dos fertilizantes, o SSPC mostrou maior produção de massa seca e aumento na concentração de P na parte aérea comparado ao SSP, o que pode estar associado com incrementos de P disponível no solo, provavelmente como resultado da presença do complexo organomineral que inibiu a fixação do P no solo (GERKE; MEYER; RÖMER, 1995).

Figura 16 – Produtividade média acumulada na avaliação de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP) e cinco doses acumuladas de P₂O₅ (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha⁻¹)

Figura 17 – Eficiência agrônômica na avaliação de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP) e cinco doses acumuladas de P₂O₅ (0, 110, 220, 330 e 440 kg ha⁻¹)

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O fracionamento químico de fósforo é eficiente na avaliação dos efeitos da aplicação de fertilizantes fosfatados na dinâmica das transformações de P no solo.

A uso de superfosfato simples complexado com substâncias húmicas (SSPC), em um Latossolo Vermelho-Amarelo eutrófico, promoveu levemente o aumento o compartimento lábil de P no solo, quando comparado com o superfosfato simples comercial (SSP).

As doses acumuladas de P_2O_5 aumentaram os teores de P_i da fração lábil e não lábil, principalmente na camada 0,00-0,05 m. Enquanto a fração moderadamente lábil foi afetada pela interação fonte e dose, onde o uso de fertilizante fosfatado aumenta o teor de P neste compartimento conforme a dose é aumentada.

O P residual na camada mais superficial do solo foi afetado pela presença de substâncias húmicas no fertilizante, observando uma redução de até 24% na participação do P residual no P total do solo, comparado com o SSP; nas demais camadas não houve efeito.

O rendimento acumulado das cinco safras de grãos aumentou quadráticamente com a adubação fosfatada, embora os maiores índices de eficiência agrônômica tenham sido observados sob a dose de $220 \text{ kg ha}^{-1} P_2O_5$, destacando-se o SSPC como a fonte com os maiores aumentos por unidade de P aplicado ao solo.

No presente experimento sob plantio direto, o alto teor de matéria orgânica nas camadas superficiais do solo pode ter afetado a atuação das substâncias húmicas do SSPC, portanto se sugerem futuras pesquisas avaliando seu efeito em solos com baixos teores de matéria orgânica. Assim mesmo, a avaliação do efeito do SSPC em solos argilosos é relevante para o conhecimento da dinâmica do P sob adubação com fertilizantes complexados com substâncias húmicas.

REFERÊNCIAS

- ALVAREZ, R.; EVANS, L.A.; MILHAM, P.J.; WILSON, M.A. Effects of humic material on the precipitation of calcium phosphate. **Geoderma**, Amsterdam, v. 118, n. 3, p. 245-260, 2004.
- ANDRADE, F.; MENDOÇA, E.S.; ALVAREZ, V.V.H.; NOVAIS, R.F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 27, p. 1003-1011, 2003.
- ARAÚJO, M.; SALCEDO, I. Formas preferenciais de acumulação de fósforo em solos cultivados com cana-de-açúcar na região Nordeste. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 21, n. 4, p. 643-650, 1997.
- ARAÚJO, M.S.B.; SALCEDO, I.H.; SAMPAIO, E.V.S.B. Efeito de fertilizações fosfatadas anuais em solo cultivado com cana-de-açúcar, intensidade e formas de acumulação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 389-396, 1993.
- BAIGORRI, R.; URRUTIA, O.; ERRO, J.; MANDADO, M.; PEREZ-JUSTE, I.; GARCIA-MINA, J.M. Structural characterization of anion-calcium-humate complexes in phosphate-based fertilizers. **Chemosuschem**, Weinheim, v. 6, n. 7, p. 1245-1251, 2013.
- BARROW, N. Reaction of anions and cations with variable-charge soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 38, p. 183-230, 1985.
- BECK, M.A.; SANCHEZ, P.A. Soil phosphorus fraction dynamics during 18 years of cultivation on a Typic Paleudult. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 58, p. 1424-1431, 1994.
- BOLAN, N.S.; NAIDU, R.; MAHIMAIRAJA, S.; BASKARAN, S. Influence of low-molecular-weight organic acids on the solubilization of phosphates. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 18, n. 4, p. 311-319, 1994.
- BROOKES, P.C.; POWLSON, D.S. Preventing phosphorus losses during perchloric acid digestion of sodium bicarbonate soil extracts. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Hoboken, v. 32, n. 7, p. 671-674, 1981.
- BROOKES, P.; POWLSON, D.; JENKINSON, D. Phosphorus in the soil microbial biomass. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 16, n. 2, p. 169-175, 1984.
- BRUNDRETT, M.C. Mycorrhizal associations and other means of nutrition of vascular plants: understanding the global diversity of host plants by resolving conflicting information and developing reliable means of diagnosis. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 320, n. 1/2, p. 37-77, 2009.
- CARNEIRO, L.F.; DE RESENDE, A.V.; FURTINI NETO, A.E.; SANTOS, J.Z.; CURI, N.; REIS, T.H.; DO VALLE, L.A. Frações de fósforo no solo em resposta à adubação fosfatada em um latossolo com diferentes históricos de uso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 35, n. 2, p. 483-491, 2011.

CELI, L.; DE LUCA, G.; BARBERIS, E. Effects of interaction of organic and inorganic P with ferrihydrite and kaolinite-iron oxide systems on iron release. **Soil Science**, Philadelphia, v. 168, n. 7, p. 479-488, 2003.

CELI, L.; LAMACCHIA, S.; MARSAN, F.; BARBERIS, E. Interaction of inositol hexaphosphate on clays: adsorption and charging phenomena. **Soil Science**, Philadelphia, v. 164, n. 8, p. 574-585, 1999.

CESSA, R.M.; CELI, L.; VITORINO, A.C.; NOVELINO, J.O.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Campinas, v. 33, p. 1153-1162, 2009.

CHALKER-SCOTT, L. Environmental significance of anthocyanins in plant stress responses. **Photochemistry and Photobiology**, Oxford, v. 70, n. 1, p. 1-9, 1999.

CHAPIN, F.S. The mineral nutrition of wild plants. **Annual Review of Ecology and Systematics**, Alaska, v. 11, p. 233-260, 1980.

