



UFSM

Tese de Doutorado

**DISPONIBILIDADE DE FORMAS DE
FÓSFORO DO SOLO ÀS PLANTAS**

Luciano Colpo Gatiboni

PPGA

Santa Maria, RS, Brasil

2003

**DISPONIBILIDADE DE FORMAS DE
FÓSFORO DO SOLO ÀS PLANTAS**

por

Luciano Colpo Gatiboni

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Agronomia, Área de
Concentração em Biodinâmica dos Solos, da
Universidade Federal de Santa Maria (UFSM,
RS), como requisito parcial para obtenção do
grau de
Doutor em Agronomia.

PPGA

Santa Maria, RS, Brasil

2003

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Agronomia**

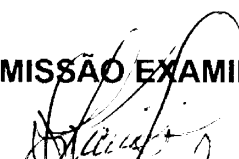
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**DISPONIBILIDADE DE FORMAS DE
FÓSFORO DO SOLO ÀS PLANTAS**

elaborada por
Luciano Colpo Gatiboni

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Agronomia


COMISSÃO EXAMINADORA:



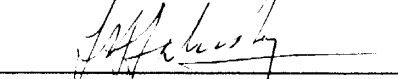
João Kaminski
(Dr., Prof. UFSM, Presidente/Orientador)



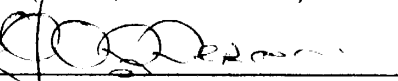
Danilo Rheinheimer dos Santos
(Dr., Prof. UFSM, Co-orientador)



Ibanor Aghinoni
(PhD., Prof. UFRGS, Co-orientador)



Ignácio HERNAN SALCEDO
(PhD., Prof. UFPE)



Paulo Roberto Ernani
(PhD., Prof. UDESC)

Santa Maria, 27 de fevereiro de 2003.

**Não há ocupação mais boba e mais
desesperançada do que a
crítica do utopismo em nome
das razões práticas e
senso da realidade.
(Jerzi Szacki)**

**DEDICO à minha Tuca,
por tudo.**

**OFEREÇO aos meus pais,
pela educação e apoio.**

AGRADECIMENTOS

Ao professor João Kaminski, pela orientação, amizade, clareza nos momentos de confusão e, sobretudo, pelo exemplo de dedicação ao ensino superior do Brasil.

Ao professor Danilo Rheinheimer dos Santos, pela amizade, orientação, generosidade em compartilhar conhecimentos e pelo ensinamento de que o censo crítico só pode ser construído a partir do conhecimento.

Ao professor Marcos Rubens Fries (*in memoriam*), pelos ensinamentos, exemplo de pesquisador e pela capacidade administrativa junto à chefia do Departamento de Solos, cujo apoio foi fundamental para a realização deste trabalho.

Ao professor Ibanor Anghinoni, pela co-orientação, discussões sobre o tema e imprescindível ajuda na correção dos manuscritos.

Ao professor Ignácio Hérnan Salcedo, pela amizade, ensinamentos e pela possibilidade de qualificação deste trabalho junto à UFPE. Também pela receptividade em sua cidade e em seu ambiente de trabalho.

Aos bolsistas do Setor de Química e Fertilidade do Solo, em especial a Adair Saggin, Gustavo Brunetto, João Paulo Cassol Flores e Delson Horn pelo companheirismo e ajuda na execução do experimento.

À colega Elaine Conte, pela ajuda com as análises laboratoriais.

Aos colegas de curso, em especial a Vanderlei Rodrigues da Silva, Claudir Basso e João Alfredo Braidá, pelas discussões, estudos e compartilhamento de aflições durante o curso.

Aos professores do Departamento de Solos da UFSM, pelo convívio e ensinamentos.

Aos Funcionários do Departamento de Solos e do PPGA, especialmente a Luiz Francisco Finamor e Tarcísio Uberti, pela ajuda e exemplo de competência.

Aos estudantes do setor de Radioagronomia da UFPE Eduardo, Regina, Fábio, Antônio, Romualdo e Rômulo e aos funcionários Claudenice, Clarindo, Pedrinho e Gilberto, pela amizade e receptividade em Recife.

Ao professor Alex Flores (UFSM) e à funcionária Maria Angélica, pelas análises de RNM.

Aos colegas da FUNDACEP, pela cedência de seus experimentos para coleta dos solos utilizados neste trabalho.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À UFSM e ao Departamento de Solos, pela estrutura.

À Dona Irene e Neca, pelo apoio.

Aos meus pais, Higino e Marlena, e irmãos, Higino Roberto, Gilda e Ricardo, pelo apoio e incentivo.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 CAPÍTULO I: LABILIDADE DE FORMAS DE FÓSFORO DO SOLO ESTIMADA POR CULTIVOS SUCESSIVOS COM PLANTAS	4
2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.1 Formas de Fósforo no Solo	4
2.1.2 Estimativa das Formas de Fósforo no Solo	11
2.1.3 Dinâmica do Fósforo com o Manejo do Solo	14
2.2 OBJETO DE ESTUDO E HIPÓTESES	23
2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
2.4 MATERIAL E MÉTODOS	26
2.4.1 Solo Utilizado	26
2.4.2 Descrição do Experimento	27
2.4.3 Análises Químicas	31
2.4.4 Análises Estatísticas	34
2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
2.5.1 Produção de Matéria Seca e Absorção de Fósforo Pelas Plantas	35
2.5.2 Dinâmica das Formas de Fósforo no Solo com os Cultivos	41
2.5.2.1 Fósforo disponível	41
2.5.2.2 Comportamento das formas de fósforo do fracionamento de Hedley com os cultivos	48
2.5.2.3 Contribuição das formas de fósforo na disponibilidade às plantas	60
2.5.2.4 Outras análises relacionadas à disponibilidade de fósforo no solo	69
2.6 CONCLUSÕES	78
3 CAPÍTULO II: MODIFICAÇÕES DE FORMAS DE FÓSFORO DO SOLO PELOS CULTIVOS ACESSADAS POR RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA (³¹P-RNM)	79
3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	79
3.2 OBJETO DE ESTUDO E HIPÓTESES	84
3.3 OBJETIVO ESPECÍFICO	85
3.4 MATERIAL E MÉTODOS	86
3.4.1 Solo Utilizado	86
3.4.2 Análises Químicas	86
3.4.3 Análises Estatísticas	87
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
3.5.1 Análise Geral dos Espectros de ³¹ P-RNM	89
3.5.2 Alterações nas Formas de Fósforo pela Adição de Fertilizantes	95
3.5.3 Alterações das Formas de Fósforo com os cultivos sucessivos	98
3.6 CONCLUSÕES	105
4 CAPÍTULO III: QUANTIFICAÇÃO DO FÓSFORO DISPONÍVEL E FORMAS EXTRAÍDAS POR EXTRAÇÕES SUCESSIVAS COM MÉTODOS DE ROTINA	106
4.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	106
4.2 OBJETO DE ESTUDO E HIPÓTESES	114

4.3 OBJETIVOS	115
4.4 MATERIAL E MÉTODOS	116
4.4.1 Solo utilizado	116
4.4.2 Análises Químicas	116
4.4.3 Análises Estatísticas	117
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	118
4.5.1 Fósforo Dessorvido por Extrações Sucessivas	118
4.5.2 Formas de Fósforo Acessadas pelos Extratores	125
4.5.3 Balanço das Formas Dessorvidas pelos Extratores	134
4.6 CONCLUSÕES	142
5 CAPÍTULO IV: USO DA TÉCNICA DA DILUIÇÃO ISOTÓPICA COM ³²P PARA DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO DISPONÍVEL	143
5.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	143
5.2 OBJETO DE ESTUDO E HIPÓTESES	149
5.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	150
5.4 MATERIAL E MÉTODOS	151
5.4.1 Descrição dos Experimentos	151
5.4.1.1 Experimento 1 - Utilização da diluição isotópica em solos do Rio Grande do Sul	151
5.4.1.2 Experimento 2 – Eficácia da diluição isotópica no diagnóstico da disponibilidade de fósforo em solos cultivados sob SPD e SCC	153
5.4.1.3 Experimento 3 – Correlações entre o fósforo isotopicamente trocável e o fósforo absorvido pelas plantas em solo submetido a cultivos sucessivos	154
5.4.2 Análises Químicas	154
5.4.3 Análises Estatísticas	155
5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	156
5.5.1 Utilização da diluição isotópica em solos do Rio Grande do Sul	156
5.5.2 Eficácia da diluição isotópica no diagnóstico da disponibilidade de fósforo em solos cultivados sob SPD e SCC	163
5.5.3 Correlações entre o fósforo isotopicamente trocável e o fósforo absorvido pelas plantas em solo submetido a cultivos sucessivos	166
5.6 CONCLUSÕES	172
6 CONCLUSÕES GERAIS	173
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	174
8 ANEXOS	193
9 APÊNDICES	213

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

1.	Atributos físicos e químicos do solo na camada 0-10 cm do Latossolo Vermelho Distroférrico típico cultivado sob sistema plantio direto	27
2.	Manejo do solo e culturas durante os quinze cultivos realizados em casa de vegetação	30
3.	Produção de matéria seca, em g vaso ⁻¹ , da parte aérea, raízes e produção total das plantas submetidas a doses de fósforo, nos quinze cultivos sucessivos realizados em casa de vegetação	37
4.	Teores de fósforo acumulado no tecido vegetal, em mg vaso ⁻¹ , da parte aérea, raízes e absorção total das plantas submetidas a doses de fósforo, nos quinze cultivos sucessivos realizados em casa de vegetação	38
5.	Produção total de matéria seca e absorção de fósforo nos quinze cultivos realizados em casa de vegetação	40
6.	Teores de fósforo no solo, em mg kg ⁻¹ , extraídos pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e resina trocadora de ânions (RTA), no solo inicial e em amostras coletadas após cada um dos quinze cultivos realizados em casa de vegetação	42
7.	Teores de fósforo absorvido pelas plantas nos quinze cultivos e diferença entre os teores de fósforo no solo original e aquele após quinze cultivos. Números entre parênteses são os percentuais de diminuição de P disponível em relação aos originais	45
8.	Coefficientes de correlação linear simples entre os teores de fósforo absorvido pelas plantas e os teores disponíveis no solo estimados pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA, nos quinze cultivos realizados em casa de vegetação	47
9.	Teores de fósforo inorgânico, em mg kg ⁻¹ , na fração RTA do fracionamento no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação	49
10.	Teores de fósforo inorgânico e orgânico, em mg kg ⁻¹ , na fração NaHCO ₃ do fracionamento no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação	51
11.	Teores de fósforo inorgânico e orgânico, em mg kg ⁻¹ , na fração NaOH 0,1 mol l ⁻¹ do fracionamento no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação	52
12.	Teores de fósforo inorgânico na fração HCl, em mg kg ⁻¹ , do fracionamento no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação	54
13.	Teores de fósforo inorgânico e orgânico, em mg kg ⁻¹ , na fração NaOH 0,5 mol l ⁻¹ do fracionamento no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação	55
14.	Teores de fósforo residual, em mg kg ⁻¹ , estimados por digestão ácida do resíduo de solo após o fracionamento, no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação	57

15.	Teores de fósforo geoquímico, biológico e somatório de todas frações de fósforo do fracionamento no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação	58
16.	Fósforo absorvido pelas plantas nos quinze cultivos sucessivos em casa de vegetação e depleção de fósforo detectada pelo fracionamento químico após os cultivos	59
17.	Teores de fósforo inorgânico e orgânico, em mg kg^{-1} , extraídos com NaOH $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ de amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação	70
18.	Coeficientes de correlação linear simples entre os teores de fósforo absorvido pelas plantas nos cultivos em casa de vegetação e os teores no solo estimados por NaOH $0,1 \text{ mol l}^{-1}$	73
19.	Teores de fósforo total e fósforo orgânico total, em mg kg^{-1} no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação	74
20.	Teores de carbono orgânico total no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação	75
21.	Relação entre carbono orgânico total e fósforo orgânico total no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação	76
 CAPÍTULO II		
22.	Relação entre os percentuais de fósforo inorgânico total e fósforo orgânico total estimados por métodos químicos e por ^{31}P -RNM	90
23.	Distribuição percentual e teores de fósforo dos compostos determinados por ^{31}P -RNM em amostras de solo com diferentes históricos de adubação, antes dos cultivos sucessivos	96
24.	Distribuição percentual e concentração dos compostos de fósforo determinados por ^{31}P -RNM, relação Po monoéster/diéster e relações entre carbono orgânico de formas de fósforo orgânico do solo em amostras sem adição prévia de fertilizantes fosfatadas submetidas a quinze cultivos sucessivos	99
25.	Distribuição percentual e concentração dos compostos de fósforo determinados por ^{31}P -RNM, relação Po monoéster/diéster e relações entre carbono orgânico de formas de fósforo orgânico do solo em amostras com adição prévia de $360 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ submetidas a quinze cultivos sucessivos .	102
26.	Distribuição percentual e concentração dos compostos de fósforo determinados por ^{31}P -RNM, relação Po monoéster/diéster e relações entre carbono orgânico de formas de fósforo orgânico do solo em amostras com adição prévia de $720 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ submetidas a quinze cultivos sucessivos .	103
 CAPÍTULO III		
27.	Parâmetros obtidos pela análise do fósforo isotopicamente trocável nas amostras de solo que receberam 0 e $720 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$, antes e após seis extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 ou RTA	121
28.	Teor de fósforo dessorvido na primeira extração (α), dessorção máxima de fósforo (β) e taxa de dessorção constante (κ) de um solo com doses de fósforo submetido a treze extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 ou RTA	122

29.	Coeficientes de correlação entre as quantidades de fósforo absorvidas pelas plantas e as extraídas por três ou treze extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA	123
30.	Teores de fósforo, em mg kg^{-1} , na fração extraída com RTA em solo submetido a extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA	126
31.	Teores de fósforo, em mg kg^{-1} , na fração extraída com NaHCO_3 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ em solo submetido a extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA	127
32.	Teores de fósforo, em mg kg^{-1} , na fração extraída com NaOH $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ em solo submetido a extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA	129
33.	Teores de fósforo, em mg kg^{-1} , na fração extraída com HCl 1 mol l^{-1} em solo submetido a extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA	130
34.	Teores de fósforo, em mg kg^{-1} , na fração extraída com NaOH $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ em solo submetido a extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA	131
35.	Teores de fósforo na fração residual, em mg kg^{-1} , extraída pela digestão do solo com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{MgCl}_2$ saturado em solo submetido a extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA	132
36.	Teores de fósforo geoquímico, fósforo biológico e somatório, em mg kg^{-1} , em solo submetido a extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA	133
37.	Depleção de fósforo provocada extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA e mudanças provocadas nos teores totais extraídos pelo fracionamento de Hedley	135
38.	Coeficientes de correlação entre as quantidades de fósforo absorvidas pelas plantas de cada forma do fracionamento e a quantidade de fósforo extraída de cada forma pelas extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA	141
 CAPÍTULO IV		
39.	Classificação e características granulométricas dos solos utilizados	152
40.	Características químicas dos solos utilizados	152
41.	Fósforo disponível por Mehlich 1, Mehlich 3, RTA e $E_{1\text{min}}$, fósforo na solução, valor n e R1/R0 em solos com e sem incubação com doses de fósforo	160
42.	Coeficientes de correlação simples entre os teores de fósforo disponível pelos métodos $E_{1\text{min}}$, Mehlich 1, Mehlich 3, RTA e fósforo na solução nos onze solos do Rio Grande do Sul sem e com incubação com doses de fósforo	163
43.	Fósforo disponível por Mehlich 1, RTA e $E_{1\text{min}}$, $^{31}\text{P}_{\text{ss}}$, valor n e R1/R0 em solo Latossolo Vermelho Distroférico típico (LR) e Argissolo Vermelho Distrófico típico (PE) cultivados sob SPD e SCC	165
44.	Fósforo disponível por Mehlich 1, Mehlich 3, RTA e $E_{1\text{min}}$, $^{31}\text{P}_{\text{ss}}$, valor n e R1/R0 no solo antes e após três e seis cultivos sucessivos com plantas em casa de vegetação	168
45.	Coeficientes de correlação simples entre os teores de fósforo absorvidos pelas plantas e o disponível pelos métodos	170

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I	
1.	O ciclo do fósforo no solo: Seus componentes e correspondência com as frações estimadas pelo fracionamento de Hedley et al. (1982). Adaptado de Stewart & Sharpley (1987) 13
2.	Esquema da técnica do fracionamento de fósforo proposto por Hedley et al. (1982) com as modificações de Condon et al. (1985) 34
3.	Modificações das formas de fósforo nos tratamentos 0 (a) e 180 kg ha ⁻¹ P ₂ O ₅ (b) após quinze cultivos sucessivos em casa de vegetação. Os valores são expressos em mg kg ⁻¹ e os entre parênteses são os percentuais em relação aos teores originais 61
4.	Modificações das formas de fósforo nos tratamentos 360 (a) e 540 kg ha ⁻¹ P ₂ O ₅ (b) após quinze cultivos sucessivos em casa de vegetação. Os valores são expressos em mg kg ⁻¹ e os entre parênteses são os percentuais em relação aos teores originais 62
5.	Modificações das formas de fósforo no tratamento 720 kg ha ⁻¹ P ₂ O ₅ após quinze cultivos sucessivos em casa de vegetação. Os valores são expressos em mg kg ⁻¹ e os entre parênteses são os percentuais em relação aos teores originais 63
6.	Relação entre os teores de fósforo obtidos pela extração simples com NaOH 0,1 mol l ⁻¹ e os obtidos na fração NaOH 0,1 mol l ⁻¹ do fracionamento (a) e relação entre os teores de fósforo obtidos pela extração simples com NaOH 0,1 mol l ⁻¹ e o somatório dos teores obtidos nas frações RTA, NaHCO ₃ e NaOH 0,1 mol l ⁻¹ do fracionamento (b) 71
7.	Atividade de fosfatases ácidas em um Latossolo Vermelho Distroférico típico com aplicação de doses de fósforo e submetido a cultivos sucessivos com plantas 77
CAPÍTULO II	
8.	Esquema da técnica para análise de Ressonância magnética nuclear de fósforo (Rheinheimer et al., 2002) 88
9.	Espectros de ³¹ P-RNM de amostras de solo sem adição prévia de fósforo, antes (a) e após seis (b), nove (c) e quinze (d) cultivos sucessivos com plantas 91
10.	Espectros de ³¹ P-RNM de amostras de solo com adição prévia de 360 kg P ₂ O ₅ ha ⁻¹ , antes (a) e após seis (b), nove (c) e quinze (d) cultivos sucessivos com plantas 92
11.	Espectros de ³¹ P-RNM de amostras de solo com adição prévia de 720 kg P ₂ O ₅ ha ⁻¹ , antes (a) e após seis (b), nove (c) e quinze (d) cultivos sucessivos com plantas 93
CAPÍTULO III	
12.	Dessorção de fósforo por extrações sucessivas com Mehlich 1 (a), Mehlich 3 (b) e RTA (c) 119
13.	Numero de extrações sucessivas necessárias com Mehlich 1 (a) e Mehlich 3 (b) para que seja dessorvido 95% da dessorção máxima obtida por extrações sucessivas com RTA 124
14.	Modificações das formas de fósforo nos tratamentos 0 (a) e 720 kg ha ⁻¹ P ₂ O ₅ (b) após treze extrações sucessivas com Mehlich 1 136
15.	Modificações das formas de fósforo nos tratamentos 0 (a) e 720 kg ha ⁻¹ P ₂ O ₅ (b) após treze extrações sucessivas com Mehlich 3 138

16.	Modificações das formas de fósforo nos tratamentos 0 (a) e 720 kg ha ⁻¹ P ₂ O ₅ (b) após treze extrações sucessivas com RTA	140
CAPÍTULO IV		
17.	Decréscimo da radioatividade na solução do solo em função do tempo da adição de ³² P, em solos do RS sem e com incubação por 3 ou 30 dias com doses de fósforo	157
18.	Decréscimo da radioatividade na solução do solo em função do tempo da adição de ³² P, em solos do RS sem e com incubação por 3 ou 30 dias com doses de fósforo	158
19.	Capacidade máxima de adsorção de fósforo e fósforo trocável por RTA e E _{1min} em função do R1/R0 em solos de onze unidades de mapeamento do Rio Grande do Sul sem incubação com doses de fósforo	162
20.	Decréscimo da radioatividade na solução do solo em função do tempo da adição de ³² P, em um Latossolo Vermelho Distroférico típico (LR) e num Argissolo Vermelho Distroférico típico (PE), cultivados sob SPD e SCC	164
21.	Decréscimo da radioatividade na solução do solo em função do tempo da adição de ³² P, em um Latossolo Vermelho Distroférico típico antes e após três e seis cultivos sucessivos com plantas	167
22.	Relação entre os valores de R1/R0 e os teores de fósforo na solução do solo, nos três experimentos realizados	171

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-graduação em Agronomia
Universidade Federal de Santa Maria

DISPONIBILIDADE DE FORMAS DE FÓSFORO DO SOLO ÀS PLANTAS

Autor: Luciano Colpo Gatiboni
Orientador: João Kaminski
Co-orientadores: Danilo Rheinheimer dos Santos
Santa Maria, 27 de fevereiro de 2003

A disponibilidade do fósforo às plantas depende de um processo dinâmico e envolve as suas diferentes formas no solo. Elas diferem quanto ao tipo de adsorbato e a energia de ligação entre eles, o que define sua capacidade de desorção e reposição do montante absorvido pelas plantas. Por isso, a estimativa deste montante por meio de extratores químicos, pode não representar a real capacidade do solo em sustentar a absorção pelas plantas. O presente trabalho teve como objetivo estudar a contribuição das diferentes formas de fósforo do solo na disponibilidade às plantas; avaliar o modo de ação dos extratores e sua capacidade de previsão da disponibilidade de fósforo.