CHEN, Y.; NOBILI, M.D.; AVIAD, T. Stimulatory effects of humic substances on plant growth. In: MAGDOFF, F.; RAY, RW. **Soil organic Matter in Sustainable Agriculture**, San Diego, CRC Press, p. 103-129, 2004.

CHEPKWONY, C.; HAYNES, R.J.; SWIFT, R.S.; HARRISON, R. Mineralization of soil organic P induced by drying and rewetting as a source of plant-available P in limed and unlimed samples of an acid soil. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 234, n. 1, p. 83-90, 2001.

COLOMBO, C.; BUONDONNO, A.; VIOLANTE, A.; TORRENT, J. The contrasting effect of goethite and hematite on phosphate sorption and desorption by terre rosse. **Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde**, Berlin, v. 154, n. 4, p. 301-305, 1991.

CONDRON, L.; GOH, K.; NEWMAN, R. Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed by ³¹P nuclear magnetic resonance analysis. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 36, n. 2, p. 199-207, 1985.

CONTE, E. **Atividade de fosfatase ácida e formas de acumulação de fósforo pela aplicação de fosfato em solo no sistema plantio direto**. 2001. 74 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

CONTE, E.; ANGHINONI, I.; RHEINHEIMER, D. Fósforo da biomassa microbiana e atividade de fosfatase ácida após aplicação de fosfato em solo no sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 26, n. 4, p. 925-930, 2002.

_____. Frações de fósforo acumuladas em Latossolo argiloso pela aplicação de fosfato no sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 27, p. 893-900, 2003.

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

DEGRYSE, F.; AJIBOYE, B.; ARMSTRONG, R.D.; MCLAUGHLIN, M. J. Sequestration of phosphorus-binding cations by complexing compounds is not a viable mechanism to increase phosphorus efficiency. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v. 77, p. 2050-2059, 2013.

DELGADO, A.; TORRENT, J. Phosphorus forms and desorption patterns in heavily fertilized calcareous and limed acid soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, n. 6, p. 2031-2037, 2000.

DELGADO, A.; MADRID, A.; KASSEM, S.; ANDREU, L.; DEL CAMPILLO, M.D. Phosphorus fertilizer recovery from calcareous soils amended with humic and fulvic acids. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 245, n. 2, p. 277-286, 2002.

DICK, R.; RASMUSSEN, P.; KERLE, E. Influence of long-term residue management on soil enzyme activities in relation to soil chemical properties of a wheat-fallow system. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 6, n. 2, p. 159-164, 1988.

DICK, W.A.; TABATABAI, M.A. Determination of orthophosphate in aqueous-solutions containing labile organic and inorganic phosphorus-compounds. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 6, n. 1, p. 82-85, 1977.

DUFFERA, M.; ROBARGE, W.P. Characterization of organic and inorganic phosphorus in the highland plateau soils of Ethiopia. **Communications in Soil Science & Plant Analysis**, New York, v. 27, n. 15/17, p. 2799-2814, 1996.

DUPONNOIS, R.; COLOMBET, A.; HIEN, V.; THIOULOUSE, J. The mycorrhizal fungus *Glomus intraradices* and rock phosphate amendment influence plant growth and microbial activity in the rhizosphere of *Acacia holosericea*. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 37, n. 8, p. 1460-1468, 2005.

EBERHARDT, D.N.; VENDRAME, P.R.; BECQUER, T.; GUIMARÃES, M.D. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em latossolos sob pastagens no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, n. 3, p. 1009-1016, 2008.

ELENA, A.; DIANE, L.; EVA, B.; MARTA, F.; ROBERTO, B.; ZAMARREÑO, A.M; GARCIA-MINA, J.M. The root application of a purified leonardite humic acid modifies the transcriptional regulation of the main physiological root responses to Fe deficiency in Fe-sufficient cucumber plants. **Plant Physiology and Biochemistry**, Paris, v. 47, n. 3, p. 215-223, 2009.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2013. 353 p.

ERRO, J.; ZAMARREÑO, A.M.; GARCÍA-MINA, J.M. Ability of various water-insoluble fertilizers to supply available phosphorus in hydroponics to plant species with diverse phosphorus-acquisition efficiency: involvement of organic acid accumulation in plant tissues and root exudates. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Rostock, v. 173, n. 5, p. 772-777, 2010.

ERRO, J.; URRUTIA, O.; BAIGORRI, R.; APARICIO-TEJO, P.; IRIGOYEN, I.; STORINO, F.; MANDADO, M.; YVIN, J.C.; GARCIA-MINA, J.M. Organic Complexed Superphosphates (CSP): physicochemical characterization and agronomical properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 60, n. 8, p. 2008-2017, 2012.

_____. Correction to Organic Complexed Superphosphates (CSP): physicochemical characterization and agronomical properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 61, n. 7, p. 1597-1597, 2013.

FERNANDES, L.A.; FAQUIN, V.; FURTINI, A.E.; CURI, N. Formas de fósforo em solos de várzea e biodisponibilidade para o feijoeiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Rio de Janeiro, v. 37, p.373-383, 2002.

FIXEN, P.E.; GROVE, J.H. Testing soils for phosphorus. In: WESTERMAN, R.L. (Ed.). **Soil testing and plant analysis**. 3rd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 141-180.

FONTES, M.; WEED, S. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 72, n. 1, p. 37-51, 1996.

FROSSARD, E.; CONDRON, L.M.; OBERSON, A.; SINAJ, S.; FARDEAU, J.C. Processes governing phosphorus availability in temperate soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 29, n. 1, p. 15-23, 2000.

GALVANI, R.; KEYTI, L.F.; ROSOLEM, C.A. Phosphorus sources and fractions in an oxisol under no-tilled soybean. **Scientia Agricola**. Piracicaba, v. 65, n. 4, p. 415-421, 2008.

GATIBONI, L.C. **Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas**. 2003. 231 p. Tese (Doutorado em Biodinâmica dos Solos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

GATIBONI, L.C.; BRUNETTO, G.; RHEINHEIMER, D.S.; KAMINSKI, J. Fracionamento químico das formas de fósforo no solo: usos e limitações. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, 2013. v. 8, p. 141-187.

_____. Soil microbial biomass phosphorus and activity of acid phosphatases during decline of soil available phosphorus. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 43, n. 8, p. 1085-1091, 2008.

GATIBONI, L.C.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D.S.; FLORES, J.P.C.. Biodisponibilidade de formas de fósforo acumuladas em solo sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 4, p. 691-699, 2007.

GEELHOED, J.; VAN RIEMSDIJK, W.; FINDENEGG, G. Simulation of the effect of citrate exudation from roots on the plant availability of phosphate adsorbed on goethite. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 50, n. 3, p. 379-390, 1999.

GERKE, J. Phosphate, aluminium and iron in the soil solution of three different soils in relation to varying concentrations of citric acid. **Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde**, Berlin, v. 155, p. 339-443, 1992.

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

GERKE, J.; MEYER, U.; ROMER, W. Phosphate, Fe and Mn uptake of N₂ fixing red-clover and ryegrass from an oxisol as affected by P and model humic substances application. 1. plant-parameters and soil solution composition. **Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde**, Berlin, v. 158, n. 3, p. 261-268, 1995.

GIAVENO, C.; RICHARDSON, A.; SIMPSON, R.; BARBERIS, E. Interaction of phytases with minerals and availability of substrate affect the hydrolysis of inositol phosphates. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 42, n. 3, p. 491-498, 2010.

GIOVANNINI, C.; GARCIA-MINA, J.M.; CIAVATTA, C.; MARZADORI, C. Effect of organic-complexed superphosphates on microbial biomass and microbial activity of soil. **Biology and fertility of soils**, Berlin, v. 49, n. 4, p. 395-401, 2013.

GOLDBERG, S.; SPOSITO, G. On the mechanism of specific phosphate - adsorption by hydroxylated mineral surfaces - a review. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 16, n. 8, p. 801-821, 1985.

GONÇALVES, J.; FIRME, D.J.; NOVAIS, R.F.; RIBEIRO, A.C. Cinética de adsorção de fósforo em solos de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 9, p. 107-111, 1985.

GUARDADO, I.; URRUTIA, O.; GARCIA-MINA, J.M. Methodological approach to the study of the formation and physicochemical properties of phosphate-metal-humic complexes in solution. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 22, p. 8673-8678, 2005.

_____. Size distribution, complexing capacity, and stability of phosphate-metal-humic complexes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 2, p. 408-413, 2007.

GUO, F.; YOST, R.S. Partitioning soil phosphorus into three discrete pools of differing availability. 1. **Soil Science**, Philadelphia, v. 163, n. 10, p. 822-833, 1998.

GUO, F.; YOST, R.S.; HUE, N.V.; EVENSEN, N.I.; SILVA, J.A. Changes in phosphorus fractions in soils under intensive plant growth. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, n. 5, p. 1681-1689, 2000.

GUPPY, C.N.; MENZIES, N.W.; MOODY, P.W.; BLAMEY, F.P.C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 43, p. 189-204, 2005.

HECKENMÜLLER, M.; NARITA, D.; KLEPPER, G. **Global availability of phosphorus and its implications for global food supply**: an economic overview. Kiel: Kiel Institute for the World Economy, 2014. 26 p.

HEDLEY, M.J.; STEWART, J.W.B.; CHAUHAN, B.S. Changes in inorganic and organic soil-phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, n. 5, p. 970-976, 1982.

HU, H.Q.; HE, J.Z.; LI, X.Y.; LIU, F. Effect of several organic acids on phosphate adsorption by variable charge soils of central China. **Environment international**, New York, v. 26, n. 5, p. 353-358, 2001.

HUA, Q.X.; LI, J.Y.; ZHOU, J.M.; WANG, H.Y.; DU, C.W.; CHEN, X.Q. Enhancement of phosphorus solubility by humic substances in Ferrosols. **Pedosphere**, Madison, v. 18, n. 4, p. 533-538, 2008.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. **Cartas climáticas do Estado do Paraná**. Londrina, 1994. 45 p.

IGWE, C.A.; ZAREI, M.; STAHR, K. Fe and Al oxides distribution in some ultisols and inceptisols of southeastern Nigeria in relation to soil total phosphorus. **Environmental Earth Sciences**, Heidelberg, v. 60, n. 5, p. 1103-1111, 2010.

JACKSON, W. A formula for variation in x-ray depth dose with focal distance. **British Journal of Radiology**, London, v. 42, n. 495, p. 231-232, 1969.

JASINSKI, S. **Annual publication**: mineral commodity summaries: phosphate rock (1996-2013). US Geological Survey. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock>. Acesso em: 09 maio 2013.

JOHNSON, A.H.; FRIZANO, J.; VANN, D.R. Biogeochemical implications of labile phosphorus in forest soils determined by the Hedley fractionation procedure. **Oecologia**, Berlin, v. 135, n. 4, p. 487-499, 2003.

JONASSON, R.G.; MARTIN, R.R.; GIULIACCI, M.E.; TAZAKI, K. Surface reactions of goethite with phosphate. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, London, v. 84, n. 7, p. 2311-2315, 1988.

KÖPPEN, W. **Climatología**. Buenos Aires: Fondo de Cultura Económica, 1931. 478 p.

KOVAR, J.L.; PIERZYNSKI, G.M. **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters**. Virginia: Virginia Tech University, 2009. v. 2, 131 p.

LARSEN, S. Soil phosphorus. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 19, p. 151-210, 1967.

LINDSAY, W.; FRAZIER, A.; STEPHENSON, H. Identification of reaction products from phosphate fertilizers in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 26, n. 5, p. 446-452, 1962.

LINDSAY, W.L.; VLEK, P.L.; CHIEN, S.H. Phosphate minerals. In: DIXON, J.B.; WEED S.B. **Minerals in soil environments**. Madison, Soil Science Society of America, p. 1089-1130, 1989.

MARSCHNER, H.; MARSCHNER, P. **Mineral nutrition of higher plants**. Cidade: Academic Press, 2012. 645 p.

MARTIN, R.R.; SMART, R.S.C.; TAZAKI, K. Direct observation of phosphate precipitation in the goethite phosphate system. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 52, n. 5, p. 1492-1500, 1988.