Foram conduzidos quatro estudos: Estudos 1 e 2 para estimativa da contribuição das formas de fósforo para a disponibilidade às plantas e estudos 3 e 4 para avaliação de extratores químicos como preditores da disponibilidade. O primeiro constou de quinze cultivos sucessivos com plantas em casa de vegetação e fracionamento do fósforo do solo após cada três cultivos, utilizando um Latossolo Vermelho Distroférico típico que havia recebido adubação fosfatada de 0, 180, 360, 540 e 720 kg ha⁻¹ de P₂O₅ ao longo de seis anos de cultivo a campo. No estudo 2 foram realizadas análises de ³¹P-RNM em amostras de solo coletadas durante a execução do Estudo 1 para identificar e avaliar o comportamento das formas orgânicas de fósforo com os cultivos. No Estudo 3 foi avaliado o modo de ação dos extratores Mehlich 1, Mehlich 3 e resina trocadora de ânions (RTA) através da realização de extrações sucessivas com estes e posterior fracionamento do solo, sendo avaliado também sua capacidade de predição do fósforo biodisponível. No Estudo 4 foi avaliada a capacidade de predição da disponibilidade pelo método da diluição isotópica com ³²P, utilizando amostras de solo do Estudo 1 e amostras de outros solos sob pastagem natural ou de experimentos sob diferentes sistemas de manejo do solo.

Os resultados obtidos mostram que o suprimento de fósforo para as plantas é sustentado por formas inorgânicas lábeis e, a medida que elas diminuem, outras formas inorgânicas de menor labilidade passam a suprir a demanda, inclusive o fósforo residual. As formas orgânicas somente são relevantes quando a disponibilidade das inorgânicas é muito baixa. Os extratores Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA têm capacidade similar na predição da disponibilidade de fósforo às plantas, embora tenham modos de ação diferentes. A técnica da diluição isotópica não apresentou melhorias na previsibilidade da disponibilidade de fósforo às plantas em relação aos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

ABSTRACT

Doctorate Thesis
Graduate Program in Agronomy
Federal University of Santa Maria

AVAILABILITY OF SOIL PHOSPHORUS FORMS TO PLANTS

Author: Luciano Colpo Gatiboni
Adviser: João Kaminski
Co-Advisers: Danilo Rheinheimer dos Santos
Santa Maria, February 27, 2003

The soil phosphorus availability depends on a dynamic process and it involves its different forms in the soil. The bond energy of phosphorus and its ligands drives the desorption phenomenon and lability of the different forms. Therefore, the extractants used to estimate phosphorus availability may not represent all labile forms in soil. Four studies were carried out to evaluate the lability of soil phosphorus forms, the mechanism of action of some soil phosphorus extractants and the capacity of these in predict the availability to plants. Studies 1 and 2 were carried out to estimate the lability of soil phosphorus forms to plants and studies 3 and 4 to evaluate chemical extractors.

The Study 1 consisted of fifteen successive cropping in greenhouse and fractionation of soil phosphorus after each three croppings. Soil samples of a Rhodic Hapludox that had received 0, 180, 360, 540 and 720 kg ha⁻¹ of P₂O₅ along six years of cultivation prior this study were used. In the Study 2, analyses of ³¹P-NMR were done in some soil samples collected from Study 1 to evaluate the behavior of the organic phosphorus forms after cropping. In the Study 3, the mechanism of action of the extractants Mehlich 1, Mehlich 3 and Anion Exchange Resin (AER) was evaluated using successive extractions and then fractionation of soil phosphorus. In the Study 4 the evaluation of phosphorus availability was done by isotopic dilution with ³²P, using some soil samples from the Study 1, and samples from different soils types under natural pasture or from experiments under different management systems.

The results showed that the phosphorus supply to plants is sustained by available inorganic forms and when these decrease, other inorganic forms with smaller lability drives the supply, including recalcitrant forms. The organic forms were important only when inorganic forms remain very low. The extractors Mehlich 1, Mehlich 3 and AER had similar capacity to predict availability, although they had different mechanism of action. The isotopic dilution was not better than Mehlich 1, Mehlich 3 and AER to estimate phosphorus availability in soil.

1 INTRODUÇÃO

O fósforo é um dos dezessete elementos essenciais para a sobrevivência das plantas, estando presente em componentes estruturais das células, como nos ácidos nucleicos e fosfolipídios das biomembranas, e também em componentes metabólicos móveis armazenadores de energia, como o ATP. O abastecimento de fósforo às plantas se dá essencialmente via sistema radicular, estando sua absorção então na dependência da capacidade de fornecimento do substrato.

Apesar do fósforo ser o décimo segundo elemento químico mais abundante na crosta terrestre (Schulze, 1989), é o segundo elemento que mais limita a produtividade nos solos tropicais. Esse comportamento é consequência de sua habilidade em formar compostos de alta energia de ligação com os colóides, conferindo-lhe alta estabilidade na fase sólida. Assim, mesmo que os teores totais do elemento no solo sejam altos em relação aos necessários para as plantas, apenas uma pequena fração deste tem baixa energia de ligação que possibilita sua dessorção e disponibilidade às plantas. A fração de fósforo ligada aos colóides com baixa energia é chamada fator quantidade (Q) e está em equilíbrio com o fósforo na solução do solo, fator intensidade (I), de onde as plantas o absorvem. Quando a capacidade de Q em repor o I é insuficiente para sustentar a absorção pelas plantas, a estratégia mais comum para reverter este quadro é a adição de fertilizantes fosfatados.

O fósforo se redistribui no ambiente pela ação antrópica, sendo retirado das jazidas, onde está concentrado, e depositado, via fertilizante, nos ambientes agrícolas. Quando bem manejados, os solos agrícolas tornam-se o novo nicho de estabilidade do elemento, sendo as saídas decorrentes

principalmente da exportação dos produtos. No entanto, quando mal manejados, o elemento é transferido para os ambientes aquáticos, de onde a diluição impede sua recuperação, além de causar danos ambientais severos. Como as reservas mundiais de fósforo são finitas, a utilização do nutriente deve obedecer a uma filosofia de maximização da sua eficiência, com adições mínimas e redução das perdas. Para isto, o monitoramento do "status" do fósforo no solo é fundamental para o manejo adequado da adubação fosfatada.

A quantificação da disponibilidade às plantas é, geralmente, realizada através da utilização de soluções extratoras. Elas estimam a quantidade do elemento adsorvido com fraca energia aos colóides do solo e que, potencialmente, podem repor rapidamente a solução do solo quando da absorção pelas plantas.

A recomendação de adubação fosfatada preconizada pela CFS-RS/SC (1994) nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina utiliza o teor extraído pelo método Mehlich 1 para estimar a disponibilidade para as plantas. Esta estimativa pode não refletir a dinâmica de formas menos lábeis do nutriente, que não são extraídas pelo método mas também podem contribuir para o suprimento às plantas a médio e longo prazo. Por essa razão, nem sempre são encontradas boas correlações entre o teor de fósforo extraído do solo e a produtividade das plantas.

Com a adoção do sistema de plantio direto em larga escala no sul do Brasil, a preocupação com a efetividade do Mehlich 1 como preditor do fósforo disponível tem aumentado, pois o não revolvimento e a diminuição da erosão do solo permitem o acúmulo do fósforo na camada superficial, onde os sítios de adsorção mais ávidos vão sendo gradativamente preenchidos e novas adubações fosfatadas aumentam as formas mais lábeis. Além disso, a manutenção do solo constantemente coberto com plantas e/ou seus resíduos, cujas taxas de decomposição são mais lentas e constantes, favorecem a atividade microbiana, dando maior relevância ao fósforo orgânico do solo.

Este panorama cria uma nova dinâmica da disponibilidade de fósforo, que é importante para seu fornecimento para as culturas presentes e as subseqüentes. Assim, torna-se necessário aprofundar o conhecimento sobre a

dinâmica das formas de fósforo do solo e avaliar o modo de ação dos extratores químicos e suas relações com a disponibilidade de fósforo para as plantas.

O objetivo geral deste trabalho é estudar a labilidade de formas de fósforo às plantas e a previsibilidade da biodisponibilidade de fósforo por extratores químicos.

2 CAPÍTULO I

LABILIDADE DE FORMAS DE FÓSFORO DO SOLO ESTIMADA POR CULTIVOS SUCESSIVOS COM PLANTAS

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 Formas de Fósforo no Solo

Os minerais fosfatados primários são a fonte de fósforo nos sistemas naturais. Como é seu constituinte estrutural, para ser utilizado pelos organismos vivos, deve haver rompimento da estrutura cristalina para ser liberado. O rompimento desses minerais primários ocorre mediante intemperização, que depende dos fatores e processos de formação do solo durante a pedogênese. O fósforo é então liberado para a solução do solo e readsorvido aos colóides, mas parte dele é absorvido pelos organismos e pelas plantas. Neste estágio de formação do solo, ocorre a maior biodisponibilidade de fósforo, já que os colóides inorgânicos são pouco intemperizados e a quantidade de sítios adsorventes é pequena; por isso, ele é retido com baixa energia, facilitando seu retorno à solução do solo. Concomitantemente à utilização de fósforo pelos organismos vivos, seus resíduos são depositados no solo e uma nova forma de fósforo é acumulada, o fósforo orgânico. Com o avanço do intemperismo, os minerais fosfatados vão sendo degradados e sua contribuição no fornecimento de fósforo ao sistema é reduzida. Adicionalmente, os minerais do solo também sofrem intemperismo, diminuindo sua cristalinidade e aumentando os sítios de adsorção aniônica. Com isso, a fase sólida mineral do solo muda seu caráter frente à disponibilidade de fósforo, passando de fonte a dreno da solução, devido à formação de complexos de alta energia de difícil reversibilidade, o que diminui a biodisponibilidade do

nutriente. Em solos desenvolvidos, a mineralização do fósforo orgânico passa a ser a fonte principal de tamponamento do fósforo, já que os colóides inorgânicos atuam principalmente como dreno e competem com as plantas pelo fósforo (Willians & Walker, 1969a; Willians & Walker, 1969b; Smeck, 1973; Walker & Syers, 1976; Smeck, 1985, Sharpley et al., 1987). Assim, o destino do fósforo dos minerais primários é o próprio solo, pois estabiliza-se em compostos inorgânicos e orgânicos de alta energia de ligação, ficando a sua bioutilização depende da interceptação antes da passagem para formas mais estáveis e da mineralização do fósforo orgânico. Sanches & Logan (1992) estimam que 25% dos solos tropicais e subtropicais, caracterizados pelo alto grau de intemperismo, apresentam deficiência acentuada de fósforo.

O aumento dos teores de fósforo orgânico (Po) com o avanço do intemperismo dos solos tem sido demonstrado por vários autores. Cross & Schlesinger (1995) relatam a existência de valores de 5% do fósforo total em formas orgânicas em Entisolos e 35% em Oxisolos. Duffera & Robarge (1996) encontraram correlação positiva entre o conteúdo de fósforo orgânico e teores de ferro extraído por ditionito (Fe_d), mostrando que com o avanço do intemperismo os teores de Po aumentam. Esse comportamento tem sido observado em solos tropicais de El Salvador (Dahnke et al., 1964), Venezuela (Westin & Brito, 1969) e Brasil (Neptune et al., 1975). Guerra et al. (1996) relataram que, em solos do Brasil Central, o fósforo orgânico total (Pot) representou valores de 13 a 47% do fósforo total (Pt), sendo crescente com o grau de intemperismo dos solos. Observaram também que em solos menos desenvolvidos houve correlação positiva entre os compartimentos Pt e Po lábil e Pot e Po lábil, mas isso não ocorreu nos solos mais intemperizados, possivelmente porque o Po lábil é utilizado por organismos e plantas devido à carência de Pi lábil no solo. No Rio Grande do Sul, Machado et al. (1993) não encontraram diferenças nos percentuais de Po em solos da Região Sul (pouco intemperizados) e do Planalto Riograndense (mais intemperizados), porém o percentual de fósforo inorgânico ativo baixou de 31% para 12% do Pt, respectivamente, indicando que a disponibilidade de fósforo inorgânico diminui em solos intemperizados. A participação das frações inorgânicas (fósforo

geoquímico) e orgânicas (fósforo biológico) na manutenção da disponibilidade de fósforo para as plantas foi demonstrada por Tiessen et al. (1984) em solos com graus de desenvolvimento distintos. Estes autores observaram que em solos pouco desenvolvidos 86% do fósforo extraído por resinas de troca de ânions (RTA) foi proveniente das frações inorgânicas, enquanto em solos mais intemperizados 80% foi proveniente das frações orgânicas. Guerra et al. (1996) também observaram que o Po lábil (extraído por NaHCO_3 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$) correspondeu a mais de 60% da fração lábil em solos intemperizados do Brasil Central.

Como visto, o fósforo do solo é dividido em dois grandes grupos, fósforo inorgânico e fósforo orgânico, dependendo da natureza do composto a que está ligado. Dentro destes dois grupos, as formas de fósforo são de difícil identificação devido à infinidade de reações que o elemento pode sofrer e seus compostos resultantes.

O grupo do fósforo inorgânico pode ser separado em duas partes, o fósforo dos minerais primários ou estrutural e o fósforo adsorvido, além do fósforo da solução do solo, encontrado em pequenas quantidades. A identificação direta dos minerais primários fosfatados por difratometria de raios X é difícil porque perfazem apenas uma pequena parte dos minerais do solo, variando de 0,02 a 0,5% (Lindsay et al., 1989). Já o fósforo inorgânico adsorvido pode ocorrer em todos os minerais presentes no solo por causa de sua facilidade em formar complexos de alta energia de ligação. Assim, o fósforo inorgânico do solo pode ser encontrado ligado ao ferro, alumínio e cálcio, adsorvido a argilas silicatadas do tipo 1:1, adsorvido à matéria orgânica do solo através de pontes de cátions (compostos ternários) e, principalmente, adsorvido a oxihidróxidos de ferro e alumínio (Parfitt, 1978), resultando em baixos teores na solução do solo.

As formas precipitadas de fósforo, entre as quais strengtita ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), variscita ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), fosfato dicálcico dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e fosfato octacálcico ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) mantém os íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} na solução do solo na faixa de pH entre 5,0 e 7,0. Em pH baixo (menor que 5,0), há maior

ocorrência do fósforo nos minerais que contém ferro e alumínio, enquanto em pH maiores, isso acontece preferencialmente nos com cálcio, sendo que a variação do pH pode promover a dissolução e formação de outros compostos (Parfitt, 1978, Fixen & Ludwick, 1982).

A adsorção do fosfato aos oxihidróxidos de ferro e alumínio ocorre, principalmente, nas formas de baixa cristalinidade e com alto desbalanço de cargas (Sanyal & Datta, 1991). Esta adsorção ocorre nos sítios ácidos de Lewis, onde os grupos OH e OH_2^+ ligados monocordenadamente ao metal (Fe ou Al) são trocados pelo fosfato, caracterizando o fenômeno conhecido como troca de ligantes (Parfitt, 1978). O fosfato pode ligar-se em formas monodentado, onde um oxigênio do fosfato é ligado ao metal, bidentado, onde dois oxigênios são ligados ao metal, e binucleado, onde dois oxigênios do fosfato são ligados a dois átomos do metal (Goldberg & Sposito, 1985; Fixen & Grove, 1990). A energia de ligação é crescente para os compostos monodentado, bidentado e binucleado e a possibilidade de dessorção do fosfato aumenta na ordem inversa. Com o passar do tempo pode ocorrer o "envelhecimento" do fósforo adsorvido aos oxihidróxidos de ferro e alumínio, cujas ligações tendem à especificidade, formando compostos binucleados ou ainda a penetração do fosfato nas imperfeições do cristal (Barow, 1999; Novais & Smyth, 1999).

A adsorção do fósforo aos minerais que contém cálcio apresenta três estágios, a) quimiosorção do fosfato ao mineral, quando forma o fosfato de cálcio amorfo; b) cristalinização do mineral e, c) crescimento do cristal pelo acréscimo de novas camadas (Parfitt, 1978). Estes passos caracterizam o "envelhecimento" do fosfato de cálcio, reportado também por Sanyal & Datta (1991), os quais alertam que o fosfato dicálcico pode lentamente transformar-se em fosfato octacálcico.

Quando fertilizantes fosfatados solúveis são adicionados ao solo, após a entrada de água no grânulo, uma solução saturada de fosfato monocálcico é liberada e, em menor concentração, fosfato dicálcico e ácido fosfórico, que acidificam o solo na região do grânulo, estabilizando o pH em torno de 1,5. A solução ácida proveniente do grânulo move-se no solo por difusão e, devido ao

baixo pH, solubiliza os oxihidróxidos de ferro e alumínio na vizinhança do grânulo, provocando a adsorção do fosfato. Se o solo possuir abundância de cálcio, podem ser formados fosfatos de cálcio (Sousa & Volkweiss, 1987; Rheinheimer, 2000) que, dependendo do pH, podem ser dissolvidos mais facilmente do que aqueles ligados aos oxihidróxidos. Por outro lado, quando o fertilizante adicionado ao solo for um fosfato natural, a liberação do fósforo dependerá da degradação do mineral do fertilizante (apatita). Nestas situações, o baixo pH do solo, baixos teores de fósforo e, principalmente, os baixos teores de cálcio promovem melhor dissolução do fertilizante (Robinson & Syers, 1990; Sanyal & Datta, 1991).