MARTINAZZO, R.; SANTOS, D.R. dos; GATIBONI, L.C.; BRUNETTO, G.; KAMINSKI, J. Fósforo microbiano do solo sob sistema plantio direto em resposta à adição de fosfato solúvel. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 31, n. 3, p. 563-570, 2007.

MCGILL, W.; COLE, C. Comparative aspects of cycling of organic C, N, S and P through soil organic matter. **Geoderma**, Amsterdam, v. 26, n. 4, p. 267-286, 1981.

MURPHY, J.; RILEY, J.P. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 26, n. 1, p. 31-36, 1962.

NANZYU, M.; TAKAHASHI, T.; SATO, A.; SHOJI, S.; YAMADA, I. Dilute acid-soluble phosphorus in fresh air-borne tephros and fixation with an increase in active aluminum and iron. **Soil Science and Plant Nutrition**, Oxon, v. 43, n. 4, p. 839-848, 1997.

NEGASSA, W.; LEINWEBER, P. How does the Hedley sequential phosphorus fractionation reflect impacts of land use and management on soil phosphorus: a review. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Rostock, v. 172, n. 3, p. 305-325, 2009.

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

NOVAIS, R. F. **Fertilidade do solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, SP, 2007. 1017 p.

O'HALLORAN, I.P. Effect of tillage and fertilization on inorganic and organic soil phosphorus. **Canadian Journal of Soil Sciences**, Quebec, v. 73, p. 359-369, 1993.

OLIVEIRA, F.H.T.D.; ARRUDA, J.D.; SILVA, I. D.; ALVES, J.D.C. Amostragem para avaliação da fertilidade do solo em função do instrumento de coleta das amostras e de tipos de preparo do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 5, p. 973-983, 2007.

PARFITT, R. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 30, n. 1, p. 1-50, 1979.

_____. The availability of P from phosphate-goethite bridging complexes. Desorption and uptake by ryegrass. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 53, n. 1/2, p. 55-65, 1979.

PAVINATO, P.; DAO, T.; ROSOLEM, C. Tillage and phosphorus management effects on enzyme-labile bioactive phosphorus availability in Cerrado Oxisols. **Geoderma**, Amsterdam, v. 156, n. 3, p. 207-215, 2010.

PINTON, R.; CESCO, S.; LACOLETTIG, G.; ASTOLFI, S.; VARANINI, Z. Modulation of NO₃-uptake by water-extractable humic substances: involvement of root plasma membrane H⁺ ATPase. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 215, n. 2, p. 155-161, 1999.

RAGHOTHAMA, K. Phosphate transport and signaling. **Current Opinion in Plant Biology**, London, v. 3, n. 3, p. 182-187, 2000.

RAGHOTHAMA, K.; KARTHIKEYAN, A. Phosphate acquisition. In: _____. (Ed.). **Root physiology: from gene to function**. Dordrecht: Springer, 2005. p. 37-49.

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

REDEL Y.D.; RUBIO, R.; ROUANET, J.L.; BORIE, F. Phosphorus bioavailability affected by tillage and crop rotation on a Chilean volcanic derived Ultisol. **Geoderma**, Amsterdam, v. 39, p. 388-396, 2007.

REIFUR, H.I. **Dinâmica do fósforo na integração lavoura-pecuária sob sistema plantio direto**. 2011. 72 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.

RHEINHEIMER, D.S. **Dinâmica de fósforo em sistemas de manejo de solos**. 2000. 210 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

RHEINHEIMER, D.D.S.; ANGHINONI, I. Distribuição do fósforo inorgânico em sistemas de manejo de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 1, p. 151-160, 2001.

_____. Accumulation of soil organic phosphorus by soil tillage and cropping systems under subtropical conditions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 34, n. 15/16, p. 2339-2354, 2003.

RHEINHEIMER, D.S.; ANGHINONI, I.; CONTE, E.; KAMINSKI, J.; GATIBONI, L.G. Dessorção de fósforo avaliada por extrações sucessivas em amostras de solo provenientes dos sistemas plantio direto e convencional. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, p. 1053-1059, 2003.

RIGGLE, J.; VON WANDRUSZKA, R. Binding of inorganic phosphate to dissolved metal humates. **Talanta**, London, v. 66, n. 2, p. 372-375, 2005.

RODRIGUES, M. **Sistemas de manejo e a dinâmica das formas de fósforo e da fertilidade em solos de Cerrado**. 2014. 113 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

ROSOLEM, C.A.; MIYAZAWA, M.; FRANCHINI, J.C.; PAVAN, M.A.; COSTA, A. Soil acidity, pH and aluminum management in tropical soils: the Brazilian experience. In: WORLD SOYBEAN RESEARCH CONFERENCE, 2004, Foz do Iguaçu, 2004. **Proceedings...** p. 310-318.

ROTTA, L.R. **Fracionamento e disponibilidade de fósforo em uma cronosequência de cultivos sob plantio direto**. 2012. 72 p. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2012.

RUSSELL, R.S.; RUSSELL, E.; MARAIS, P. Factors affecting the ability of plants to absorb phosphate from soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 8, n. 2, p. 248-267, 1957.

RYCHTER, A.M.; RAO, I. Role of phosphorus in photosynthetic carbon metabolism. **Handbook of Photosynthesis**, Florida, v. 2, p. 123-148, 2005.

SAMPLE, E.C.; SOPER, R.J.; RACZ, G.J. Reactions of phosphate fertilizers in soils. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLE, E.J.; KAMPRATH, E.J. **The role of phosphorus in agriculture**. Madison: American Society of Agronomy, 1980. chap. 11, p. 263-310.

SANYAL, S.K.; De DATTA, S.K. Chemistry of phosphorus transformations in soil. **Advances in Soil Science**, New York, v. 16, p. 1-120, 1991.

SAS INSTITUTE. **SAS/STAT software version 9.2**. Cary, 2008.

SCHACHTMAN, D.P.; REID, R.J.; AYLING, S.M. Phosphorus uptake by plants: from soil to cell. **Plant Physiology**, Washington, v. 116, n. 2, p. 447-453, 1998.