Como visto, o fósforo inorgânico do solo pode ocorrer em várias formas, com diferentes energias de ligação aos íons e colóides do solo, dependendo do grau de intemperização e uso do solo. Como apenas uma pequena parte do fósforo do solo é disponibilizada às plantas, a estimativa do fósforo total não informa sobre biodisponibilidade do elemento e se faz necessário o conhecimento das suas formas predominantes. A avaliação da ocorrência destas formas e a sua participação na biodisponibilidade tem envolvido vários pesquisadores nas últimas seis décadas. Neste período, diversas metodologias de extração do fósforo do solo foram desenvolvidas, tendo como base teórica a técnica do fracionamento desenvolvida por Chang & Jackson em 1956, que usa o modo de ação de extratores químicos como agente seletivo para a extração do fósforo ocorrente em diferentes formas e estados de energia (Fixen & Grove, 1990).

O segundo grupo é o fósforo orgânico, que pode constituir de 20 a 80% do fósforo total do solo (Dalal, 1977) e é extremamente relevante nos solos tropicais, pois atua ativamente na disponibilidade de fósforo às plantas (Walker & Syers, 1976; Tiessen et al., 1984; Cross & Schilesinger, 1995) e deve ser levado em consideração em estudos envolvendo a sua dinâmica e a biodisponibilidade. O fósforo orgânico é originário dos resíduos vegetais adicionados ao solo, do tecido microbiano e dos produtos de sua decomposição. A grande variedade de compostos orgânicos no solo faz com que mais da metade das formas de fósforo orgânico ainda não tenham sido

identificadas. As principais formas já identificadas são os fosfatos de inositol, que compõem de 10 a 80% do fósforo orgânico total, os fosfolipídios (0,5 a 7%), ácidos nucleicos (~ 3%) e outros ésteres fosfato (> 5%) (Dalal, 1977). A estabilidade destes compostos é dependente de sua natureza e de sua interação com a fração mineral, pois estes mesmos compostos são usados como fonte de carbono e elétrons pelos microrganismos, cujo resultado é a sua mineralização e disponibilização do fósforo. Alguns compostos como ácidos nucleicos e fosfolipídios com ligação diéster possuem estrutura química que facilita sua decomposição, sendo facilmente mineralizáveis e, por isso, as quantidades armazenadas no solo são pequenas. Já os fosfatos monoésteres, como o fosfato inositol, apresentam alta energia de ligação com a estrutura química da molécula e alta carga residual, o que lhe confere facilidade de interação com os constituintes inorgânicos do solo. Isso dificulta a mineralização e favorece o acúmulo no solo, sendo de baixas labilidade e disponibilidade às plantas (Dalal, 1977; Tate, 1984; Stewart & Tiessen, 1987). Desta maneira, a maioria do fósforo orgânico do solo é encontrada na forma de fosfatos de inositol, seguido dos fosfolipídios e ácidos nucleicos (Rheinheimer, 2000).

Uma das frações importantes de fósforo orgânico do solo é aquela contida na biomassa microbiana (P microbiano) por sua rápida dinâmica. A biomassa microbiana do solo (BMS) utiliza-se dos resíduos orgânicos para adquirir carbono, energia, elétrons e nutrientes (Neves, 1992; Tsai et al., 1992), exercendo influência sobre a dinâmica dos nutrientes no solo, podendo provocar mineralização dos nutrientes da forma orgânica contidos nos resíduos ou imobilização dos nutrientes na forma mineral presentes no solo (Dalal, 1977; McGill & Cole, 1981; Tate, 1984; Smeck, 1985). Para o caso do fósforo, não se pode estabelecer uma relação C:P básica nos resíduos que divida os processos de imobilização ou mineralização, porque além da decomposição biológica, pode ocorrer a mineralização bioquímica, que consiste na retirada do fósforo orgânico dos compostos orgânicos sem decomposição da molécula, por intermédio de catálise enzimática provocada por fosfatases produzidas pelos microrganismos e plantas (McGill & Cole, 1981; Smeck, 1985; Stewart &

Tiessen, 1987; Bishop et al., 1994). Além disso, o carbono pode sair do sistema via evolução de CO₂, enquanto que o fósforo estabiliza-se no solo. Assim, os resíduos orgânicos têm suas relações C:P modificadas, justificando a grande variabilidade relatada por pesquisadores.

Fosfatase é um termo genérico atribuído a um conjunto de enzimas extracelulares de microrganismos e/ou plantas que promovem a desvinculação do fósforo de compostos orgânicos. Sua produção é resultado de modificações bioquímicas a nível celular desencadeadas pela diminuição da absorção de P pelos organismos (Rhaghothama, 1999) e, por isso, suas quantidades no solo aumentam quando os sistemas têm baixos teores de fósforo disponível (Trolldenier, 1992; Clarholm, 1993; Oberson et al., 1996; Conte, 2001).

A absorção de fósforo pelos microrganismos cria um outro compartimento no solo, o P microbiano, que é o fósforo imobilizado pela BMS e pode representar de 2 a 24% do fósforo orgânico do solo (Brookes et al., 1984). Rheinheimer et al. (2000), trabalhando com solos do Rio Grande do Sul, cultivados sob sistema de cultivo convencional (SCC) e plantio direto (SPD), registraram percentuais de 14,2% do Pot na forma de P microbiano na camada de 0-2,5 cm, em solo argiloso, independente do sistema de cultivo. Em solo de textura média, foram encontrados percentuais de 9,2 e 16,5%, para os sistemas SCC e SPD e, em solo de textura arenosa, estes percentuais foram de 15,0 e 23,3%. A passagem de fósforo através da BMS, na camada de 0-17,5 cm, foi de 25 e 26 kg ha⁻¹ ano⁻¹ no solo muito argiloso, 11 e 18 kg ha⁻¹ ano⁻¹ no solo de textura média e 7 a 11 kg ha⁻¹ ano⁻¹ no solo arenoso, para os sistemas SCC e SPD, respectivamente.

O P microbiano pode funcionar como um amortecedor dos fenômenos de adsorção, imobilizando temporariamente o fósforo e evitando assim sua adsorção específica aos colóides inorgânicos do solo (Tate et al., 1991). Conte (2001) observou, em um Latossolo Vermelho distroférico do Planalto Riograndense, que a adição de fósforo proporcionou aumento do P microbiano após a aplicação. Esse aumento independe dos teores iniciais no solo, pois foi semelhante onde não houve aplicação anterior ao com aplicação acumulada de 720 Kg ha⁻¹ de P₂O₅ nos últimos seis anos. Isso mostra que o efeito da BMS na

imobilização do fósforo adicionado é temporário, mas pode até ser relevante no retardamento da adsorção do fósforo no solo.

2.1.2 Estimativa das Formas de Fósforo no Solo

A base teórica para a estimativa das formas de fósforo no solo por diferentes extratores foi apresentada por Chang & Jackson (1956), presumindo que a utilização de diferentes extratores poderiam, devido ao seu modo de ação, extrair seletivamente as diferentes formas de fósforo. Por isso, a utilização destes extratores de maneira seqüencial, do menor para o maior poder de extração, evitaria a extração simultânea de várias formas de fósforo, o que ocorre se cada um deles fosse adicionado em separado em amostras do solo. Esta técnica de separação do fósforo em diversas frações, foi denominada e difundida como "fracionamento de fósforo". O método de Chang & Jackson (1956) permite classificar o fósforo do solo em quatro grandes grupos, fosfatos de alumínio, fosfatos de ferro, fosfatos de cálcio e fosfatos oclusos (fosfatos precipitados no interior de oxihidróxidos de ferro e alumínio ou incapazes de serem detectados com os extratores usados). Estas formas são identificadas de acordo com o extrator usado, na seqüência $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{F}$, NaOH , H_2SO_4 e $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Porém, esta técnica não identifica separadamente as formas orgânicas e, principalmente, não estima a labilidade das formas extraídas.

O fracionamento de Chang & Jackson tem mostrado que, com o avanço do intemperismo, do solo o fósforo é retido com maior energia no solo (Dahnke et al., 1964; Westin & Brito, 1969; Willians & Walker, 1969a; Willians & Walker, 1969b). Assim, em solos do Rio Grande do Sul, Machado et al. (1993), usando o método de Chang & Jackson, relatam que os solos da Região Sul do Estado, pouco intemperizados, possuem mais fósforo inorgânico ativo que os solos da região do Planalto Riograndense, os quais apresentam mais fósforo em formas oclusas, de pouca participação na disponibilidade às plantas. A partir do trabalho de Chang & Jackson, foram desenvolvidos vários métodos de extração ou fracionamento do fósforo do solo (Fixen & Grove, 1990).

Um método de fracionamento, que contempla as frações orgânicas de fósforo e introduz a idéia de sua labilidade, foi proposto por Hedley et al. (1982). Nessa técnica, são adicionados, seqüencialmente, extratores de menor à maior força de extração, os quais removem fósforo inorgânico (Pi) e orgânico (Po), das formas mais disponíveis às mais estáveis. Os extratores são Resina Trocadora de Ânions (Pi_{RTA}), $NaHCO_3$ $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ a pH 8,5 (Pi_{bic} e Po_{bic}); NaOH $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ (Pi_{hid} e Po_{hid}); NaOH $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ + ultrasonificação (Pi_{son} e Po_{son}); HCl $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ (Pi_{HCl}) e; digestão com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (Pi_{dig} + Po_{dig}).

Stewart & Sharpley (1987) montaram um esquema das formas de fósforo no solo, mostrando suas interações e dinâmica, e associou-as com as frações estimadas pelo fracionamento de Hedley et al. (1982), que pode ser visualizado na Figura 1.

Cross & Schlesinger (1995) agruparam as suposições de vários autores sobre quais formas de fósforo são extraídas na seqüência do fracionamento de Hedley. De uma maneira geral, assume-se que a resina trocadora de ânions extrai formas lábeis de fósforo inorgânico. O $NaHCO_3$ extrai formas lábeis de fósforo inorgânico e orgânico. Ao NaOH é atribuído o poder de extrair o fósforo inorgânico quimiosorvido a óxidos de alumínio e ferro, o qual é moderadamente lábil. Também, com NaOH, é extraído o fósforo orgânico moderadamente lábil. A utilização de ultrasonificação em conjunto com o NaOH extrai o fósforo inorgânico e orgânico química e fisicamente protegidos nas superfícies internas dos microagregados. O tratamento do solo com HCl extrai fósforo inorgânico contido nos fosfatos de cálcio e fortemente adsorvido, e, finalmente, a digestão do solo com H_2SO_4 e H_2O_2 extrai o fósforo residual inorgânico + orgânico do solo, chamado também de fósforo recalcitrante.

A técnica do fracionamento proposta por Hedley e seus colaboradores sofreu várias modificações, para facilitar sua exeqüibilidade e para adequá-la aos aparatos laboratoriais disponíveis e necessários para sua realização. Dentre elas, na ausência de aparelho de ultrassom, pode-se substituir a extração com NaOH $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ + ultrasonificação por extração com NaOH $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ (Condon et al., 1985).

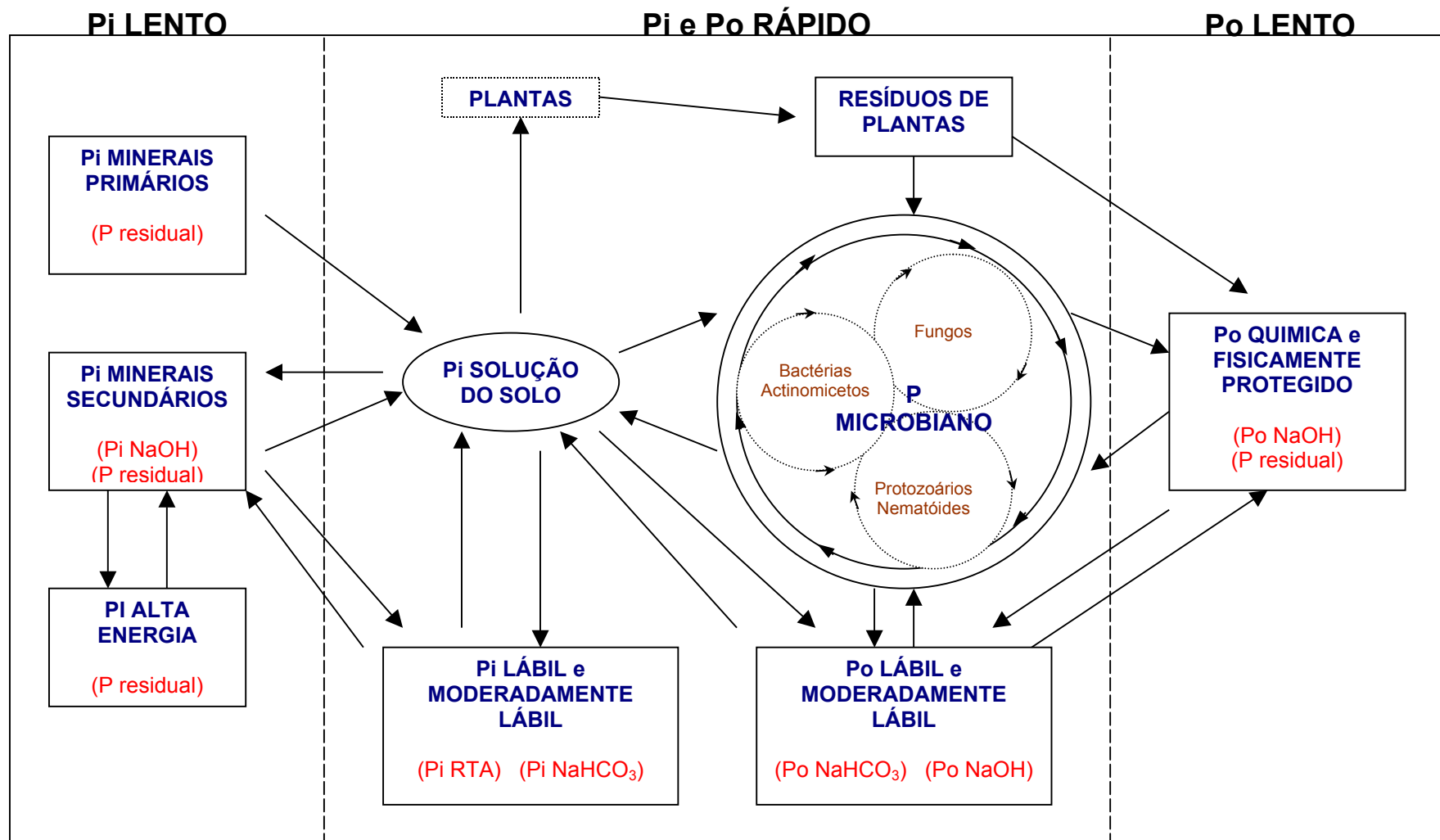


Figura 1 O ciclo do fósforo no solo: Seus componentes e correspondência com as frações estimadas pelo fracionamento de Hedley et al. (1982). Adaptado de Stewart & Sharpley (1987).

As técnicas de fracionamento visam a identificação das formas preferenciais com que o fósforo é retido no solo, sua ocorrência e magnitude com que contribuem para a capacidade de suprimento de fósforo às plantas. Como sua execução é complexa, métodos mais simples têm sido preferidos para estimar a disponibilidade de fósforo e prever a necessidade de adubação fosfatada do solo. Estas técnicas estimam o chamado "fósforo disponível". São rápidas e, normalmente, de baixo custo, porém sua aplicabilidade é restrita a grupos de solos com características semelhantes, cuja calibração entre teores extraídos pelo método e a absorção pelas plantas é indispensável. Dentre elas encontram-se os extratores Mehlich 1 (Mehlich, 1953), Mehlich 3 (Mehlich, 1984) e resina trocadora de ânions em membranas (Amer et al., 1955), as quais são de maior utilização e interesse no Rio Grande do Sul.

Estes métodos têm sido empregados por diversos pesquisadores buscando o entendimento da dinâmica do fósforo no solo e sua biodisponibilidade em solos de diferentes graus de intemperismo e condições de manejo.

2.1.3 Dinâmica do Fósforo com o Manejo do Solo

Como os teores de fósforo disponível em solos intemperizados de ecossistemas naturais são baixos, diversos mecanismos são utilizados pelas plantas e organismos adaptados para aumentar a eficiência de absorção de fósforo. Estas estratégias podem ser de caráter morfológico, como o aumento da relação raiz/parte aérea, as mudanças na morfologia das raízes, o aumento de pêlos radiculares e a associação com fungos micorrízicos. Os mecanismos também podem ser bioquímicos ou fisiológicos, como a redução do efluxo de fósforo, mobilização do Pi vacuolar, secreção de ácidos orgânicos, aumento da produção de fosfatases e RNases e ativação de genes para mudanças nos carregadores de fósforo, alterando seu Km e Cmin (Rhaghothama, 1999). Por outro lado, as culturas comerciais melhoradas geneticamente para aumentarem a produtividade, acabam por perder características ligadas à eficiência de

absorção de nutrientes ou não desenvolvem seus mecanismos de maneira satisfatória. Por este motivo, a utilização dessas plantas em solos intemperizados requer altos investimentos em fertilizantes e corretivos de solo, para aumentar a disponibilidade e o suporte de absorção do fósforo pelas plantas.

As frações orgânicas e inorgânicas de fósforo no solo podem atuar como fonte ou dreno para a solução do solo, dependendo das suas características mineralógicas, das condições ambientais, da fertilização e do manejo do solo (Novais & Smith, 1999). Em ecossistemas naturais, onde não há adição de fósforo, a sua disponibilidade está intimamente relacionada à ciclagem das formas orgânicas (Tiessem et al., 1984; Beck & Sanches, 1994; Guggenberger et al., 1996a), sendo que a perturbação do sistema pela introdução de outras espécies vegetais ou pelo aumento da biomassa vegetal e adubação, pode acarretar em aumento na sua mineralização, devido a incrementos também na atividade microbiana (Condrón & Goh, 1989; Sanyal & Datta, 1991; Magid et al., 1996; Oberson et al. 1996).

Tiessem et al. (1984) observaram que, em solos pouco intemperizados, 86% do Pi_{rta} foi tamponado pelas frações Pi_{bic} e Pi_{hid} , enquanto em solos altamente intemperizados, 80% do Pi_{rta} foi tamponado pelo Po_{bic} . Em área submetida a 65 anos de cultivo sem fertilização, Hedley et al. (1982) observaram que todas as formas de fósforo atuaram como fonte de fósforo, reduzindo em 29% o fósforo total do solo, quando comparado à pastagem natural. As frações inorgânicas tiveram uma depleção de 26%, as orgânicas 24% e o fósforo residual 52% dos seus teores originais. Resultados semelhantes foram encontrados por Duffera & Robarge (1996), que constataram diminuição de todas as frações de fósforo com o cultivo em solos pouco intemperizados da Etiópia, sendo que as formas orgânicas diminuíram até 27% e as inorgânicas 61%, causando uma diminuição de 59% do fósforo total do solo.

Friessen et al. (1997) observaram, em solo altamente intemperizado e sob pastagem natural, que fósforo disponível foi tamponado pelo Po_{hid} e,

quando fertilizado, as frações Pi_{bic} e Pi_{hid} atuaram como dreno do fósforo aplicado. De forma similar, Linqvist et al. (1997) relatam que a adição de fertilizantes fosfatados aumentou os teores de fósforo nas frações Pi_{rta} , Pi_{bic} e Pi_{hid} , e, quando da supressão da adubação, as formas Pi_{rta} , Pi_{bic} , Pi_{hid} e Po_{bic} atuaram como fonte de fósforo às plantas. Também Sharpley & Smith (1985) comentam que, com o cultivo, as frações de fósforo orgânico mais resistentes diminuíram, enquanto os teores nas frações mais lábeis não foram modificados, isso porque provavelmente as formas mais resistentes de Po foram transformadas em formas mais lábeis.