SCHWERTMANN, U.; HERBILLON, A J. Some aspects of fertility associated with the mineralogy of highly weathered tropical soils. **Myths and Science of Soils of the Tropics**, Madison, v. 29, p. 47-59, 1992.

SELLES, F.; CAMPBELL, C.; ZENTNER, R. Effect of cropping and fertilization on plant and soil phosphorus. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, n. 1, p. 140-144, 1995.

SELLES, F.; KOCHHANN, R.A.; DENARDIN, J.E.; ZENTNER, R.P.; FAGANELLO, A. Distribution of phosphorus fractions in a Brazilian Oxisol under different tillage systems. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 44, p. 23-34, 1997.

SHEN, J.; YUAN, L.; ZHANG, J.; LI, H.; BAI, Z.; CHEN, X.; ZHANG, F. Phosphorus dynamics: from soil to plant. **Plant physiology**, Minneapolis, v. 156, n. 3, p. 997-1005, 2011.

SINGH, V.; DHILLON, N.S.; BRAR, B.S. Influence of long-term of fertilizers and farmyard manure on the adsorption-desorption behavior and bioavailability of phosphorus in soils. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 75. p. 67-78, 2006.

SMECK, N.E. Phosphorus dynamics in soils and landscapes. **Geoderma**, Amsterdam, v. 36, n. 2, p. 185-189, Nov. 1985.

SMITH, F.W.; MUDGE, S.R.; RAE, A.L.; GLASSOP, D. Phosphate transport in plants. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 248, n. 1/2, p. 71-83, 2003.

SMITH, S.E.; READ, D.J. **Mycorrhizal symbiosis**. 2nd ed. London: Academic Press, 2010. 787 p.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. Waltham: Academic Press, 2003. 352 p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. Oxford: Oxford University Press, 2008. 277 p.

STEWART, J.W.B.; HEDLEY, M.J.; CHAUHAN, B.S. The immobilization, mineralization and redistribution of phosphorus in soils. In: WESTERN CANADA PHOSPHATE SYMPOSIUM, 1980, Edmonton. **Proceedings...** Edmonton: Alberta Soil Science Society, 1980. p. 276-306.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. 819 p.

TIECHER, T.; SANTOS, D.R.D.; KAMINSKI, J.; CALEGARI, A. Forms of inorganic phosphorus in soil under different long term soil tillage systems and winter crops. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 36, n. 1, p. 271-282, 2012.

TIESSEN, H.; STEWART, J.; COLE, C. Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, n. 4, p. 853-858, 1984.

TOKURA, A.M.; FURTINI NETO, A.E.; CURI, N.; FAQUIN, V.; KURIHARA, C.H.; ALOVISI, A.A. Formas de fósforo em solo sob plantio direto em razão da profundidade e tempo de cultivo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, p. 1467-1476, 2002.

TOKURA, A.M.; FURTINI, A.E.; CARNEIRO, L.F.; CURI, N.; LOPES, J.Z.; ALOVISI, A.A. Dinâmica das formas de fósforo em solos de textura e mineralogia contrastantes cultivados com arroz **Acta Scientiarum Agronomy**. Maringá, v. 33, n. 1, p. 171-179, 2011.

TRAINA, S.J.; SPOSITO, G.; HESTERBERG, D.; KAFKAFI, U. Effects of ionic-strength, calcium, and citrate on ortho-phosphate solubility in an acidic, montmorillonitic soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, n. 3, p. 623-627, 1986.

URRUTIA, O.; ERRO, J.; GUARDADO, I.; CLAUDE YVIN, J.; MA GARCIA-MINA, J. Physico-chemical characterization of humic-metal-phosphate complexes and their potential application to the manufacture of new types of phosphate-based fertilizers. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 177, p. 128-136, 2014.

VANCE, C.P.; UHDE-STONE, C.; ALLAN, D.L. Phosphorus acquisition and use: critical adaptations by plants for securing a nonrenewable resource. **New Phytologist**, Cambridge, v. 157, n. 3, p. 423-447, 2003.

VAN RIEMSDIJK, W.H.; LYKLEMA, J. Reaction of phosphate with gibbsite (al(oh)3) beyond the adsorption maximum. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 76, n. 1, p. 55-66, 1980.

VITTI, G.C.; WIT, A.; FERNANDES, B.E.P. Eficiência agronômica dos termofosfatos e fosfatos alternativos. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R.S. **Fósforo na agricultura brasileira**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 2004. p. 688-726.

WALKER, T.; SYERS, J. The fate of phosphorus during pedogenesis. **Geoderma**, Amsterdam, v. 15, n. 1, p. 1-19, 1976.

WHITE, P.J.; HAMMOND, J.P. Phosphorus nutrition of terrestrial plants. In: WHITE, P.J.; HAMMOND, J.P. **The ecophysiology of plant-phosphorus interactions**. Amsterdam: Springer Link, 2008. p. 51-81.

ZAMUNER, E.C.; PICONE, L.I.; ECHEVERRIA, H.E. Organic and inorganic phosphorus in Mollisol soil under different tillage practices. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 99, p. 131-138, 2008.

APÊNDICES

Apêndice A - Fracionamento do fósforo do solo
(HEDLEY et al., 1982 com modificações de CONDRON et al., 1985 e modificado GATIBONI, 2003)

PROCEDIMENTO:

- a) pesar 0,5 gramas de solo para tubo de centrifuga com tampa rosca;
- b) adicionar 10 ml de água Mili-Q;
- c) adicionar 1 lamina de resina trocadora de anions (RTA) preparada segundo apêndice B;**
- d) agitar por 16 horas no "end-over-end" (rotação de 33 rpm);
- e) retirar a RTA do tubo com auxílio de uma pinça;
- f) lavar o excesso de solo da RTA com jato d'água (pisceta);
- g) colocar a RTA no copinho com tampa contendo 15 ml de HCl 0,5 mol l⁻¹;
- h) deixar em repouso por 90 min (com a tampa aberta);
- i) agitar por 30 min em agitador horizontal;
- j) retirar a RTA com auxílio de pinça e recuperá-la conforme Apêndice B;
- k) centrifugar o solo + água à 3500 rpm por 20 min e descartar o sobrenadante;
- l) determinar Pi no extrato de HCl 0,5 mol l⁻¹ (Apêndice C);
- m) adicionar 10 ml de NaHCO₃ 0,5 mol l⁻¹ (1^{er} EXTRATOR ALCALINO);**
- n) agitar manualmente para soltar o solo do fundo do tubo;
- o) agitar por 16 horas no "end-over-end";
- p) centrifugar à 3500 rpm por 20 min;
- q) reservar o sobrenadante para análise de Pi (apêndice D) e Pt (Apêndice E);
- r) adicionar 10 ml de NaCl 0,5 mol l⁻¹ com cuidado para não mexer o solo (na parede do tubo);
- s) centrifugar à 3500 rpm por 5 min e adicionar o sobrenadante ao extrato;
- t) adicionar 10 ml de NaOH 0,1 mol l⁻¹ (2^{do} EXTRATOR ALCALINO);**
- u) agitar manualmente para soltar o solo do fundo do tubo;
- v) agitar por 16 horas no "end-over-end";
- w) centrifugar à 3500 rpm por 20 min;
- x) reservar o sobrenadante para análise de Pi (apêndice D) e Pt (Apêndice E);
- y) adicionar 10 ml de NaCl 0,5 mol l⁻¹ com cuidado para não mexer o solo (na parede do tubo);

- z) centrifugar à 3500 rpm por 5 min e adicionar o sobrenadante ao extrato anterior;
- aa) adicionar 10 ml de HCl 1,0 mol l⁻¹ (1^{er} EXTRATOR ACIDO);**
- bb) agitar manualmente para soltar o solo do fundo do tubo;
- cc) agitar por 16 horas no "end-over-end";
- dd) centrifugar à 3500 rpm por 20 min;
- ee) reservar o sobrenadante para análise de Pi (Apêndice C);
- ff) adicionar 10 ml de NaCl 0,5 mol l⁻¹ com cuidado para não mexer o solo (na parede do tubo);
- gg) centrifugar à 3500 rpm por 5 min e adicionar o sobrenadante ao extrato anterior;
- hh) adicionar 10 ml de NaOH 0,5 mol l⁻¹ (3^{ro} EXTRATOR ALCALINO);**
- ii) agitar manualmente para soltar o solo do fundo do tubo;
- jj) agitar por 16 horas no "end-over-end";
- kk) centrifugar à 3500 rpm por 20 min;
- ll) reservar o sobrenadante para análise de Pi (apêndice D) e Pt (Apêndice E);
- mm) adicionar 10 ml de NaCl 0,5 mol l⁻¹ com cuidado para não mexer o solo (na parede do tubo);
- nn) centrifugar à 3500 rpm por 5 min e adicionar o sobrenadante ao extrato anterior;
- oo) secar o solo em estufa à 50°C e digerir o solo conforme apêndice F.**

SOLUÇÕES EXTRATORAS:

- NaHCO₃ 0,5 mol l⁻¹:** Pesar 42,00 g de NaHCO₃ para Becker de 1000 ml e adicionar 900 ml de H₂O destilada. Ajustar o pH a 8,5 com o uso de NaOH ou HCl. Transferir para balão de 1000 ml e completar o volume. Preparar a solução imediatamente antes do uso.
- NaCl 0,5 mol l⁻¹:** Pesar 29,25 g de NaCl para Becker de 1000 ml e adicionar 900 ml de H₂O Mili-Q. Transferir para balão de 1000 ml e completar o volume.
- NaOH 0,1 mol l⁻¹:** Pesar 4,00 g de NaOH para Becker de 1000 ml e adicionar 900 ml de H₂O Mili-Q. Transferir para balão de 1000 ml e completar o volume.
- HCl 1 mol l⁻¹:** Adicionar 84 ml de HCl conc. em Becker de 1000 ml contendo 700 ml de H₂O Mili-Q. Transferir para balão de 1000 ml e completar o volume.
- NaOH 0,5 mol l⁻¹:** Pesar 20,00 g de NaOH para Becker de 1000 ml e adicionar 900 ml de H₂O Mili-Q. Transferir para balão de 1000 ml e completar o volume.

Apêndice B - Saturação e recuperação de resinas trocadoras de ânions
(adaptado de MIOLA, 1995)

1) PREPARO DA RESINA DE TROCA DE ANIONS

a) Lavagem com $\text{HCl } 0,5 \text{ mol l}^{-1}$; (42 ml $\text{HCl } 1^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ Mili-Q)

- contato com 4000 ml de $\text{HCl } 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ por 10 min , jogar fora o líquido;
- contato com 4000 ml de $\text{HCl } 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ por 30 min (agitar no agitador horizontal 120 rpm), jogar fora o líquido;
- contato com 4000 ml de $\text{HCl } 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ por 30 min (agitar no agitador horizontal 120 rpm), jogar fora o líquido;

b) Lavagem com água destilada (usar somente se a condutividade elétrica $< 2\text{mu}$ para soluções, se não usar água Mili-Q)

- lavar com bastante H_2O destilada e descartar o líquido (3 vezes);
- contato com 500 ml de H_2O destilada por 30min (agitar no agitador horiz. 120 rpm), jogar fora o líquido;
- contato com 500 ml de H_2O destilada por 30min (agitar no agitador horiz. 120 rpm), jogar fora o líquido;
- contato com 500 ml de H_2O destilada por 30 min (agitar no agitador horiz. 120 rpm), jogar fora o líquido;

c) Saturação com $\text{NaHCO}_3 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ (42 g $\text{NaHCO}_3 1^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ Mili-Q, deve ser preparado na hora ajustar pH a 8,5 com uso de NaOH ou HCl)

- contato com 4000 ml de $\text{NaHCO}_3 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ por 10 min , jogar fora o líquido;
- contato com 4000 ml de $\text{NaHCO}_3 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ por 30 min (agitar no agitador horizontal 100 rpm), jogar fora o líquido;
- contato com 4000 ml de $\text{NaHCO}_3 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ por 120 min (agitar no agitador horizontal 100 rpm), jogar fora o líquido;

d) Lavagem do excesso de $\text{NaHCO}_3 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ com água destilada

- lavar com bastante H_2O destilada e descartar o líquido (3 vezes);
- contato com 500 ml de H_2O destilada por 30 min (agitar no agitador horizontal 120 rpm), jogar fora o líquido;

2) EXTRAÇÃO DO FÓSFORO DO SOLO

- Passos "a" a "k" do fracionamento de fósforo do solo (Apêndice A).