Beck & Sanches (1994), estudando as mudanças nas frações do fósforo do solo após 18 anos de cultivo com e sem fertilização fosfatada, relatam alterações da dinâmica das frações de fósforo do solo por causa do manejo da adubação fosfatada. Foi observado que, com a fertilização, todas as frações, exceto o fósforo residual e fósforo orgânico extraído por NaOH + sonificação, atuaram como dreno do fósforo adicionado e, quando houve diminuição da dose aplicada, a fração Pi_{hid} atuou como fonte de fósforo. Onde não houve fertilização, as frações Po_{bic} , Pi_{hid} e Po_{hid} agiram como fonte, tamponando o fósforo extraído por resinas. Estimaram que na área fertilizada, 96% do fósforo extraído por resinas foi originário das frações inorgânicas, enquanto que onde não foi fertilizado, 44% do fósforo extraído por resinas foi originário das frações orgânicas do solo. Os autores acentuaram ainda que a aplicação de calcário provocou aumento da fração de fósforo extraído por HCl, sugerindo a reação do fósforo com o cálcio (neoformação de fosfatos de cálcio), resultado também observado por Rheinheimer (2000) em latossolos do RS. Também Schimidt et al. (1996) constataram que as frações Pi_{rta} , Pi_{bic} , Pi_{hid} e Po_{hid} atuaram como dreno de fósforo, quando dose aplicada foi maior que a absorção pelas plantas, ou como fonte, quando a dose foi menor que a quantidade consumida.

Guo & Yost (1998) e Guo et al. (2000) realizaram experimento em casa de vegetação utilizando solos com moderado e alto grau de intemperismo, nos quais realizaram quatorze cultivos sucessivos de milho ou soja, com prévia

adição de fósforo para elevar o teor na solução do solo a $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$. Os autores observaram que, nos solos pouco intemperizados, a depleção das formas lábeis de fósforo inorgânico (extraídos por resina e NaHCO_3) pela absorção pelas plantas foi tamponada pelas frações menos lábeis (extraídas por HCl e fósforo residual). Já nos solos altamente intemperizados, o tamponamento foi feito pelas frações Po_{bic} e Pi_{hid} . Esses autores relatam que, a médio e longo prazo, todas as formas de fósforo do solo são disponíveis às plantas, do que se pode inferir que o fósforo adicionado pode ser inteiramente recuperado, mas não garantem que as taxas de absorção sejam suficientes para manter altos rendimentos. Chen et al. (2002) observaram que há depleção das formas inorgânicas lábeis e moderadamente lábeis (Pi_{RTA} , Pi_{bic} e Pi_{hid}) na rizosfera (até 6 mm de distância da raiz) de plantas de pinus e azevém perene. Constataram também que houve pequeno aumento de Po_{bic} e uma grande depleção do Po_{hid} na rizosfera de pinus, o que não ocorreu de forma tão intensa para o azevém. Este comportamento estaria associado com a alta atividade microbiana e atividade de fosfatases, observada na rizosfera de pinus, o que reforça a importância da biomassa microbiana do solo e a capacidade das plantas em extrair fosfatases para mineralização e utilização do fósforo orgânico do solo.

Outros autores, como McKenzie et al. (1992a), McKenzie et al. (1992b), Araújo et al. (1993a), Ball-Coelho et al. (1993), Richards et al. (1995), Lindo et al. (1995), Schimidt et al. (1996), Friessen et al. (1997) e Zhang & McKenzie (1997) reportam a atuação das frações menos lábeis do fósforo do solo como fonte ou dreno do fósforo disponível, principalmente a fração Pi_{hid} , mostrando que ela é muito reativa, acumulando fósforo quando é aplicado e tamponando-o quando não há aplicação ou há a supressão da adubação fosfatada. Assim, a biodisponibilidade de fósforo parece controlar o caráter fonte/dreno das frações orgânicas e inorgânicas do solo.

Como visto, as frações inorgânicas e orgânicas podem atuar como fonte ou dreno do fósforo disponível, dependendo do manejo do solo e da fertilização. Quando o solo não é fertilizado e há adições de resíduos vegetais,

a fração orgânica tampona o fósforo da solução do solo. Por outro lado, quando há fertilizações ocorre o acúmulo de fósforo nas formas inorgânicas, que tamponam a solução; a fração orgânica é utilizada em menor escala, permitindo sua acumulação. Quando da adição de fertilizantes fosfatados, ocorre a redistribuição do fósforo em todas as frações do solo, porém o acúmulo é mais pronunciado nas frações inorgânicas lábeis. Com o tempo, há aumento da energia de adsorção e o fósforo passa gradativamente para formas de menor labilidade, o que caracteriza o processo de "envelhecimento do fósforo" (Barow, 1999; Novais & Smith, 1999).

Araujo et al. (1993b) relatam que a fertilização e o cultivo de um solo por 25 anos provocou aumento nos teores de fósforo orgânico e fósforo inorgânico, comparado a um solo similar sob mata nativa. Contudo, em valores relativos, o fósforo orgânico decresceu de 55,55% do fósforo total no solo de mata para 25,05% no solo cultivado, mostrando que a acumulação do fósforo adicionado ocorre preferencialmente em formas inorgânicas, comportamento também observado por Beck & Sanches (1994), Weil et al. (1988) e Sattell & Morris (1992).

Quando há a adição de resíduos orgânicos ao solo, a decomposição promovida pela BMS faz com que ocorra mineralização do Po e o acúmulo do fósforo se dê preferencialmente nas formas inorgânicas. Por outro lado, se o resíduo for de difícil decomposição, o fósforo pode permanecer em formas orgânicas (Otabbong et al. 1997). Quando há a adição de esterco ao solo, o acúmulo do fósforo também é mais pronunciado nas formas inorgânicas (Tran & N'dayegamiye, 1995; Rubaek & Sibbesen, 1995; Sui et al., 1999), e é devido ao fato de que mais de 60% do fósforo contido nos esterco já se encontram em formas inorgânicas antes mesmo de sua aplicação (Sui et al., 1999; Cassol et al., 2001).

Daroub et al. (2000) cultivaram plantas de soja em solução nutritiva com ^{33}P e fracionaram seus resíduos após 20 dias de crescimento. O tecido apresentava 70% do P na forma inorgânica extraível por RTA. Esses resíduos foram então adicionados a diferentes tipos de solo e sendo imediatamente

detectado aumento de ^{33}P extraído por RTA. Após seis dias da adição dos resíduos diminuiu o ^{33}P na fração Pi_{RTA} e aumentou no P microbiano e nas frações extraídas por NaHCO_3 e NaOH $0,1 \text{ mol l}^{-1}$. As frações P microbiano e NaHCO_3 apresentaram aumento no teor de ^{33}P até 18 dias após a adição dos resíduos, havendo declínio após este período. Concomitantemente com o declínio do ^{33}P nas frações anteriores, houve aumento deste na fração NaOH , que perdurou até o final do experimento (34 dias de incubação). A fração de P extraída por HCl 1 mol l^{-1} apresentou aumentos da concentração de ^{33}P apenas no solo menos intemperizado e a fração de P residual não se modificou. Esses resultados sugerem que as formas de fósforo do solo estão intimamente ligadas e, quando é adicionado ao solo, parte dele é adsorvida em formas lábeis e parte é imobilizada pela biomassa microbiana do solo. Este é um fenômeno temporário, pois o fósforo passa a ser adsorvido com maior energia poucos dias após a sua adição. Fica claro neste trabalho que a BMS do solo pode atuar como retardador da adsorção do fósforo adicionado, como relatado por Conte (2001), mas o efeito é de curta duração.

Com a aplicação de adubos fosfatados e conseqüente adsorção aos colóides, o manejo do solo passa a ter papel importante no prolongamento da sua labilidade, pois algumas práticas podem ser adotadas para diminuir a sua adsorção específica, como o não revolvimento do solo, controle da erosão e a manutenção da cobertura vegetal do solo. Em solos onde a fração argila é composta predominantemente por oxihidróxidos de ferro e de alumínio mais caulinita, como os latossolos do planalto do RS, a capacidade de sorção do fósforo é alta. Por isso, adições de fertilizante fosfatado onde o solo é revolvido, há exposição de novos sítios de adsorção, contribuindo para a sua retenção com maior energia, como acontece no sistema de cultivo convencional (SCC), exigindo doses elevadas para manter a alta disponibilidade. Do mesmo modo, a incorporação dos resíduos vegetais facilita o ataque de microrganismos, dificultando o acúmulo de matéria orgânica e de fósforo orgânico. Pela pulverização do solo e ausência de cobertura vegetal, a erosão é significativa, havendo perdas de nutrientes nos sedimentos transportados. Por isso, em

sistemas com maior proteção do solo, como o sistema plantio direto, onde não há revolvimento e os resíduos permanecem na superfície, a eficiência da adubação fosfatada é melhorada.

Atualmente o sistema de cultivo com maior expressão no Rio Grande do Sul é o sistema plantio direto (SPD), que já abrangia, em 1999, 63% da área cultivada no Estado (Ferreira et al., 1999) e, pelo prognóstico de expansão pela incorporação de áreas cultivadas em SCC e pastagens naturais, hoje o percentual deve ser maior ainda. No SPD, pelo não revolvimento do solo e manutenção da palhada na superfície, a erosão superficial é menor em relação ao SCC, evitando a perda do fósforo adsorvido aos sedimentos transportados. Isto foi constatado por Pavan & Chaves (1996), que observaram aumento das frações de fósforo lábeis com o controle da erosão do solo proporcionada pelo adensamento de cafeeiros. Também, pelo não revolvimento do solo, os fertilizantes fosfatados aplicados acumulam fósforo nas camadas superficiais e o de camadas profundas é ciclado pelas plantas para a superfície (Weil et al., 1988; Selles et al., 1997; Rheinheimer, 2000). Com isso, ocorre primeiramente a saturação dos sítios mais ávidos e o remanescente é redistribuído em frações retidas com menor energia e, por isso, maior capacidade de dessorção, aumentando a sua disponibilidade às plantas (Barrow et al., 1998; Rheinheimer & Anghinoni, 2001).

A deposição de resíduos culturais na superfície do solo diminui a sua superfície de contato com o solo e, assim, a decomposição pela BMS é desacelerada, resultando na mineralização gradual e parcial desses compostos carbonados, aumentando o conteúdo de matéria orgânica e fósforo orgânico (Rheinheimer, 2000) e de ânions orgânicos, e estes podem aumentar a competição pelos sítios de adsorção, diminuindo a retenção do fósforo (Hue, 1991). Do mesmo modo, a atividade microbiana nas camadas superficiais do SPD pode proporcionar maior disponibilidade potencial do fósforo às plantas, já que aquele incorporado na biomassa dos microorganismos forma estoque de fósforo microbiano no solo e não é adsorvido aos colóides (Conte, 2001). Assim, no SPD, não há perdas de fósforo por erosão e, devido à localização da

adubação fosfatada, do acúmulo de matéria orgânica e do aumento da BMS, ocorre acumulação do fósforo orgânico. Por isso, a manutenção da cobertura do solo também por plantas vivas no SPD impede que o Po mineralizado passe para formas menos lábeis, como alertado por Tiessen et al. (1992).

Rheinheimer (2000) estudou as formas de fósforo em solos com diferentes teores de argila submetido aos sistemas de cultivo convencional e plantio direto, cultivados com rotações de culturas distintas. Observou em todos os solos que no SPD houve aumento de fósforo nas camadas superficiais, principalmente nas formas inorgânicas disponíveis (P_{iRTA} e $P_{i_{bic}}$) e moderadamente disponíveis ($P_{i_{hid}}$ e $P_{i_{HCl}}$), permitindo a manutenção de teores de fósforo na solução do solo mais elevados do que no SCC. As sucessões de cultura estudadas não exerceram influências significativas sobre as formas inorgânicas de fósforo. Para o solo com maiores teores de argila e Fe_d+Fe_o , não houve aumento dos teores de fósforo orgânico sob SPD. Porém, para os solos de textura mais leve, a adoção do SPD, principalmente com utilização de rotações de culturas com grande capacidade de produção de resíduos, promoveu aumentos dos teores de fósforo orgânico e do P microbiano.

Devido a essa estreita relação entre fósforo orgânico do solo e os níveis de fósforo disponíveis às plantas, alguns autores, como Adepetu & Corey (1976), Sharpley (1985), Sharpley et al. (1987), Thien & Myers (1992), Guerra et al. (1996) e Maroko et al. (1999) recomendam a inclusão deste parâmetro nas análises para estimativa da sua disponibilidade, pois ela melhora a capacidade de previsão da necessidade de adubação fosfatada.

As informações sobre a influência da matéria orgânica do solo na disponibilidade de fósforo têm relatos discordantes. Há afirmações que os compostos orgânicos do solo podem adsorver o fosfato inorgânico, formando complexos ternários, intermediados por pontes de cátions, como o ferro e alumínio (Beldrok et al., 1997). A matéria orgânica poderia também aumentar a adsorção do fosfato, pelo impedimento da cristalização dos óxidos, aumentando a relação Fe_o/Fe_d , o que acarreta em maior superfície de adsorção (Schwertmann et al., 1986). Outros relatos afirmam que os ácidos orgânicos e

outros compostos intermediários de caráter aniônico, provenientes dos resíduos vegetais em decomposição, podem competir com o fosfato pelos sítios de adsorção dos colóides do solo, diminuindo sua adsorção (Sibranda & Young, 1986; Hue, 1991; Mesquita Filho & Torrent, 1993; Iyamuremye et al., 1996; Nziguheba et al., 1998).

Pelo exposto, observa-se que as várias formas de fósforo no solo podem contribuir para a sua disponibilidade às plantas e que a sua dinâmica é dependente das condições naturais do solo, do ambiente e do manejo adotado. Com isso, em solos intemperizados, a estimativa da disponibilidade do fósforo do solo para manejo da adubação é mais difícil e assim se justifica a baixa correlação entre os teores extraídos pelos extratores de rotina e a absorção pelas plantas, como observado por Adepetu & Corey (1976), Pires (1983), Anghinoni & Volkweiss (1984), Sharpley (1985), Couto et al. (1985), Sattell & Morris (1992) e Kroth (1998). Porém, é possível que outros extratores, que atuam sobre formas menos lábeis, possam ser usados na estimativa do seu potencial de disponibilidade, ou para avaliação do andamento do processo de construção da fertilidade em solos com problemas de disponibilidade deste nutriente. Assim, se faz necessário o conhecimento da dinâmica da dessorção das formas de fósforo retidas com maior energia e ditas menos disponíveis às plantas para incluí-las como parâmetros para estimar a disponibilidade de fósforo do solo às plantas.

2.2 OBJETO DE ESTUDO E HIPÓTESES

Como o plantio direto é atualmente o principal sistema de cultivo no Estado do Rio Grande do Sul e este proporciona o acúmulo de fósforo nas camadas superficiais do solo, é de se esperar que os sítios mais ávidos por fósforo sejam preenchidos e que, a partir deste estágio, o fósforo passe a ser acumulado em formas de maior labilidade. Também, pelo aumento de matéria orgânica e da atividade microbiana, pode ocorrer o acúmulo de fósforo orgânico. Assim, há uma mudança quantitativa e qualitativa das formas de fósforo pela condução do manejo e da adubação fosfatada nesse sistema. Com isso, a contribuição das formas de fósforo do solo pode ser alterada e aquelas formas aparentemente irrelevantes nos solos sob sistema de cultivo convencional podem participar ativamente na sua disponibilidade, repondo os teores lábeis quando da sua adsorção pelas plantas.

Desta maneira, os métodos de análise de solo utilizados atualmente no Rio Grande do Sul podem não estimar adequadamente a disponibilidade de fósforo às plantas, pois eles diagnosticam apenas uma situação momentânea e não levam em conta o tamponamento de outras formas menos lábeis. Assim, o conhecimento da labilidade das formas de fósforo do solo às plantas é importante para ajustes ou modificações nas metodologias de diagnose da disponibilidade de fósforo no solo para a compatibilização das recomendações de fertilizantes fosfatados para o SPD.

Baseado na dinâmica das formas de fósforo nos ecossistemas agrícolas e suas modificações pelo manejo do solo ou as condições proporcionadas pela adoção do sistema de plantio direto, são formuladas para este estudo as seguintes hipóteses:

- a) As formas inorgânicas lábeis de fósforo acumuladas pela adubação são as principais mantenedoras da solução do solo. Quando da depleção das formas lábeis, outras formas de fósforo de menor labilidade tamponam as primeiras, prolongando a capacidade do solo em fornecer fósforo para as plantas;

- b) O método de estimativa da disponibilidade de fósforo às plantas utilizado no Rio Grande do Sul e Santa Catarina não é adequado para a estimativa do fósforo disponível a médio e longo prazo.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são avaliar, em amostras de solo coletadas sob sistema de plantio direto,

- a) a participação das formas de fósforo do solo no suprimento de fósforo a uma sucessão de cultivos realizados em casa de vegetação;
- b) as correlações entre os teores acumulados pelas plantas e os estimados por extratores químicos de avaliação de disponibilidade de fósforo.

2.4 MATERIAL E MÉTODOS

2.4.1 Solo Utilizado

Neste trabalho utilizaram-se amostras de solo coletadas do experimento "*Calibração de doses de fósforo em sistema plantio direto*", instalado no Centro de Atividades Agrícolas e Florestais da Cooperativa Triticola de Santo Ângelo (COTRISA), no município de Santo Ângelo – RS (28°18'14" S; 54°15'52" W) e sob responsabilidade da Fundacep-Fecotrigo.

O experimento amostrado foi instalado no inverno de 1994, numa área cultivada sob sistema plantio direto há três anos, sobre um Latossolo Vermelho Distroférico típico (EMBRAPA, 1999). O solo recebeu calagem para elevação do pH a 6,0 (estimada pelo índice SMP) ao início do SPD. Os tratamentos do experimento, arranjado em blocos ao acaso com parcelas subdivididas, foram cinco doses anuais de fósforo (0, 30, 60, 90 e 120 kg P₂O₅ ha⁻¹ ano⁻¹) na forma de fosfatos solúveis, aplicadas na cultura de inverno e reaplicações anuais de doses de reposição (0, 1/3, 2/3, 3/3 e 4/3 da dose de reposição recomendada pela Comissão de Fertilidade do Solo - CFS RS/SC, 1994) aplicados na cultura de verão. A dose de reposição utilizada para as culturas do milho e soja foram 70 e 60 kg P₂O₅ ha⁻¹ (CFS – RS/SC, 1994) e as adubações nitrogenada e potássica seguiram as recomendações, sendo aplicadas na mesma dose em todos os tratamentos. Cultivaram-se aveia preta (*Avena strigosa*) na safra 94, soja (*Glycine max*) na safra 94/95, nabo forrageiro (*Raphanus raphanistrum*) na safra 95, milho (*Zea miz*) na safra 95/96, aveia preta + nabo na safra 96, milho na safra 96/97, aveia na safra 97, soja na safra 97/98, aveia preta + nabo na safra 98, milho na safra 98/99, trigo (*Triticum aestivum*) na safra 99, e soja na safra 99/00.

Para a realização deste trabalho, foram coletados, em janeiro de 2000, trinta quilogramas de solo da profundidade de 0-10 cm nos tratamentos que receberam as doses de 0, 30, 60, 90 e 120 kg P₂O₅ ha⁻¹ ano⁻¹ no inverno, sem adubação de reposição no verão (Anexo 1). No momento da coleta do solo, as

doses de P_2O_5 acumuladas, aplicadas nos seis anos de condução do experimento eram 0, 180, 360, 540, e 720 kg P_2O_5 ha⁻¹.

Após a coleta, o solo foi seco ao ar, moído e tamisado em peneira com malha de 2 mm e acondicionado em sacos de polietileno até sua utilização. Os atributos químicos, exceto fósforo, e físicos médios do solo coletado são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Atributos físicos e químicos do solo na camada 0-10 cm do Latossolo Vermelho Distroférico típico cultivado sob sistema plantio direto.

Atributo	Valor
Argila, g kg ⁻¹ (1)	706
Silte, g kg ⁻¹ (1)	223
Areia, g kg ⁻¹ (1)	71
Fe _d , g kg ⁻¹ (2)	129
Fe _o , g kg ⁻¹ (3)	70
Capacidade de campo, ml kg ⁻¹ (4)	260
Carbono orgânico, g kg ⁻¹ (5)	17,2
pH – H ₂ O (6)	4,6
Índice SMP (6)	5,4
Al trocável, cmol _c dm ⁻³ (7)	0,85
Mg trocável, cmol _c dm ⁻³ (7)	0,96
Ca trocável, cmol _c dm ⁻³ (7)	2,71
K disponível, mg dm ⁻³ (8)	270

(1) Método da pipeta (EMBRAPA, 1997); (2) extraído por ditionito + citrato + bicarbonato (Almeida – comunicação pessoal, 2002); (3) extraído por oxalato de amônio (Tedesco et al., 1995); (4) determinado segundo Vettori (1969); (5) determinado por digestão úmida (EMBRAPA, 1997); (6) determinado segundo Tedesco et al. (1995); (7) extraído por KCl 1 mol l⁻¹ (Tedesco et al., 1995); (8) extraído por Mehlich 1 (Tedesco et al., 1995).

2.4.2 Descrição do Experimento

O experimento foi conduzido na casa de vegetação do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) no período de 21/02/2000 a 25/01/2002. As análises foram realizadas no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo, no Departamento de Solos da UFSM.

O experimento constou de quinze cultivos sucessivos com plantas e os tratamentos foram as cinco doses de fósforo providas do experimento a

campo. O delineamento experimental utilizado foi o bifatorial inteiramente casualizado (Fator A = 5 doses de P e Fator B = cultivos ou subdivisões temporais), com seis repetições.

Na casa de vegetação, o solo foi acondicionado em potes com capacidade para dois quilogramas, onde foram realizados quinze cultivos sucessivos com plantas, sendo milho – *Pennisetum americanum* (cultivo 1), aveia preta – *Avena strigosa* (cultivos 2, 3 e 4), milho – *Zea maiz* (cultivo 5), soja – *Glycine max* (cultivos 6, 7, 8, 9, 13, 14 e 15), crotalária – *Crotalaria spectabilis* (cultivo 10) e centeio – *Secale cereale* (cultivos 11 e 12). Antes do plantio, as sementes foram tratadas com iprodione + thiran (Rovrin[®]), inoculadas com rizóbium específico quando leguminosas e pré-germinadas em laboratório até a emissão da radícula (Anexo 2). Quando observado ataque de lagartas ou pulgões nas plantas durante os cultivos, foi efetuado a aplicação de deltametrina (Decis 25 CE[®]).

Ao início de cada cultivo, o solo foi umedecido até 80% da capacidade de campo e posteriormente foi adicionado água destilada duas vezes por dia para manutenção da umidade. A casa de vegetação não possuía controle automático de temperatura, porém foi realizado o controle parcial através da ventilação do ambiente e utilização de nebulização nos dias mais quentes. Semanalmente, foi realizado o rodízio dos vasos nas mesas da casa de vegetação afim de evitar luminosidade desuniforme nas plantas.

Antes do primeiro cultivo, os vasos receberam solução nutritiva contendo nitrogênio (na forma de NH_4NO_3), potássio (KCl), cálcio (CaCO_3), magnésio (MgCO_3), enxofre (CaSO_4), zinco (ZnO) e boro (HBO_3), cujas concentrações são apresentadas na Tabela 2. Antes do quinto cultivo, estes nutrientes mais cobre (CuCl_2) e molibdênio ($[\text{NH}_4]\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) foram novamente aplicados.

Em todos os cultivos, inclusive os com leguminosas, foi realizada adubação nitrogenada (NH_4NO_3). As aplicações foram fracionadas em doses de $30 \text{ mg N vaso}^{-1}$, sendo realizadas aproximadamente aos 10 e 20 dias após a emergência (DAE) nas gramíneas e aos 10 DAE nas leguminosas.

As doses de nutrientes aplicadas, o período em que foi realizado cada cultivo e outras informações sobre o manejo e condução do experimento são apresentados na Tabela 2.

Ao sétimo cultivo, foi observado pouco crescimento das plantas, principalmente nos tratamentos 0, 180, 360 e 720 kg ha⁻¹ de P₂O₅. Foram realizadas análises químicas e constatados altos teores de alumínio trocável (Anexo 3). Como a saturação com alumínio era variável com os tratamentos, foram aplicadas doses diferenciadas de carbonato de cálcio (CaCO₃), calculadas para elevar a saturação com bases a 70% (segundo recomendação da CFS – RS/SC, 1994). Assim foram aplicados, ao final do sétimo cultivo, doses equivalentes a 4,42, 3,83, 3,35, 4,28 e 5,24 t ha⁻¹ de CaCO₃ + MgCO₃ (na proporção 2:1) nos tratamentos 0, 180, 360, 540 e 720 kg P₂O₅ ha⁻¹, respectivamente.

Os teores de potássio disponível, pH em água e índice SMP, cálcio e magnésio trocáveis, alumínio trocável e saturação com alumínio no solo após cada um dos quinze cultivos estão apresentados nos Anexos 4, 5, 6 e 7, respectivamente.

A colheita das plantas foi realizada aproximadamente aos 30 DAE, quando a velocidade do crescimento vegetativo diminuiu. Na colheita, a parte aérea das plantas foi cortada rente ao solo e este foi tamisado em malha de 2 mm para separação das raízes (Anexo 8). A parte aérea e as raízes das plantas foram secas em estufa a 55 °C até peso constante e pesadas para determinação da matéria seca. Após, as raízes foram lavadas com HCl 0,5 mol l⁻¹ e água destilada para retirada dos resíduos de solo e secas em estufa novamente. A parte aérea e as raízes foram moídas e determinados os teores de fósforo no tecido vegetal, segundo metodologia descrita por Tedesco et al. (1995).

Tabela 2 Manejo do solo e culturas durante os quinze cultivos realizados em casa de vegetação.

Cultivo	Período	Massa de solo	Espécie	Colheita	Número de plantas	Nutrientes adicionados
		g vaso ⁻¹		DAE ⁽¹⁾		----- mg vaso ⁻¹ -----
1	21/02/00 a 06/04/00 07/04/00	2000	milheto	31	15	N = 90; K = 100; Ca = 40; Mg = 20; S = 30; Zn = 2; B = 2
2	a 23/05/00 24/05/00	1841	aveia	39	15	N = 30
3	a 05/07/00 06/07/00	1800	aveia	38	15	N = 60
4	a 29/08/00 30/08/00	1741	aveia	41	15	N = 60
5	a 15/10/00 16/10/00	1632	milho	36	4	N = 60; K = 60; Ca = 60; Mg = 30; S = 60; Zn = 2; B = 2; Cu = 1; Mo = 0,1
6	a 29/11/00 30/11/00	1557	soja	38	7	N = 30
7	a 29/12/00 30/12/00	1550	soja	21 ⁽²⁾	7	N = 30; aplicação de calcário
8	a 05/02/01 06/02/01	1540	soja	32	8	N = 30
9	a 23/03/01 24/03/01	1430	soja	35	8	N = 30
10	a 20/05/01 21/05/01	1402	crotalária	46	4	N = 30
11	a 20/07/01 21/07/01	1368	centeio	61	12	N = 60
12	a 15/09/01 16/09/01	1319	centeio	40	12	N = 60
13	a 01/11/01 02/11/01	1296	soja	36	10	N = 30
14	a 17/12/01 18/12/01	1258	soja	38	10	N = 30
15	a 25/01/02	1212	soja	36	10	N = 30

⁽¹⁾ DAE = Dias após a emergência; ⁽²⁾ colheita antecipada por problemas de toxidez de alumínio.

Após a colheita, o solo tamisado foi homogeneizado, acondicionado em caixas de madeira de 50x30x15cm e seco em estufa a 55 °C por, em média, quatro dias. Após isto foram retiradas amostras de aproximadamente 30 gramas para as análises químicas e o solo restante pesado e recolocado nos vasos para um novo cultivo.

2.4.3 Análises Químicas

Nas amostras de solo coletadas antes dos cultivos em casa de vegetação e nas coletadas após cada cultivo foram analisados o teor de fósforo disponível pelos extratores de Mehlich 1 (Mehlich, 1953), descrito por Tedesco et al. (1995); Mehlich 3 (Mehlich, 1984) e resina trocadora de ânions em lâminas (descrito por Miola, 1995). Após todos os cultivos foram determinados o pH-H₂O, Índice SMP, cálcio, magnésio e alumínio trocáveis e potássio disponível, segundo metodologias descritas por Tedesco et al. (1995).

Nas amostras originais de solo e aquelas coletadas em todas as repetições após o terceiro, sexto, nono, décimo segundo e décimo quinto cultivos foi realizado o fracionamento químico do fósforo de acordo com a metodologia de Hedley et al. (1982) com as modificações propostas por Condron et al. (1985), descrita a seguir. Amostras de 0,500 g foram extraídas, seqüencialmente, com resina trocadora de ânions (placas AR 103 QDP 434), NaHCO₃ 0,5 mol l⁻¹, NaOH 0,1 mol l⁻¹, HCl 1,0 mol l⁻¹ e NaOH 0,5 mol l⁻¹. Após as extrações anteriores, o solo remanescente foi seco em estufa e submetido à digestão com H₂SO₄ + H₂O₂ + MgCl₂ saturado (Brookes & Powson, 1981). O fósforo inorgânico dos extratos alcalinos de NaHCO₃ e NaOH foi analisado pelo método de Dick & Tabatabai (1977). Nos extratos alcalinos foi determinado o fósforo total por digestão com persulfato de amônio + ácido sulfúrico em autoclave (USEPA, 1971), sendo o Po obtido pela diferença entre fósforo total e fósforo inorgânico. O fósforo dos extratos ácidos foi determinado segundo a metodologia de Murphy & Riley (1962). O procedimento laboratorial para realização do fracionamento de Hedley foram esquematizada na Figura 2.

Nas amostras originais de solo e naquelas coletadas após o terceiro, sexto, nono, décimo segundo e décimo quinto cultivos, também foram

realizadas análises de carbono orgânico (EMBRAPA, 1997), fósforo total (modificado de Olsen & Sommers, 1982), fósforo orgânico total (Olsen & Sommers, 1982), fósforo na biomassa microbiana (Rheinheimer, 2000), atividade de fosfatases ácidas (Tabatabai & Bremner, 1969) e fósforo inorgânico e fósforo orgânico extraíveis por NaOH 0,1 mol l⁻¹ (adaptado de Hedley et al., 1982).

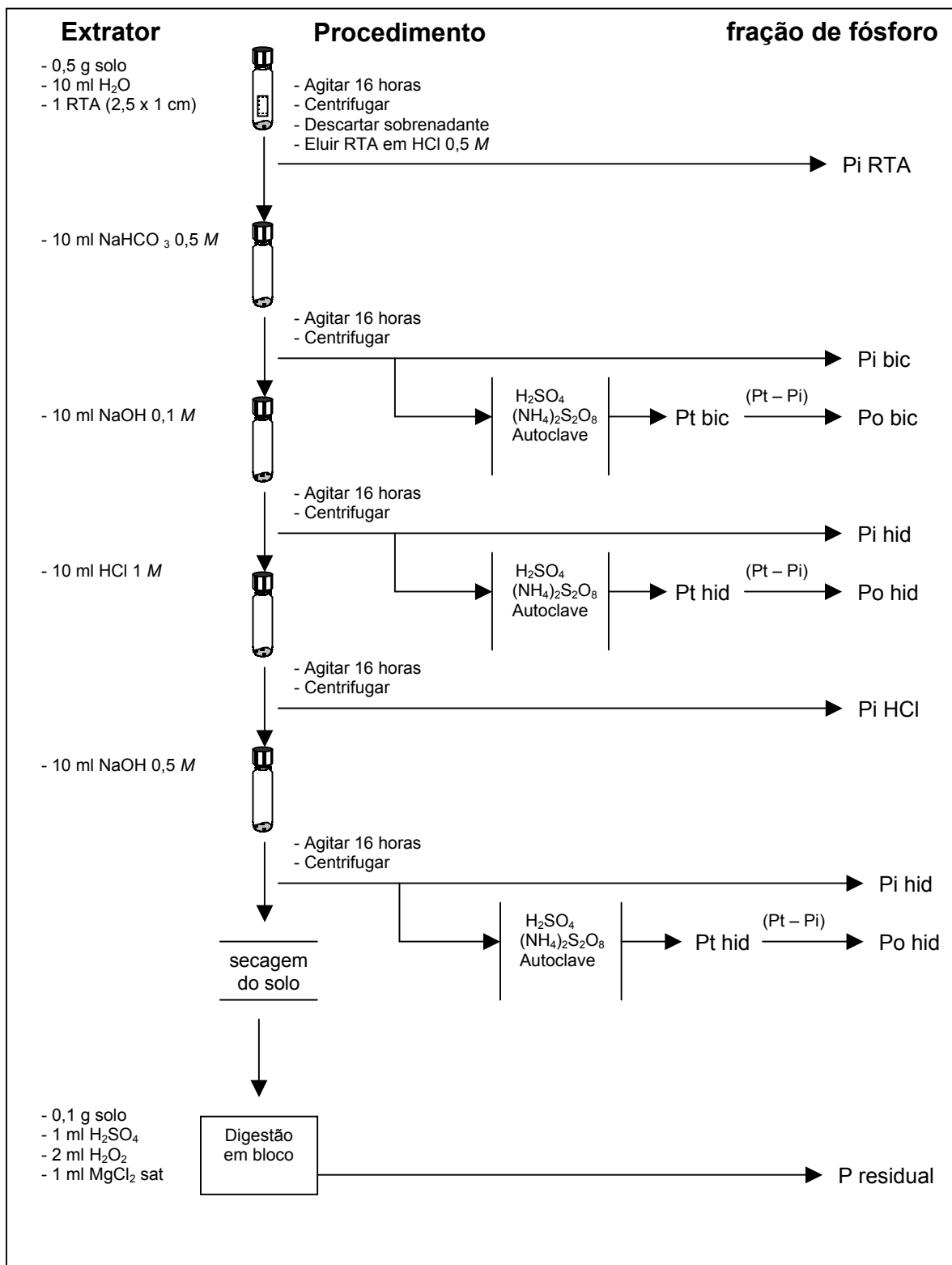


Figura 2 Esquema da técnica do fracionamento de fósforo proposto por Hedley et al. (1982) com as modificações de Condrón et al. (1985).

2.4.4 Análises Estatísticas

Os resultados de produção de matéria seca das plantas e teores de fósforo no tecido vegetal e no solo foram submetidos à análise de variância e, quando os efeitos foram significativos, foram ajustadas equações de regressão para os dados quantitativos. Para a escolha das equações, foram testados os modelos linear e quadrático pelo teste F, escolhendo-se aquele com significância maior que 95% ($\alpha < 0,05$) e, no caso dos dois serem significativos, optou-se pelo modelo de maior grau. Já os dados qualitativos, quando da significância dos efeitos apontada pela análise da variância, foram submetidos ao teste de comparação de médias DMS (diferença mínima significativa), tomando por base os níveis de significância maiores que 95% ($\alpha < 0,05$).

Foram realizadas análises de correlação linear simples de Pearson entre os dados de absorção de fósforo pelas plantas e os métodos de estimativa de fósforo disponível. Foram consideradas correlações com níveis de significância maiores que 95% ($\alpha < 0,05$).

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste experimento são discutidos em dois subitens. O primeiro trata dos resultados referentes à produção de matéria seca das plantas e absorção de fósforo nos quinze cultivos sucessivos realizados em casa de vegetação. O segundo aborda as modificações ocorridas nas frações de fósforo do solo e outros atributos químicos relacionados.

2.5.1 Produção de Matéria Seca e Absorção de Fósforo Pelas Plantas

Os resultados de produção de matéria seca da parte aérea e raízes das plantas nos quinze cultivos em casa de vegetação (Tabela 3) mostraram que até o quarto cultivo a resposta das culturas foi crescente com o aumento da dose de fósforo dos tratamentos. As equações ajustadas para produção da parte aérea, raízes e produção total foram lineares até o terceiro cultivo e quadráticas no quarto cultivo, todas apresentando coeficientes angulares positivos. As equações, até o quarto cultivo, apresentaram altos coeficientes de determinação, descrevendo satisfatoriamente o comportamento das plantas (Anexo 11).

A partir do quinto cultivo foi observada redução de produção no tratamento com maior adição de fósforo ($720 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$). Concomitantemente, observaram-se sintomas de deficiência de fósforo, principalmente neste tratamento (Anexo 9). Primeiramente, atribuiu-se esse comportamento à maior extração de fósforo pelas plantas dos cultivos anteriores no tratamento com a maior dose de fósforo, diminuindo a disponibilidade para os cultivos subseqüentes. Porém, essa tendência agravou-se no sexto e sétimo cultivos, onde os tratamentos 540 e $720 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ produziram menos que o tratamento $360 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$. Após análises de solo coletadas durante a fase vegetativa das plantas no sétimo cultivo, foi constatado alta acidez do solo (Anexo 3). Assim, antes da colheita do sétimo cultivo, foram adicionadas doses de carbonato de cálcio e magnésio para elevar a saturação com bases a 70% da CTC.

A adição de calcário durante o sétimo cultivo provocou a diminuição da acidez do solo nos cultivos subseqüentes. Porém, esse efeito refletiu na produtividade das culturas apenas a partir do nono cultivo, quando foi observado maior produção de matéria seca no tratamento 540 kg P₂O₅ ha⁻¹. Devido à acentuada acidez no tratamento 720 kg P₂O₅ ha⁻¹, este apresentou novamente a maior produção de matéria seca apenas no décimo cultivo (Tabela 3). A partir do décimo cultivo as respostas das plantas às doses de fósforo cessaram, não havendo aumento de produção de matéria seca com o aumento da dose de fósforo aplicada. Isso foi observado para a produção da parte aérea nos cultivos 13 e 14, raízes nos cultivos 10, 11, 13 e 15 e para a produção total (parte aérea + raízes) nos cultivos 10, 11, 13 e 15.

A dificuldade de separação do solo aderido às raízes, principalmente das finas, fez com que os dados de produção de raízes e fósforo absorvido pelas raízes apresentassem alto coeficiente de variação (Tabelas 3 e 4).