3) RECUPERAÇÃO DA RTA

- submeter a RTA aos passos 1a e 1b do preparo da RTA;
- estocar a RTA em água destilada (Não deixar a RTA sem líquido)

Observações:

- a) quando a RTA estocada passou pelo processo de recuperação no dia anterior, no novo preparo da RTA, esses passos não precisam ser repetidos.

Apêndice C - Determinação de fósforo em extratos ácidos do solo
(MURPHY; RILEY, 1977)

SOLUÇÕES:

Solução A: dissolver 15,35g de $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ com 200 ml de H_2O destilada em Becker de 500 ml. Dissolver **0,3511 g** de $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ com 100 ml de H_2O Mili-Q em Becker de 200 ml. Colocar 300 ml de H_2O Mili-Q em becker de 1000 ml (em gelo) e adicionar lentamente **178 ml** de ácido sulfúrico concentrado. Após esfriar, transferir para balão volumétrico de 1000 ml, adicionar as soluções de molibdato de amônio e antimoniato de potássio e ajustar o volume com H_2O Mili-Q.

Solução B: dissolver 1,356g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (ácido ascórbico) com 100 ml de **solução A** em balão volumétrico. Esta solução deve ser preparada no momento do uso (dissolver por 5 min).

NaOH 10 mol l^{-1} : dissolver **400g** de NaOH em 600 ml de H_2O Mili-Q em Becker de 1000 ml. Após esfriar, transferir para balão volumétrico de 1000 ml e ajustar o volume com H_2O Mili-Q. Armazenar em frasco plástico.

p-nitrofenol 0,25%: pesar 0,25 g de p-nitrofenol e dissolver em 100 ml de H_2O Mili-Q em balão volumétrico (aquecer H_2O por 50 seg por microondas). Armazenar em geladeira em frasco escuro.

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE:

-) preparar os padrões
- a) pipetar uma alíquota do extrato (x) para copo de cafezinho;
- b) adicionar H_2O Mili-Q (y) para atingir volume de 3 ml;
- c) adicionar uma gota de p-nitrofenol 0,25%;
- d) neutralizar a solução com NaOH 10 mol l^{-1} ;
- e) adicionar 0,5 ml de **solução B**;
- f) ler a absorbância em 882 nm após 30 minutos.

Apêndice D - Determinação de fósforo inorgânico em extratos alcalinos do solo
(DICK; TABATABAI, 1977)

SOLUÇÕES:

Solução A: dissolver **17,60 g** de $C_6H_8O_6$ (ácido ascórbico) e 82,00 g de ácido tricloroacético com 800 ml de H_2O destilada em Becker de 1000 ml. Transferir para balão volumétrico de 1000 ml e ajustar o volume com H_2O Mili-Q. Esta solução deve ser preparada no momento do uso.

Solução B: dissolver 6,20g de $(NH_4)Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$ com 400 ml de H_2O Mili-Q em Becker de 500 ml. Transferir para balão volumétrico de 500 ml e ajustar o volume com H_2O Mili-Q. Armazenar na geladeira.

Solução C: dissolver 29,40g de citrato de sódio e 26,00 g de arsenito de sódio com 800 ml de H_2O destilada em Becker de 1000 ml. Adicionar 50 ml de ácido acético glacial (99%). Transferir para balão volumétrico de 1000 ml e ajustar o volume com H_2O destilada. Armazenar na geladeira.

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE:

- a) adicionar imediatamente uma alíquota de extrato alcalino;
- b) adicionar 5 ml de **solução A** em copo de cafezinho;
- c) adicionar imediatamente 1 ml de solução B; (Tirar da geladeira antes para levar a T° ambiente)
- d) adicionar imediatamente 2,5 ml de solução C; (Tirar da geladeira antes para levar a T° ambiente)
- e) completar o volume até 12,5 ml;
- f) ler a absorbância no fotolorímetro em 700 nm após 15 minutos.

Apêndice E - Digestão dos extratos alcalinos do solo (extraídos com NaOH e NaHCO₃) para análise do fósforo total

(USEPA, 1971)

SOLUÇÕES:

H₂SO₄ 1:1: Adicionar, vagarosamente, 500 ml de H₂SO₄ conc. em 500 ml de H₂O destilada. Esperar esfriar, transferir para balão volumétrico de 1000 ml e completar o volume com H₂O destilada.

Persulfato de amônio 7,5% (m/v): Dissolver 75 g de persulfato de amônia (Merck) em 800 ml de H₂O destilada. Transferir para balão volumétrico de 1000 ml e completar o volume com H₂O destilada.

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE:

- a) Pipetar uma alíquota do extrato alcalino para solo em tubo de digestão;
- b) adicionar 10 ml de persulfato de amônio 7,5%;
- c) adicionar 1 ml de H₂SO₄ 1:1;
- d) cobrir o tubo com papel alumínio;
- e) colocar os tubos em recipiente maior e cobri-lo com papel alumínio;
- f) autoclavar à 121 °C e 103 kPa por 2 horas;
- g) deixar esfriar e completar o volume à 20 ml.
- h) Determinar fósforo conforme apêndice C.

Apêndice F - Digestão do resíduo do solo para análise do fósforo total
(BROOKES; POWLSON, 1982)

SOLUÇÕES:

Solução MgCl_2 saturado: adicionar MgCl_2 em H_2O destilada até a saturação da solução.

H_2SO_4 concentrado.

H_2O_2 concentrado.

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE:

- a) pesar 0,10 g de solo em tubo de digestão;
- b) adicionar 1 ml de MgCl_2 saturado;
- c) adicionar 1 ml de H_2SO_4 concentrado;
- d) colocar funil de refluxo no tubo de digestão;
- e) aquecer por 1 hora no bloco digestor à 200 °C;
- f) deixar esfriar e adicionar 2 ml de H_2O_2 concentrado.;
- g) aquecer por 1 hora no bloco digestor à 100 °C;
- h) deixar esfriar e completar o volume à 50 ml.
- i) Determinar fósforo conforme apêndice C.