A produção das espécies de inverno (aveia e centeio) foi menor que a das espécies de verão (milheto, milho, crotalária e soja) (Tabela 3). As culturas de inverno possuem geralmente ciclo mais logo e acúmulo de matéria seca mais lento e, por isso, produziram menos durante o período de crescimento a que foram submetidas na casa de vegetação. Dentre as culturas de verão, as mais produtivas foram o milheto e a soja. Como o milheto é uma espécie robusta e foi utilizado no primeiro cultivo, onde a disponibilidade de fósforo era maior, apresentou alta resposta aos níveis de fósforo disponível no solo. A soja, por tolerar ambientes de fertilidade mais baixa que outras culturas como o milho, apresentou alta produção de matéria seca, principalmente após a correção da acidez do solo. Já a crotalária, como outras leguminosas de estação quente, por exigir altas doses de fósforo para seu desenvolvimento (CFS – RS/SC, 1994), teve baixo desempenho produtivo, pois foi cultivada após nove cultivos sem adição de fósforo. O milho se mostrou uma espécie altamente exigente na disponibilidade de fósforo, onde todos os tratamentos apresentaram sintomas de deficiência de fósforo (Anexo 9). Os sintomas de deficiência em outras espécies foram menos visíveis, mesmo em cultivos posteriores ao milho (Anexos 9 e 10).

Tabela 3 Produção de matéria seca, em g vaso⁻¹, da parte aérea, raízes e total das plantas submetidas a doses de fósforo, nos quinze cultivos sucessivos realizados em casa de vegetação.

Tratamento	Cultivo															DMS ¹
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Kg P ₂ O ₅ ha ⁻¹	----- Parte aérea -----															
0	0,54	0,71	0,58	0,58	1,38	2,44	2,61	3,04	6,58	0,73	1,27	0,65	7,08	9,12	4,52	1,09
180	1,38	0,82	0,64	0,61	1,89	3,53	3,01	4,06	7,38	0,99	1,30	0,76	7,44	9,82	4,47	0,43
360	2,61	1,08	0,90	0,60	2,07	5,15	3,93	6,08	9,63	1,31	1,36	0,59	7,83	10,33	5,32	0,50
540	4,54	1,43	0,92	0,95	2,31	4,34	3,21	5,69	10,29	1,38	1,49	0,87	6,65	9,15	5,11	0,72
720	5,42	1,60	1,12	1,27	1,95	4,45	2,80	4,27	9,46	1,39	1,49	1,13	6,74	9,72	4,64	0,60
	----- Raízes -----															
0	0,25	0,47	0,39	0,57	1,42	0,42	1,25	1,36	2,12	1,72	1,00	0,63	1,61	6,82	4,10	0,72
180	0,47	0,53	0,50	0,50	1,73	0,91	1,45	2,41	2,49	1,48	1,48	0,91	1,84	8,70	3,76	1,51
360	0,80	0,81	0,78	0,43	1,51	1,63	2,66	5,11	5,07	3,53	1,18	0,59	1,83	9,15	3,96	1,03
540	2,03	1,13	0,71	0,69	1,55	1,47	1,96	3,32	5,02	2,12	1,30	1,00	1,71	9,47	4,58	1,07
720	2,35	1,23	0,96	1,54	1,71	1,27	1,44	2,13	3,72	2,05	1,30	1,81	1,71	8,04	3,41	0,74
	----- Total -----															
0	0,79	1,18	0,97	1,14	2,80	2,90	3,86	4,41	8,70	2,45	2,27	1,28	8,69	15,94	8,62	1,48
180	1,85	1,35	1,15	1,12	3,62	4,44	4,46	6,47	9,87	2,47	2,76	1,67	9,27	18,51	7,85	1,61
360	3,41	1,89	1,69	1,03	3,58	6,78	6,59	11,19	14,70	4,85	2,54	1,18	9,65	19,48	9,28	1,14
540	6,57	2,56	1,63	1,64	3,86	5,81	5,17	9,01	15,30	3,49	2,79	1,87	8,35	18,61	9,69	1,34
720	7,77	2,83	2,08	2,81	3,66	5,72	4,23	6,40	13,18	3,44	2,79	2,94	8,45	17,76	8,05	1,07

¹ Médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$). CV Parte aérea = 17,45; CV raízes = 41,77; CV produção total = 20,40.

Tabela 4 Teores de fósforo acumulado no tecido vegetal, em mg vaso⁻¹, da parte aérea, raízes e total das plantas submetidas a doses de fósforo, nos quinze cultivos sucessivos realizados em casa de vegetação.

Tratamento	Cultivo															DMS ¹
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Kg P ₂ O ₅ ha ⁻¹	----- Parte aérea -----															
0	1,16	0,53	0,54	0,57	1,14	4,86	7,04	11,82	9,89	0,86	2,52	0,63	6,60	7,05	6,53	1,12
180	3,31	0,68	0,97	0,65	1,47	4,62	6,15	14,74	8,71	1,05	3,33	1,11	7,19	7,79	7,00	1,12
360	6,99	0,95	1,93	0,61	1,60	5,37	5,60	12,72	6,34	2,39	3,38	0,75	6,98	9,66	8,18	1,47
540	9,25	1,50	1,87	1,52	1,72	4,44	5,25	12,96	8,90	3,31	5,52	1,20	6,63	11,22	8,04	1,57
720	13,72	1,83	1,83	1,75	1,46	5,16	5,23	15,76	10,97	5,20	6,81	2,54	7,18	11,95	7,48	1,77
	----- Raízes -----															
0	0,14	0,48	0,31	0,40	0,42	0,42	1,61	4,35	2,51	1,97	1,62	0,57	1,51	6,28	3,78	1,19
180	0,30	0,52	0,60	0,40	0,53	0,72	1,22	4,65	2,42	1,49	2,53	0,96	1,70	9,02	3,44	1,58
360	0,95	0,74	0,91	0,30	0,50	1,14	2,64	11,83	4,95	3,88	1,97	0,79	1,48	11,81	3,87	1,77
540	2,37	1,17	0,80	0,80	0,51	1,10	2,17	7,09	4,64	2,43	2,73	1,28	1,64	12,56	4,67	1,64
720	2,97	1,37	0,94	1,60	0,62	1,03	2,01	5,66	4,59	2,58	2,98	2,92	2,32	14,34	3,50	1,65
	----- Total -----															
0	1,31	1,01	0,84	0,97	1,56	5,28	8,65	16,17	12,39	2,84	4,13	1,19	8,11	13,33	10,31	1,78
180	3,61	1,20	1,57	1,05	2,00	5,35	7,37	19,39	11,13	2,53	5,85	2,07	8,89	16,81	10,44	1,99
360	7,94	1,69	2,85	0,92	2,10	6,51	8,24	24,55	11,28	6,27	5,34	1,54	8,45	21,48	12,05	2,60
540	11,62	2,63	2,67	2,32	2,27	5,54	7,41	20,05	13,54	5,74	8,25	2,49	8,28	23,79	12,71	2,10
720	16,69	3,20	2,77	3,35	2,08	6,19	7,24	21,42	15,56	7,78	9,79	5,46	9,50	26,29	10,98	2,30

¹ Médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$). CV Parte aérea = 24,25; CV raízes = 51,32; CV produção total = 24,14.

As diferenças na produção de matéria seca entre as espécies é explicada por suas diferentes habilidades em absorver fósforo, quer pela área do sistema radicular ou pela taxa de absorção por unidade de superfície radicular (Barber & Silberbush, 1984), além de sua capacidade de associação micorrízica. Essa habilidade é inerente à espécie e dependente da sua capacidade de resposta ao estresse nutricional, desencadeando mecanismos para contornar o problema de baixa disponibilidade de fósforo (Marschner, 1995; Rhaghothama, 1999).

A absorção de fósforo pelas plantas nos quinze cultivos (Tabela 4) mostra que no primeiro cultivo as plantas de milho absorveram grande quantidade de fósforo. Nos cultivos posteriores, as diferenças na absorção pelo aumento da dose de fósforo foram menores (Tabela 4 e Anexo 12), mostrando que as diferenças nos teores de fósforo disponível diminuíram, o que será discutido posteriormente.

Os cultivos onde ocorreram as maiores quantidades de fósforo absorvido, exceto o primeiro, foram aqueles com soja (cultivos 8, 9, 13, 14 e 15) durante a primavera e/ou verão e após a adição de calcário, sendo esse resultado devido à combinação das maiores produções de matéria seca e percentuais de fósforo no tecido vegetal (Anexo 13). A habilidade do centeio em absorver fósforo também foi alta, pois mesmo sendo cultivado no décimo primeiro e décimo segundo cultivos, os teores de fósforo no tecido vegetal foram altos e crescentes com o aumento da dose de fósforo, comparativamente com as outras espécies. Por outro lado, se pode confirmar a baixa eficiência do milho na absorção de fósforo, onde os percentuais de P no tecido foram mais baixos do que para as outras espécies (Anexo 13).

No somatório da produção de matéria seca e fósforo absorvido nos quinze cultivos (Tabela 5), foi observado que a produção de matéria seca teve um comportamento quadrático, apresentando queda de produção nas maiores doses de P, influenciada pelos problemas relacionados à acidez do solo, conforme relatado anteriormente. Por outro lado, a absorção de fósforo acumulada nos quinze cultivos apresentou comportamento linear. Esse comportamento é comum em ensaios de casa de vegetação (Bahia Filho &

Braga, 1975; Sims & Ellis, 1983; Muniz et al., 1987; Fabres et al., 1987; Rein, 1991; Kroth, 1998), pois a produção de matéria seca é afetada também por outros fatores ambientais como a disponibilidade de outros nutrientes, enquanto que a absorção de fósforo é função, principalmente, dos teores disponíveis no solo.

O comportamento das plantas nos quinze cultivos em casa de vegetação mostrou que, mesmo com baixa disponibilidade de fósforo no solo há crescimento, mas de forma diferenciada e dependente da capacidade da planta adaptar-se ao nível de estresse nutricional. Porém, a produção das plantas é visivelmente afetada pelos baixos teores de fósforo no solo, sendo incompatível com sistemas de produção agrícola baseados em altas produtividades. Assim, a utilização de solos com baixa disponibilidade de fósforo sem a adição de fertilizantes só é possível em sistemas agrícolas de baixo nível tecnológico e/ou sem fins comerciais.

Tabela 5 Produção total de matéria seca e absorção de fósforo nos quinze cultivos realizados em casa de vegetação.

Tratamento	Matéria seca			Fósforo absorvido		
	Parte aérea	Raízes	Total	Parte aérea	Raízes	Total
	----- g vaso ⁻¹ -----			----- mg kg ⁻¹ solo -----		
0	41,83	24,13	65,96	43,47	19,18	62,65
180	48,10	29,16	77,86	47,98	22,24	70,22
360	58,79	39,04	97,83	50,73	33,97	84,70
540	58,33	38,06	96,39	57,26	32,79	90,05
720	57,45	34,67	92,12	67,19	35,20	102,39

2.5.2 Dinâmica das Formas de Fósforo no Solo com os Cultivos

2.5.2.1 Fósforo disponível

Na Tabela 6 são apresentados os teores de fósforo disponível no solo, estimado pelos extratores Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA nas amostras iniciais e aquelas retiradas após cada um dos quinze cultivos realizados em casa de vegetação. Os resultados obtidos mostram que os teores antes dos cultivos eram crescentes com o aumento da dose de fósforo, apresentando grande incremento nos teores a partir da dose 540 kg ha⁻¹ de P₂O₅. Por isso, as equações ajustadas para o solo inicial foram quadráticas, sendo o sinal do componente quadrático da equação (x²) positivo (Anexo 14). Já os componentes lineares das equações (x) foram, em sua maioria, negativos para os métodos Mehlich 1 e Mehlich 3, mostrando que nas doses iniciais (0, 180 e 360 kg ha⁻¹ de P₂O₅) a detecção do incremento de fósforo disponível com o aumento da dose aplicada foi pequena ou inexistente, sendo mais eficiente nos tratamentos com maior acúmulo de fósforo (Shelton & Coleman, 1968).

Esta sensibilidade do extrator de Mehlich 1 já foi estudada por Rheinheimer et al. (2004) e é conhecida pela CFS-RS/SC (1994), pois no enquadramento dos teores de fósforo em classes de disponibilidade, separa os grupos de solos em função dos teores de argila, atribuindo aos mais argilosos como nesse caso, menor valor para o nível crítico. Porém, observa-se que este extrator também é sensível à depleção do fósforo disponível, embora a RTA tenha maior sensibilidade, o que a torna um eficiente extrator para solos argilosos (Rheinheimer et al., 2004).

Tabela 6 Teores de fósforo no solo, em mg kg^{-1} , extraídos pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e resina trocadora de ânions (RTA), no solo inicial e em amostras coletadas após cada um dos quinze cultivos realizados em casa de vegetação.

Tratamento	Método	Cultivo															DMS ²	
		INICIAL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		15
0	Meh 1	6,1	6,4	6,4	8,1	6,1	6,2	5,5	6,3	5,9	5,0	4,4	4,4	5,1	5,2	4,8	5,1	1,82
	Meh 3	5,5	5,9	6,7	5,0	5,3	4,7	4,9	4,3	4,3	3,3	2,7	2,5	2,7	3,0	2,8	2,3	1,22
	RTA	8,5	7,6	6,4	7,7	6,6	5,7	6,1	5,7	6,6	5,7	2,9	2,9	3,7	2,7	4,6	4,8	0,79
	DMS ¹	0,80	1,20	0,83	3,81	0,98	1,31	1,08	0,98	1,03	1,12	0,39	0,45	1,78	1,51	1,14	1,59	
180	Meh 1	8,9	7,7	7,9	7,6	7,4	7,6	7,0	6,4	6,0	5,6	5,2	5,1	5,2	4,1	5,0	4,0	1,09
	Meh 3	8,3	7,5	7,7	5,4	4,2	4,2	6,2	4,7	5,1	4,3	3,3	2,9	2,9	2,9	2,7	2,2	1,54
	RTA	11,4	9,7	8,5	9,3	8,4	6,7	7,0	6,7	9,6	7,7	4,1	4,5	5,7	4,8	5,9	6,0	1,14
	DMS	1,38	1,90	1,11	1,79	2,82	1,98	1,76	0,94	1,32	0,78	0,65	0,53	1,04	0,75	1,04	0,85	
360	Meh 1	10,8	8,3	9,9	7,9	7,6	8,4	7,2	5,7	6,2	5,8	5,7	5,0	4,9	5,1	4,7	4,5	1,65
	Meh 3	9,7	7,2	7,4	5,7	5,4	5,4	5,4	5,1	5,5	4,2	3,1	2,9	3,2	4,1	2,9	2,1	1,52
	RTA	13,5	10,8	9,8	10,1	8,9	7,7	8,7	10,6	11,3	8,8	4,7	5,4	6,3	7,9	6,7	6,2	1,16
	DMS	1,96	2,00	3,14	1,75	2,07	0,91	0,83	2,29	0,86	1,11	0,81	1,24	0,81	1,47	0,82	0,71	
540	Meh 1	20,0	16,4	16,6	16,5	14,1	13,5	12,0	12,3	12,4	11,7	10,6	9,7	8,7	9,9	8,2	6,1	2,13
	Meh 3	22,8	18,6	18,0	16,1	11,9	11,3	12,1	9,8	9,4	8,9	6,9	5,9	5,8	6,1	5,1	3,5	1,32
	RTA	21,1	21,2	19,1	15,8	16,5	14,7	15,5	17,2	17,4	15,0	12,1	11,0	12,1	10,5	10,1	10,4	1,62
	DMS	2,66	1,18	3,46	1,51	1,98	1,32	2,30	0,76	2,59	0,99	1,34	1,17	1,30	2,61	2,60	2,11	
720	Meh 1	27,1	21,6	19,9	19,8	18,9	15,4	16,8	15,2	17,2	15,1	14,8	12,4	10,9	11,4	10,1	6,2	2,64
	Meh 3	32,3	25,4	31,9	19,8	18,9	15,1	15,9	12,5	14,0	15,5	9,6	8,7	7,2	7,5	7,2	4,9	2,63
	RTA	30,1	27,0	25,9	23,0	23,1	19,0	21,4	23,1	19,6	18,4	13,9	14,6	15,4	13,3	12,4	12,3	1,93
	DMS	5,98	4,41	2,58	3,76	3,46	3,77	2,30	2,02	1,88	1,65	0,93	1,12	0,85	2,79	0,80	1,40	

¹ Médias na coluna com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$).

² Médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$).

CV Meh 1 = 14,47; CV Meh 3 = 15,16; CV RTA = 8,73.

Para o método RTA, o sinal negativo do componente linear das equações foi observado apenas do terceiro até o sétimo cultivo (Anexo 14). Provavelmente a aplicação de calcário, que foi realizada ao final do sétimo cultivo, facilitou a dessorção do fósforo nos cultivos subseqüentes pelo aumento do pH, promovendo maior diferenciação dos níveis de fósforo disponível, principalmente nas doses mais baixas. Como os métodos Mehlich 1 e Mehlich 3 não detectaram essa mudança, acredita-se que o método RTA é mais sensível do que aqueles extratores para estimativa dos teores de fósforo disponível em solos argilosos, o que é confirmado pela maior repetibilidade, medida pelo coeficiente de variação no método RTA (8,73%) em relação aos métodos Mehlich 1 (14,47%) e Mehlich 3 (15,16%). Ao sétimo e/ou oitavo cultivos foi observado um pequeno aumento da disponibilidade de fósforo no solo pelo método RTA e foi atribuído à aplicação de calcário durante o sétimo cultivo, o que diminuiu a energia de ligação do fósforo aos colóides e facilitou sua dessorção. O aumento da disponibilidade pela adição de calcário foi confirmado pelo aumento da produção de matéria seca e absorção de fósforo pelas plantas (Tabelas 3 e 4).

Os teores de fósforo disponível diminuíram após os cultivos em todos os tratamentos e foram detectados pelos três extratores (Tabela 6). Ainda, a diminuição dos teores disponíveis foi mais acentuada no tratamento com maior adição de fósforo. Pelo método Mehlich 1, o tratamento $720 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ tinha 4,4 vezes mais fósforo que o tratamento $0 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ no solo antes dos cultivos, caindo para 2 vezes após os quinze cultivos. Pelo método Mehlich 3, essa diferença caiu de 5,9 vezes para 2,2 vezes após os cultivos. Já pelo método RTA, a diferença caiu de 3,5 vezes para 2,6 vezes após os cultivos. A diminuição mais acentuada dos teores disponíveis no tratamento $720 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ se deveu a maior absorção de fósforo pelas plantas (Tabela 5). Embora a diferença nos teores entre os tratamentos tenha diminuído após quinze cultivos sucessivos em casa de vegetação, os métodos ainda estimaram teores crescentes com o aumento da dose.

Ao analisar o solo inicial antes dos cultivos, nos tratamentos com menor disponibilidade de fósforo ($0, 180$ e $360 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$) a RTA extraiu

mais fósforo que o Mehlich 1 e Mehlich 3, enquanto nos tratamentos com maior disponibilidade (540 e 720 kg P₂O₅ ha⁻¹) não houve diferença nos teores extraídos pelos três métodos (Tabela 6). Esse comportamento ocorreu porque normalmente acontecem fenômenos de exaustão do extrator e readsorção de fósforo ao solo, principalmente no método Mehlich 1, mas ocorrente também no Mehlich 3 (Cajuste & Kussow, 1974; Bahia Filho et al., 1983) e esses problemas são mais acentuadas em solos argilosos. Por isso, quando há baixa disponibilidade, a quantidade que deixa de ser contabilizada por estes métodos pode perfazer uma grande parcela do fósforo disponível. Assim, é de se esperar que em solos com baixos teores de fósforo disponível o método RTA extraia mais fósforo que os métodos Mehlich 1 e Mehlich 3, já que o método RTA não apresenta estas limitações. Por outro lado, nos solos com alta disponibilidade, a quantidade de fósforo que deixa de ser contabilizada pelo Mehlich 1 e Mehlich 3, por causa da exaustão e readsorção, pode ser relativamente menor em comparação ao montante extraído e, assim, as diferenças ficam despercebidas entre os extratores RTA, Mehlich 1 e Mehlich 3.

Na maioria dos cultivos, a capacidade de extração do Mehlich 3 foi menor ou igual ao Mehlich 1, o que difere das informações de diversos autores, os quais geralmente encontram que o Mehlich 3 extrai de 50 a 100% mais fósforo que o Mehlich 1, devido à presença de reagentes complexantes que atenuariam a readsorção do fósforo aos colóides (Wolf & Baker, 1985; Moreira et al., 1997; Sims, 1989; Kroth, 1998).

As diferenças entre os teores de fósforo disponível no solo antes e após quinze cultivos (ΔP) estimadas pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA são apresentadas na Tabela 7 e mostram que a diminuição dos teores de fósforo detectada pelos métodos é muito menor que a quantidade de fósforo absorvida pelas plantas. Esse comportamento é devido ao tamponamento do fósforo lábil por outras formas de menor labilidade e também pela baixa capacidade de extração dos métodos químicos em solos com alto teor de argila, como observado por Novais & Kamprath (1978). Eles realizaram nove cultivos sucessivos em casa de vegetação e observaram que em solos com

teor de argila menor que 100 g kg^{-1} o coeficiente angular da equação linear ajustada para fósforo absorvido contra teor de fósforo no solo por Mehlich 1 foi próximo da unidade (1,0). Já no solo com 420 g kg^{-1} de argila, o coeficiente angular foi de 0,14, mostrando que em solos mais argilosos a proporcionalidade não se verifica pela menor capacidade de extração do Mehlich 1. Aquino & Hanson (1984) também observaram, após sete cultivos sucessivos em casa de vegetação, que quando aumentava o teor de argila do solo, diminuía o coeficiente angular da equação ajustada para fósforo absorvido contra teor de fósforo no solo por Mehlich 1. Semelhantemente, Bowman et al. (1978) observaram coeficiente angular de 0,918 quando os teores de fósforo de solos de textura arenosa foram estimados por RTA.

Tabela 7 Teores de fósforo absorvido pelas plantas nos quinze cultivos e diferença entre os teores de fósforo no solo original e aquele após quinze cultivos. Números entre parênteses são os percentuais de diminuição de P disponível em relação aos originais.

Tratamento	P absorvido	ΔP	ΔP	ΔP
		Mehlich 1	Mehlich 3	RTA
----- mg kg ⁻¹ solo -----				
0	62,65	- 1,0 (-17%)	- 3,2 (-59%)	- 3,8 (-44%)
180	70,22	- 4,8 (-55%)	- 6,1 (-73%)	- 5,4 (-47%)
360	84,70	- 6,4 (-59%)	- 7,6 (-79%)	- 7,3 (- 54%)
540	90,05	- 13,9 (-70%)	- 19,2 (-84%)	- 10,7 (-51%)
720	102,39	- 20,9 (-77%)	- 27,4 (-85%)	- 17,8 (-59%)

Pela Tabela 7, observa-se ainda que no tratamento sem adição de fósforo, o método RTA foi o que detectou maior ΔP e, nos tratamentos com adição de fósforo, o método que apresentou maiores valores de ΔP foi o Mehlich 3. O método Mehlich 1 foi o que detectou menores diferenças entre o fósforo inicial e o após os cultivos nos tratamentos com baixa adição de fósforo (0, 180 e 360 $\text{kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$). Isso pode ser devido ao caráter mais agressivo do Mehlich 1, onde os ácidos fortes do extrator dissolvem parcialmente os colóides do solo, extraindo, ao final dos cultivos, mais fósforo que o disponível às plantas. Esse comportamento também fica evidente quando observado os

valores percentuais, onde após quinze cultivos os teores de fósforo disponível por Mehlich 1 diminuíram 17, 55, 59, 70 e 77%, para os tratamentos 0, 180, 360, 540 e 720 kg P₂O₅ ha⁻¹, respectivamente. Pelo Mehlich 3, os teores diminuíram 59, 73, 79, 84 e 85% e pela RTA 44, 47, 54, 51 e 59%, para os mesmos tratamentos.

Na Tabela 8 são apresentadas as correlações entre as quantidades de fósforo absorvidas pelas plantas em cada cultivo e a disponibilidade de fósforo estimada também em cada cultivo pelos extratores Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA. Em geral, os coeficientes de correlação foram maiores para o fósforo acumulado na parte aérea, seguidos do fósforo total acumulado nas plantas. As piores correlações foram observadas para o fósforo nas raízes, o que é devido ao maior coeficiente de variação do componente raízes, conforme discutido anteriormente.

Foram observadas baixas correlações ao sétimo cultivo (Tabela 8) por causa da toxidez de alumínio (Anexo 3), que baixou a produção de matéria seca e absorção de fósforo nos tratamentos com maior adição de fertilizantes (Tabelas 3 e 4). As correlações entre a absorção de fósforo e o fósforo disponível pelos métodos não foram significativas do quinto ao nono cultivo, provavelmente por influência da alta acidez do solo, que começou incidir sobre a absorção de fósforo e produção de matéria seca a partir do quinto cultivo, sendo reestabelecido as condições normais apenas ao décimo cultivo, ou seja, aproximadamente 80 dias após a aplicação de calcário.

A partir do décimo cultivo as correlações foram variáveis, hora sendo significativas, hora não (Tabela 8), o que é devido a aproximação dos teores de fósforo disponível entre os tratamentos e a pouca ou não diferenciação de produção de matéria seca e absorção de fósforo entre os tratamentos (Tabelas 3 e 4).

Quando se utilizou o extrator Mehlich 1, foi observado correlação significativa com o fósforo acumulado na parte aérea das plantas em sete dos quinze cultivos, sendo significativa com $p > 0,01$ em quatro cultivos. Com o uso de Mehlich 3, houve correlação significativa também em sete cultivos, sendo em três com nível de significância de 0,01 ($p > 0,01$). Da mesma forma, com a

utilização de RTA, houve correlação significativa em sete dos quinze cultivos, porém em cinco deles o nível de significância foi $p > 0,01$. Para os dados de fósforo acumulado nas raízes, houve correlação significativa em quatro, quatro e cinco cultivos, sendo $p > 0,01$ em dois, dois e quatro cultivos, para os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA, respectivamente. Já na absorção total de fósforo pelas plantas, dos quinze cultivos realizados, houve correlação significativa em cinco, seis e seis cultivos, sendo $p > 0,01$ em quatro, quatro e cinco cultivos, para os mesmos métodos (Tabela 8).

Tabela 8 Coeficientes de correlação linear simples entre os teores de fósforo absorvido pelas plantas e os teores disponíveis no solo estimados pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA, nos quinze cultivos realizados em casa de vegetação.

Cultivo	P absorvido Parte Aérea			P absorvido Raízes			P absorvido total		
	Meh 1	Meh 3	RTA	Meh 1	Meh 3	RTA	Meh 1	Meh 3	RTA
1	0,966**	0,950*	0,971**	0,987**	0,981**	0,974**	0,977**	0,962**	0,977**
2	0,980**	0,969**	0,986**	0,978**	0,968**	0,985**	0,982**	0,971**	0,987**
3	0,750 ^{ns}	0,551 ^{ns}	0,681 ^{ns}	0,729 ^{ns}	0,584 ^{ns}	0,681 ^{ns}	0,750 ^{ns}	0,565 ^{ns}	0,686 ^{ns}
4	0,996**	0,999**	0,958*	0,935*	0,929*	0,970**	0,987**	0,986**	0,985**
5	0,382 ^{ns}	0,238 ^{ns}	0,379 ^{ns}	0,815 ^{ns}	0,773 ^{ns}	0,832 ^{ns}	0,546 ^{ns}	0,407 ^{ns}	0,546 ^{ns}
6	0,296 ^{ns}	0,029 ^{ns}	0,013 ^{ns}	0,675 ^{ns}	0,552 ^{ns}	0,605 ^{ns}	0,363 ^{ns}	0,335 ^{ns}	0,335 ^{ns}
7	-0,771 ^{ns}	-0,743 ^{ns}	-0,787 ^{ns}	0,260 ^{ns}	0,197 ^{ns}	0,332 ^{ns}	-0,714 ^{ns}	-0,736 ^{ns}	-0,670 ^{ns}
8	0,585 ^{ns}	0,594 ^{ns}	0,572 ^{ns}	-0,193 ^{ns}	-0,069 ^{ns}	0,100 ^{ns}	0,114 ^{ns}	0,242 ^{ns}	0,400 ^{ns}
9	0,610 ^{ns}	0,565 ^{ns}	0,331 ^{ns}	0,561 ^{ns}	0,585 ^{ns}	0,730 ^{ns}	0,958*	0,935*	0,813 ^{ns}
10	0,950*	0,952*	0,968**	0,082 ^{ns}	0,073 ^{ns}	0,178 ^{ns}	0,778 ^{ns}	0,777 ^{ns}	0,830 ^{ns}
11	0,993**	0,991**	0,988**	0,834 ^{ns}	0,843 ^{ns}	0,849 ^{ns}	0,976**	0,978**	0,976**
12	0,897*	0,934*	0,887*	0,917*	0,953*	0,912*	0,911*	0,947*	0,904*
13	0,167 ^{ns}	0,164 ^{ns}	0,250 ^{ns}	0,845 ^{ns}	0,819 ^{ns}	0,813 ^{ns}	0,613 ^{ns}	0,589 ^{ns}	0,629 ^{ns}
14	0,897*	0,959**	0,992**	0,774 ^{ns}	0,880*	0,976**	0,830 ^{ns}	0,919*	0,990**
15	0,305 ^{ns}	0,305 ^{ns}	0,511 ^{ns}	0,183 ^{ns}	0,093 ^{ns}	0,207 ^{ns}	0,291 ^{ns}	0,247 ^{ns}	0,438 ^{ns}
Todos	0,990**	0,983**	0,996**	0,779 ^{ns}	0,741 ^{ns}	0,777 ^{ns}	0,942*	0,920*	0,944*

* $p = 0,05$; ** $p = 0,01$; ^{ns} = não significativo; (n = 50).

Também foram calculadas as correlações entre os teores disponíveis no solo antes dos cultivos pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA e a absorção de fósforo total acumulada nos quinze cultivos. Na absorção de fósforo pela parte aérea, as correlações foram altas e significativas a $p > 0,01$ para todos os métodos, sendo 0,990, 0,983 e 0,996 para os métodos Mehlich

1, Mehlich 3 e RTA, respectivamente. Não houve correlação significativa entre o fósforo total acumulado pelas raízes e o disponível no solo pelos métodos. Isto diminuiu a significância ($p > 0,05$) e os coeficientes das correlações dos métodos com o fósforo total acumulado nas plantas, que foram de 0,942, 0,920 e 0,944, para os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA, respectivamente.

Pelo exposto, houve uma pequena superioridade do método RTA em relação aos outros. Porém, pela proximidade dos valores dos coeficientes de correlação, é importante ressaltar que todos os métodos foram semelhantes na previsão da disponibilidade de fósforo para as plantas e que todos seriam adequados para utilização na situação estudada.

2.5.2.2 Comportamento das formas de fósforo do fracionamento de Hedley com os cultivos

O fracionamento é um método de extrações seqüenciais numa mesma amostra, em cuja ordem são usadas substâncias com capacidade crescente de extração do nutriente estudado. No caso do fósforo, são usados extratores que estimam desde as formas lábeis até as recalcitrantes. O método proposto por Hedley et al. (1982) propõe a inclusão das formas orgânicas nas etapas que usam soluções alcalinas, o que não era previsto em propostas anteriores.

Na seqüência de extrações, apresentada no esquema da Figura 2, os extratores RTA e bicarbonato estimam o fósforo inorgânico disponível (P_{iRTA} e $P_{i bic}$), mas o segundo estima também fósforo orgânico ($P_{o bic}$). A estreita relação entre estas frações sugere que esses compartimentos são sensíveis à diminuição do conteúdo de fósforo na solução do solo e que, juntos, compõem o chamado fósforo lábil do solo. A alta labilidade da fração bicarbonato é relatada pela maioria dos autores que trabalharam com fracionamento de fósforo, indicando que os teores extraídos pela RTA não representam todo fósforo disponível do solo (Hedley et al., 1982; Tiessen et al., 1984; Cross & Schlesinger, 1995; Stewart & Sharpley, 1987; Sharpley & Smith, 1985; Friessen et al., 1987; Beck & Sanches, 1984; Tiessen et al., 1993; Araujo et al., 1993b; Linquist et al., 1997; Guo & Yost, 1998; Yost et al., 2000, entre outros). Devido

à grande importância na disponibilidade para as plantas das frações inorgânicas e orgânicas extraídas por bicarbonato, Adepetu & Corey (1979), Sharpley et al. (1987), Tiessen et al. (1994), Guerra et al. (1996) e Maroko et al. (1999) sugerem que essas formas fossem incluídas como parâmetros de disponibilidade de fósforo em sistemas com baixa disponibilidade e baixa adição de fertilizantes.

Na Tabela 9 são apresentados os teores de fósforo extraídos por RTA (P_{iRTA}), que é o primeiro extrator do fracionamento de Hedley. Os resultados mostram que os teores são similares aos extraídos pela RTA nas determinações após cada cultivo (Tabela 6). Igualmente ao encontrado no método RTA como avaliador da disponibilidade, os teores de fósforo foram crescentes com o aumento da dose de fertilizante aplicada e, em todos os tratamentos, diminuíram após os quinze cultivos sucessivos em casa de vegetação (Tabela 9). Como não é o principal objetivo deste trabalho, as equações de regressão entre os teores de fósforo estimados pelos extratores do fracionamento em função da dose de fósforo aplicada são apresentadas no Anexo 15.

Foi observado aumento dos teores de fósforo do terceiro para o sexto cultivo (Tabela 9). Concomitantemente, houve diminuição dos teores de fósforo orgânico extraído por bicarbonato ($P_{o_{bic}}$) (Tabela 10) indicando que os dois extratores são complementares e estimam fósforo do mesmo compartimento.

Tabela 9 Teores de fósforo inorgânico, em $mg\ kg^{-1}$, na fração RTA do fracionamento no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação.

Tratamento	Cultivo						DMS ¹
	0	3	6	9	12	15	
0	8,6	5,0	5,7	5,6	3,8	4,9	0,48
180	11,4	6,6	7,3	7,7	5,7	6,0	0,84
360	13,3	7,4	8,7	8,8	7,3	7,0	1,33
540	21,0	12,6	15,6	14,7	12,4	10,8	1,15
720	30,0	19,3	21,2	18,8	14,0	11,8	1,74

¹ CV = 9,05; médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$).

Assim como para o Pi_{RTA} , os teores de Pi_{bic} foram crescentes com o aumento da dose de fósforo aplicada. Por outro lado, os teores de Pi não diminuíram até o décimo segundo cultivo nos tratamentos 180 e 360 kg P_2O_5 ha^{-1} e em nenhum momento no tratamento sem adição de fertilizantes. A depleção do Pi_{bic} foi mais evidente nos tratamentos 540 e 720 kg P_2O_5 ha^{-1} . Isso pode indicar que, pela maior carência de fósforo nos tratamentos com doses mais baixas, ocorreu o desencadeamento de um processo de reposição das formas lábeis pelas menos lábeis. Já nas doses mais altas, as frações lábeis suportaram mais a absorção, retardando o seu tamponamento por outras.

A partir do nono cultivo foi observado um significativo aumento nos teores de Po_{bic} , que perdurou até o décimo quinto cultivo (Tabela 10). Isso provocou aumento dos teores totais nessa fração, mostrando que houve migração de fósforo de outras frações para o Po_{bic} . Esse comportamento foi devido à aplicação de calcário ao sétimo cultivo, o que estimulou a atividade microbiana do solo, provocando imobilização de fósforo em formas orgânicas lábeis e transformação de formas mais estáveis de Po em formas mais lábeis, como reportado por Sharpley & Smith (1985). Isso é concordante com os resultados de Chen et al. (2002), que observaram aumento de Po_{bic} na rizosfera de plantas de pinus provocada pelo aumento da BMS, atividade de fosfatases e excreção de mucilagens pelas raízes das plantas.

Houve pouca influência das doses de fósforo aplicadas no acúmulo de Po_{bic} , ocorrendo aumento significativo de Po com o aumento da quantidade de fertilizante aplicada apenas no décimo quinto cultivo (Anexo 15). Isso reforça as afirmações de vários autores de que o fósforo é acumulado principalmente em formas inorgânicas (Mackenzie et al., 1992a e b; Araújo et al., 1993a; Ball-Coelho et al., 1993; Beck & Sanches, 1994; Richards et al., 1995; Lindo et al., 1995; Schimidt et al., 1996; Friessen et al., 1997; Zang & Mackenzie, 1997; Rheinheimer & Anghinoni, 2001).

Tabela 10 Teores de fósforo inorgânico e orgânico, em mg kg^{-1} , na fração NaHCO_3 do fracionamento no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação.

Tratamento	Cultivo						DMS ¹
	0	3	6	9	12	15	
----- Pi _{bic} -----							
0	4,7	5,1	5,9	5,3	5,8	5,6	0,76
180	6,8	5,9	7,1	6,9	6,7	5,8	0,52
360	7,2	6,6	7,1	7,3	8,4	6,1	0,76
540	15,3	12,5	12,2	11,3	10,6	8,5	1,06
720	21,1	17,5	16,2	14,0	11,8	9,6	0,96
----- Po _{bic} -----							
0	19,8	20,7	17,0	24,1	24,4	25,9	1,39
180	19,5	21,2	17,0	23,6	25,2	25,4	2,23
360	19,7	19,5	15,8	23,8	23,8	28,3	2,06
540	20,4	19,6	16,5	27,3	25,4	28,8	1,57
720	18,6	21,6	16,7	24,8	27,2	30,0	3,17

¹ Médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$). CV Pi = 9,05; CV Po = 8,23.

O terceiro extrator do fracionamento de Hedley é o NaOH 0,1 mol l⁻¹. Este extrai formas inorgânicas e orgânicas de fósforo que não foram acessadas pela RTA e bicarbonato. O fósforo inorgânico é extraído pelos ânions OH⁻ da solução extratora que dissolvem uma porção do nutriente ligado ao ferro e alumínio nos colóides, hidrolizando-os (Fixen & Grove, 1990). A extração do fósforo orgânico pelo NaOH também ocorre por ação dos ânions OH⁻, que provocam a hidrólise parcial dos compostos orgânicos (Dalal, 1977). Como as formas inorgânicas lábeis já foram retiradas pelos extratores anteriores, o fósforo extraído por NaOH é de labilidade intermediária e provavelmente seja aquele que está associado aos colóides inorgânicos, principalmente os óxidos e caulinita, em ligações do tipo monodentado e bidentado. Já o fósforo orgânico extraído por NaOH pode ser das formas monoéster, diéster, fosfonatos e polifosfatos (Tate & Newman, 1982). Os fosfatos monoéster perfazem a maior parte do Po extraído por este método nos solos do Rio Grande do Sul (Rheinheimer et al., 2002) e são caracterizados pela alta

interação com os colóides do solo e, portanto, de baixa acessibilidade ao ataque microbiano.