Apêndice G - Efeito de duas fontes fosfatadas (SSPC e SSP) e cinco doses (0, 110, 220, 330 e 440 kg P₂O₅ ha⁻¹) nas características químicas do solo em três camadas do perfil

Característica Química	Profundidade m	Fonte	Dose (kg P ₂ O ₅ ha ⁻¹)					Média	
			0	110	220	330	440		
Matéria Orgânica (g dm ⁻³)	0-0.05	SSPC	39.50	37.50	40.25	39.75	39.50	39.30	n.s
		SSP	38.75	39.75	36.00	35.50	39.00	37.80	n.s
	0.05-0.1	SSPC	35.00	33.00	38.75	35.75	36.00	35.70	n.s
		SSP	34.00	34.00	32.50	34.50	35.25	34.05	n.s
	0.1-0.2	SSPC	27.00	25.00	27.50	23.75	27.00	26.05	n.s
		SSP	29.75	26.25	24.25	26.00	28.50	26.95	n.s
	Média		34.00 n.s	32.58 n.s	33.20 n.s	32.54 n.s	34.20 n.s		
pH	0-0.05	SSPC	4.98	5.18	4.85	4.88	5.10	5.00	n.s
		SSP	5.03	5.10	5.03	4.98	5.05	5.04	n.s
	0.05-0.1	SSPC	4.78	4.73	4.60	4.63	4.90	4.73	n.s
		SSP	4.68	4.88	4.63	4.73	4.75	4.73	n.s
	0.1-0.2	SSPC	4.38	4.23	4.28	4.15	4.38	4.28	n.s
		SSP	4.30	4.30	4.18	4.15	4.25	4.24	n.s
	Média		4.68 n.s	4.73 n.s	4.59 n.s	4.58 n.s	4.73 n.s		
H+Al (mmol _c dm ⁻³)	0-0.05	SSPC	40.75	34.50	40.75	43.75	36.00	39.15	n.s
		SSP	36.00	32.25	37.75	42.25	39.75	37.60	n.s
	0.05-0.1	SSPC	52.50	46.25	57.75	57.25	46.00	51.95	n.s
		SSP	52.50	41.25	56.50	59.25	52.50	52.40	n.s
	0.1-0.2	SSPC	60.00	81.00	107.50	90.50	72.25	82.25	n.s
		SSP	88.25	69.50	95.00	97.75	100.00	90.10	n.s
	Média		55.00 n.s	50.79 n.s	65.87 n.s	65.12 n.s	57.75 n.s		
K (mmol _c dm ⁻³)	0-0.05	SSPC	5.80	5.30	5.98	5.35	5.70	5.63	n.s
		SSP	5.58	5.23	5.38	5.08	5.35	5.32	n.s
	0.05-0.1	SSPC	3.65	3.45	3.30	3.10	3.48	3.40	n.s
		SSP	3.10	3.38	3.00	2.73	3.08	3.06	n.s
	0.1-0.2	SSPC	2.40	2.28	2.50	2.10	2.23	2.30	n.s
		SSP	2.13	2.30	2.33	2.15	2.13	2.21	n.s
	Média		3.77 n.s	3.65 n.s	3.74 n.s	3.41 n.s	3.65 n.s		
Ca (mmol _c dm ⁻³)	0-0.05	SSPC	34.00	36.50	34.50	36.67	35.75	35.48	n.s
		SSP	30.75	34.00	29.25	35.00	35.25	32.85	n.s
	0.05-0.1	SSPC	32.75	33.50	30.00	28.50	33.50	31.65	n.s
		SSP	23.50	31.75	26.75	28.75	34.25	29.00	n.s
	0.1-0.2	SSPC	10.00	13.67	13.75	14.50	21.00	14.58	n.s
		SSP	10.00	14.00	11.75	12.33	13.00	12.22	n.s
	Média		23.50 n.s	27.23 n.s	24.33 n.s	25.95 n.s	28.79 n.s		

Característica Química	Profundidade m	Fonte	Dose (kg P ₂ O ₅ ha ⁻¹)					Média
			0	110	220	330	440	
Mg (mmol _c dm ⁻³)	0-0.05	SSPC	18.50	17.75	16.67	14.00	18.25	17.03 n.s
		SSP	17.50	15.50	16.00	16.50	17.25	16.55 n.s
	0.05-0.1	SSPC	16.25	15.25	12.75	12.50	15.25	14.40 n.s
		SSP	14.00	15.50	14.00	15.00	16.00	14.90 n.s
	0.1-0.2	SSPC	9.33	10.00	9.33	8.00	11.00	9.53 n.s
		SSP	10.00	9.50	8.67	8.75	9.75	9.33 n.s
	Média		14.26 n.s	13.91 n.s	12.90 n.s	12.45 n.s	14.58 n.s	
CTC (mmol _c dm ⁻³)	0-0.05	SSPC	97.20	98.23	100.27	100.53	104.45	100.14 n.s
		SSP	85.67	86.98	88.38	98.83	99.57	91.88 n.s
	0.05-0.1	SSPC	99.30	100.27	103.80	102.90	103.83	102.02 n.s
		SSP	93.10	94.63	100.25	105.73	109.73	100.69 n.s
	0.1-0.2	SSPC	110.90	111.03	132.25	114.60	112.63	116.28 n.s
		SSP	102.23	101.53	116.83	123.15	128.88	114.52 n.s
	Média		98.06 n.s	98.77 n.s	106.96 n.s	107.62 n.s	109.84 n.s	
V (%)	0-0.05	SSPC	56.00	58.67	60.00	55.67	59.18	57.90 n.s
		SSP	57.00	62.00	59.67	59.33	61.00	59.80 n.s
	0.05-0.1	SSPC	45.33	51.00	47.33	47.00	57.67	49.67 n.s
		SSP	43.75	55.00	46.67	47.67	50.25	48.67 n.s
	0.1-0.2	SSPC	24.00	27.50	20.67	24.00	33.00	25.83 n.s
		SSP	18.67	27.33	21.33	22.67	27.67	23.53 n.s
	Média		40.79 n.s	46.91 n.s	42.61 n.s	42.72 n.s	48.12 n.s	