Na fração de fósforo extraída com NaOH 0,1 mol l⁻¹ (Pi_{hid} e Po_{hid}), foi observado diminuição dos teores de Po após três cultivos, enquanto o Pi manteve-se estável (Tabela 11). Como não houve aumento nas frações mais lábeis (Pi_{RTA} e Pi_{bic}), provavelmente o fósforo proveniente da mineralização do Po_{hid} tenha sido absorvido pelas plantas ou readsorvido em outras formas de menor labilidade.

Tabela 11 Teores de fósforo inorgânico e orgânico, em mg kg⁻¹, na fração NaOH 0,1 mol l⁻¹ do fracionamento no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação.

Tratamento	Cultivo						DMS ¹
	0	3	6	9	12	15	
	Pi _{hid}						
0	57,3	58,9	66,6	104,9	104,0	81,6	4,39
180	57,7	60,1	71,5	115,0	112,0	93,7	3,31
360	60,6	61,4	68,7	110,6	113,5	93,5	3,40
540	91,6	89,4	97,0	146,7	148,8	117,5	6,19
720	98,7	112,6	116,9	164,1	162,6	131,3	8,45
	Po _{hid}						
0	93,2	76,44	92,54	47,98	50,10	46,55	6,53
180	106,0	87,05	99,22	55,54	56,39	50,89	8,18
360	103,6	85,39	104,86	51,84	51,07	50,97	6,54
540	115,8	91,58	87,76	53,89	54,67	66,66	12,75
720	128,1	97,97	89,24	52,72	55,46	63,34	20,28

¹ Médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$). CV Pi = 4,71; CV Po = 13,52.

Do terceiro para o sexto cultivo houve aumento de Pi_{hid} e Po_{hid} nos tratamentos com adição das menores doses de fertilizantes (0, 180 e 360 kg ha⁻¹ P₂O₅), resultando em aumento do P total desta fração. Isso indica que houve migração de Pi e Po de outras formas para esta, e pode estar associado à diminuição dos teores de Pi_{bic} e Po_{bic} observada ao sexto cultivo (Tabela 10). Do sexto para o nono cultivo ocorreu grande depleção do Po_{hid}, sendo parte deste transformado em formas orgânicas mais lábeis (Po_{bic}) e parte mineralizado. A mineralização de Po provocou a readsorção na fração Pi_{hid},

que apresentou grande aumento de teores. Esse fenômeno detectado ao nono cultivo se deve à adição de calcário no solo ao sétimo cultivo, que diminuiu a interação do fósforo com os colóides do solo pela competição dos sítios com os íons OH^- , facilitando sua extração. Também, o aumento na atividade microbiana do solo proporcionado pela calagem (Selbach, 1989) e diminuição da interação do Po com os colóides inorgânicos pode ter aumentado sua mineralização, como observado por Beck & Sanches (1994).

Do nono para o décimo segundo cultivo não houveram modificações na fração extraída com $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, mas após quinze cultivos houve alta depleção do Pi_{hid} e preservação do Po_{hid} . Com isso, os teores totais desta forma também diminuiriam, indicando que o Pi_{hid} atuou como fonte de fósforo, repondo a solução do solo quando da absorção das plantas.

Similarmente às frações anteriores, foi observado aumento de Pi com o aumento da dose de fósforo, porém isso não se aplica à fração orgânica, onde houve aumento de Po pela adição de fertilizantes apenas até o terceiro cultivo. Após este, os teores ficaram similares, voltando a apresentar tendência de aumento apenas no décimo quinto cultivo (Anexo 15).

O comportamento das frações inorgânicas e orgânicas extraídas por RTA, NaHCO_3 e $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ mostra que estas são sensíveis ao manejo do solo e que suas modificações ocorrem concomitantemente, onde tanto as lábeis quanto as de labilidade intermediária são tamponantes da solução do solo. Por outro lado, quando ocorre depleção em uma forma, outras podem ser desorvidas para tamponá-la, mas o fósforo proveniente destas pode ser readsorvido e/ou imobilizado pela BMS. Assim, os colóides do solo e os microrganismos agem como competidores das plantas pelo fósforo da solução.

Ao extrator $\text{HCl } 1 \text{ mol l}^{-1}$, utilizado após o $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, é atribuída a capacidade de desorção de formas inorgânicas de fósforo associadas ao cálcio (Cross & Schlesinger, 1995). A associação com este cátion pode ocorrer nos minerais primários, fosfatos de cálcio neoformados e também em fertilizantes fosfatados sem solubilização prévia (fosfatos naturais).

Os teores estimados por esse extrator (Pi_{HCl}) são apresentados na Tabela 12, onde se observa que foram crescentes com o aumento da dose de

fósforo (Tabela 12 e Anexo 15). Os teores de Pi_{HCl} aumentaram até o décimo segundo cultivo, atuando como dreno de fósforo do sistema. O acúmulo mais expressivo nesta fração ocorreu após a aplicação de calcário, indicando que houve neoformação de fosfatos de cálcio pelo aumento da atividade do cálcio na solução, o que facilita a formação destes compostos, conforme alertado por Rheinheimer (2000) e observado por Guo et al. (2000).

Tabela 12 Teores de fósforo inorgânico na fração HCl, em $mg\ kg^{-1}$, do fracionamento no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação.

Tratamento	Cultivo						DMS ¹
	0	3	6	9	12	15	
0	7,8	7,7	8,4	12,0	11,8	8,5	0,68
180	8,8	9,3	10,4	13,4	13,3	10,1	0,68
360	9,2	9,1	10,1	12,9	12,8	10,2	0,52
540	11,0	10,8	12,4	14,7	14,2	11,7	0,85
720	11,4	12,5	12,3	15,3	13,8	11,7	0,72

¹ Médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$). CV = 5,27.

Apenas após quinze cultivos, quando a disponibilidade das formas mais disponíveis era baixa, foi observada uma pequena depleção do fósforo desta fração. Porém, os teores são relativamente pequenos em relação às outras formas, sendo então de pouca importância na disponibilidade às plantas. Os baixos teores na fração Pi_{HCl} se devem ao esgotamento dos minerais primários pelo avançado grau de intemperismo do solo em estudo. Já a baixa depleção observada é devida, provavelmente, a alta recalcitrância do fósforo remanescente nesta forma, sendo compostos de alta cristalinidade e difícil decomposição.

O quinto extrator do fracionamento, NaOH 0,5 mol l^{-1} , dissolve formas orgânicas e inorgânicas de fósforo similares às extraídas pelo NaOH 0,1 mol l^{-1} , porém não estimadas por este por estarem fisicamente protegidas no interior de microagregados (Cross & Schlesinger, 1995). Assim, a utilização dessa solução com concentração superior, aliada ao tempo de agitação, apenas completa a extração iniciada pelo NaOH 0,1 mol l^{-1} (Condrón et al., 1985).

Pela Tabela 13 pode-se observar que os teores de $P_{i_{hid05}}$ e $P_{o_{hid05}}$ não foram modificadas expressivamente até o sexto cultivo, mostrando que estas formas foram pouco participativas quando a disponibilidade das mais lábeis era maior. Do sexto para o nono cultivo houve aumento do $P_{i_{hid05}}$ e redução do $P_{o_{hid05}}$, indicando que a adição de calcário provocou a mineralização do Po ou transformação em formas orgânicas mais lábeis. As duas possibilidades podem ter ocorrido, pois houve aumento concomitante nas formas $P_{i_{hid}}$, $P_{i_{hid05}}$ e $P_{o_{bic}}$, conforme relatado anteriormente. O comportamento desta fração frente ao cultivo do solo mostra que ela é similar à fração $NaOH\ 0,1\ mol\ l^{-1}$, mas devido a sua maior interação com o solo, seus efeitos são observados mais tardiamente porque enquanto para o $NaOH\ 0,1\ mol\ l^{-1}$ houve diminuição de fósforo orgânico ao terceiro cultivo, para o $NaOH\ 0,5\ mol\ l^{-1}$ isto ocorreu apenas ao nono cultivo.

Tabela 13 Teores de fósforo inorgânico e orgânico, em $mg\ kg^{-1}$, na fração $NaOH\ 0,5\ mol\ l^{-1}$ do fracionamento no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação.

Tratamento	Cultivo						DMS ¹
	0	3	6	9	12	15	
	----- $P_{i_{hid05}}$ -----						
0	73,5	77,5	73,1	116,9	118,4	121,8	6,82
180	74,9	85,7	86,1	121,3	127,1	131,5	7,69
360	89,6	88,5	76,4	123,1	129,0	138,4	7,54
540	85,9	86,2	82,9	132,1	132,7	147,4	8,56
720	92,1	98,8	96,0	134,1	136,0	147,9	15,23
	----- $P_{o_{hid05}}$ -----						
0	34,4	27,3	38,2	12,0	11,7	12,5	6,98
180	45,9	38,5	34,7	14,1	17,9	16,2	10,91
360	35,2	30,7	40,3	15,0	15,9	16,3	9,76
540	42,9	33,6	37,6	19,4	23,8	20,2	9,84
720	34,8	30,3	35,9	15,9	21,3	19,7	11,10

¹ Médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$). CV $P_i = 7,57$; CV $P_o = 32,17$.

Os teores totais ($P_i + P_o$) desta forma não foram modificados até o sexto cultivo, porém a partir do nono cultivo houve aumento do P total, indicando que outras formas além do $P_{o_{hid05}}$ também tamponaram o $P_{i_{hid05}}$. Provavelmente esse aumento seja proveniente da fração residual, ou seja, o

Po e Pi que não foi retirado por nenhum dos primeiros cinco extratores do fracionamento de Hedley. Como isso ocorreu após a aplicação de calcário, há a possibilidade desse fósforo ser proveniente da mineralização do Po remanescente na fração residual e/ou da diminuição da energia de ligação de suas formas inorgânicas.

A fração fósforo residual do fracionamento é obtida pela digestão sulfúrica do solo e é constituída do fósforo remanescente que não foi extraído pelos extratores seletivos do fracionamento de Hedley. Nesta fração estão incluídas formas inorgânicas e orgânicas de alta recalcitrância que geralmente não participam ativamente na disponibilidade de fósforo às plantas (Stewart & Sharpley, 1987), embora alguns autores mostrem que em sistemas com alta carência essa fração pode ser fonte de fósforo às plantas (Guo & Yost, 1998; Guo et al., 2000).

A fração fósforo residual (P_{res}) não foi aumentada pela adição de doses de fertilizantes, indicando que o fósforo adicionado é acumulado preferencialmente nas frações de maior labilidade (Tabela 14 e Anexo 13), sendo esta constituída principalmente pelo fósforo nativo do solo. O P_{res} não apresentou modificações expressivas até o nono cultivo, mas sofreu grande depleção após doze e quinze cultivos. Isso mostra que o P_{res} foi preservado enquanto as formas de labilidade intermediária tinham capacidade de repor as mais lábeis. Quando as formas intermediárias diminuíram sua capacidade de reposição, o P_{res} passou a ser a fonte de fósforo para o sistema. Foi observado que os teores de P_{ohid} (Tabela 11) e P_{ohid05} (Tabela 13) ficaram semelhantes em todas as doses a partir do nono cultivo e não diminuíram nos cultivos posteriores. Isso pode indicar que abaixo do patamar de $\sim 50 \text{ mg kg}^{-1}$ no P_{ohid} e de $\sim 20 \text{ mg kg}^{-1}$ no P_{ohid05} , o Po remanescente é muito recalcitrante, sendo de difícil acesso para os microorganismos, dificultando sua mineralização. Com isso, a fonte de fósforo para o sistema passa a ser o P_{res} , o qual começou a ser desorvido somente após o décimo segundo cultivo, substituindo as formas orgânicas na manutenção da solução do solo (Tabela 14).

A diminuição do P_{res} que ocorreu a partir do décimo segundo cultivo foi, ao final de quinze cultivos, de 20 a 32% dos teores originais do solo. Isso indica

que em sistemas onde a deficiência de fósforo é expressiva, todas as formas de fósforo são participativas na reposição do fósforo da solução do solo, como observado por Guo & Yost (1998) e Guo et al. (2000). Porém, parte do fósforo proveniente da fração residual é readsorvido em outras formas, principalmente as extraídas por hidróxido. Isso é esperado, pois as frações Pi_{hid} e Pi_{hid05} compreendem o fósforo adsorvido especificamente às argilas do solo, principalmente os óxidos de ferro e alumínio (Cross & Schlesinger, 1995), que são grupos de alta avidéz por fósforo e abundantes em solos oxídicos como o usado neste estudo.

Tabela 14 Teores de fósforo residual, em $mg\ kg^{-1}$, estimados por digestão ácida do resíduo de solo após o fracionamento, no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação.

Tratamento	Cultivo						DMS ¹
	0	3	6	9	12	15	
0	425	421	403	404	370	334	30,2
180	460	434	414	428	382	366	29,1
360	449	454	423	425	381	350	31,1
540	430	427	425	426	394	298	26,0
720	435	437	412	409	364	296	21,9

¹ CV = 5,87; médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$).

Para facilitar o estudo das formas de fósforo no solo, Cross & Schlesinger (1995) agruparam as frações do fracionamento de Hedley em duas e chamaram-nas de fósforo geoquímico e fósforo biológico. O fósforo geoquímico é a soma das formas inorgânicas mais o fósforo residual, já que este é composto principalmente por Pi , e o fósforo biológico é a soma das frações orgânicas.

Este agrupamento foi feito para os dados do fracionamento. Os resultados são apresentados na Tabela 15 e contém o fósforo geoquímico, o fósforo biológico e o somatório total de todas as frações do fracionamento de Hedley. Os resultados mostram que o fósforo geoquímico permaneceu estável

até o sexto cultivo, influenciado grandemente pela estabilidade do P_{res} , que perfaz a maior parte desta fração. Após o nono e décimo segundo cultivos houve aumento do fósforo geoquímico por causa da mineralização das formas orgânicas (fósforo biológico), que ocorreu após a adição de calcário. Após doze e quinze cultivos sucessivos houve diminuição do fósforo geoquímico, principalmente pela transformação da fração residual em formas mais lábeis e pela absorção das plantas.

Tabela 15 Teores de fósforo geoquímico, biológico e somatório de todas frações de fósforo do fracionamento no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação.

Tratamento	Cultivo						DMS ¹
	0	3	6	9	12	15	
----- P geoquímico -----							
0	557,4	575,4	562,6	648,6	613,4	537,1	31,89
180	619,6	601,4	597,0	692,7	646,6	613,4	29,40
360	628,7	626,6	593,7	687,8	652,1	605,1	29,84
540	655,4	638,3	645,1	745,6	712,4	593,7	31,77
720	688,7	697,6	674,2	755,1	702,0	608,3	23,63
----- P biológico -----							
0	147,3	124,4	147,7	84,1	86,1	82,0	9,38
180	171,4	146,8	150,9	93,3	99,5	92,4	14,64
360	158,5	135,6	161,0	90,6	90,8	95,6	11,87
540	179,1	144,7	141,9	100,6	103,9	115,7	17,42
720	181,5	149,9	125,7	93,4	104,0	113,0	23,02
----- P somatório -----							
0	724,7	699,8	710,3	732,7	699,5	639,1	33,68
180	791,0	748,2	747,9	786,0	746,1	705,8	32,73
360	787,2	762,2	754,7	778,4	742,9	700,7	31,42
540	834,5	783,0	787,0	846,2	816,3	709,4	27,45
720	870,2	847,5	799,9	848,5	806,0	721,3	28,51

¹ CV Pi = 3,89; CV Po = 10,93; CV Pt = 3,44; Médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$).

No somatório de todas as formas do fracionamento (Tabela 15) houve oscilação dos dados, hora aumentando, hora diminuindo em relação ao cultivo anterior. Isso ocorreu porque no somatório de todas as formas estão incluídas todas as fontes de variação dos procedimentos laboratoriais do fracionamento, dificultando a clareza das tendências. Mesmo assim, após quinze cultivos sucessivos, o fracionamento detectou diminuição de 11, 11, 11, 15 e 17% nos

teores de fósforo para os tratamentos 0, 180, 360, 540 e 720 kg ha⁻¹ P₂O₅, respectivamente. Isso indica que nos tratamentos onde foi adicionado maior quantidade do fertilizante fosfatado havia mais disponibilidade de fósforo, o que proporcionou maior crescimento das plantas e maior absorção de fósforo e o fracionamento foi hábil na detecção da maior depleção de fósforo nesses tratamentos.

Houve correlação linear de 0,870^(p>0,05) entre os teores de fósforo absorvidos pelas plantas nos quinze cultivos e a diminuição de fósforo detectada pelo fracionamento de Hedley (Tabela 16). Foi observado que nos tratamentos com baixas doses de fósforo (0, 180 e 360 kg ha⁻¹ P₂O₅) o fracionamento não foi sensível na diferenciação da depleção causada pelas plantas, indicando que o procedimento permite erros. Isso pode ter ocorrido porque quanto menor os teores extraídos em cada forma, a variabilidade devida ao erro metodológico pode ter sido maior que a própria diferença entre os cultivos. A diminuição dos teores de fósforo nas formas orgânicas (P_{BIO}) por efeito dos cultivos foi similar em todos os tratamentos, enquanto a diminuição do P_{GEO} foi crescente com o aumento da dose de fósforo adicionada antes da realização dos cultivos em casa de vegetação (tabela 16). Isso indica que a utilização do fósforo inorgânico é dependente do seu estoque no solo, o qual pode ser aumentado pela adubação, enquanto que a utilização das formas orgânicas é dependente de outros fatores ambientais que promovam sua mineralização.

Tabela 16 Fósforo absorvido pelas plantas nos quinze cultivos sucessivos em casa de vegetação e depleção de fósforo detectada pelo fracionamento químico após os cultivos.

Tratamento	P absorvido	ΔP fracionamento		
		ΔP _{GEO}	ΔP _{BIO}	ΔP _{SOMATÓRIO}
Kg ha ⁻¹ P ₂ O ₅		mg kg ⁻¹		
0	62,7	- 20,6	- 62,2	- 82,8
180	70,2	- 6,2	- 79,0	- 85,2
360	84,7	- 23,7	- 62,9	- 86,6
540	90,0	- 61,7	- 63,4	- 125,1
720	102,4	- 80,4	- 68,5	- 149,9

2.5.2.3 Contribuição das formas de fósforo na disponibilidade às plantas

Para permitir uma visão geral sobre a dinâmica das formas de fósforo com os cultivos sucessivos, a diferença entre os teores iniciais e após quinze cultivos foi organizada nas Figuras 3, 4 e 5. Embora durante os cultivos intermediários possa ter ocorrido variações diferentes daquelas após quinze cultivos, essa forma de exposição dos dados dá uma idéia do comportamento geral das formas de fósforo por efeito dos cultivos. Essa discussão enfocará o comportamento fonte ou dreno das formas de fósforo.

O solo pode se comportar como fonte quando apresentar reservas nutricionais favoráveis às plantas e que possam ser disponibilizadas para estas, mesmo que em quantidades insatisfatórias. Já o comportamento do solo como dreno ocorre quando ele compete com a planta pelo nutriente, diminuindo a biodisponibilidade do elemento (Novais & Smith, 1999).

No tratamento onde não houve adição de fósforo ($0 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$), as formas de fósforo P_{res} , P_{iRTA} , P_{ohid} e P_{ohid05} atuaram com fonte para o sistema (Figura 3a), sendo que a participação do P_{iRTA} foi de menor magnitude que as outras formas. A baixa depleção desta forma pode ser devido à reposição do fósforo por outras menos lábeis. Houve acúmulo de fósforo na forma P_{ibic} , que também compõe o fósforo lábil do solo, o que reforça que a absorção das plantas provocou a dessorção de formas menos lábeis para reposição do fósforo lábil (P_{iRTA} e P_{ibic}).

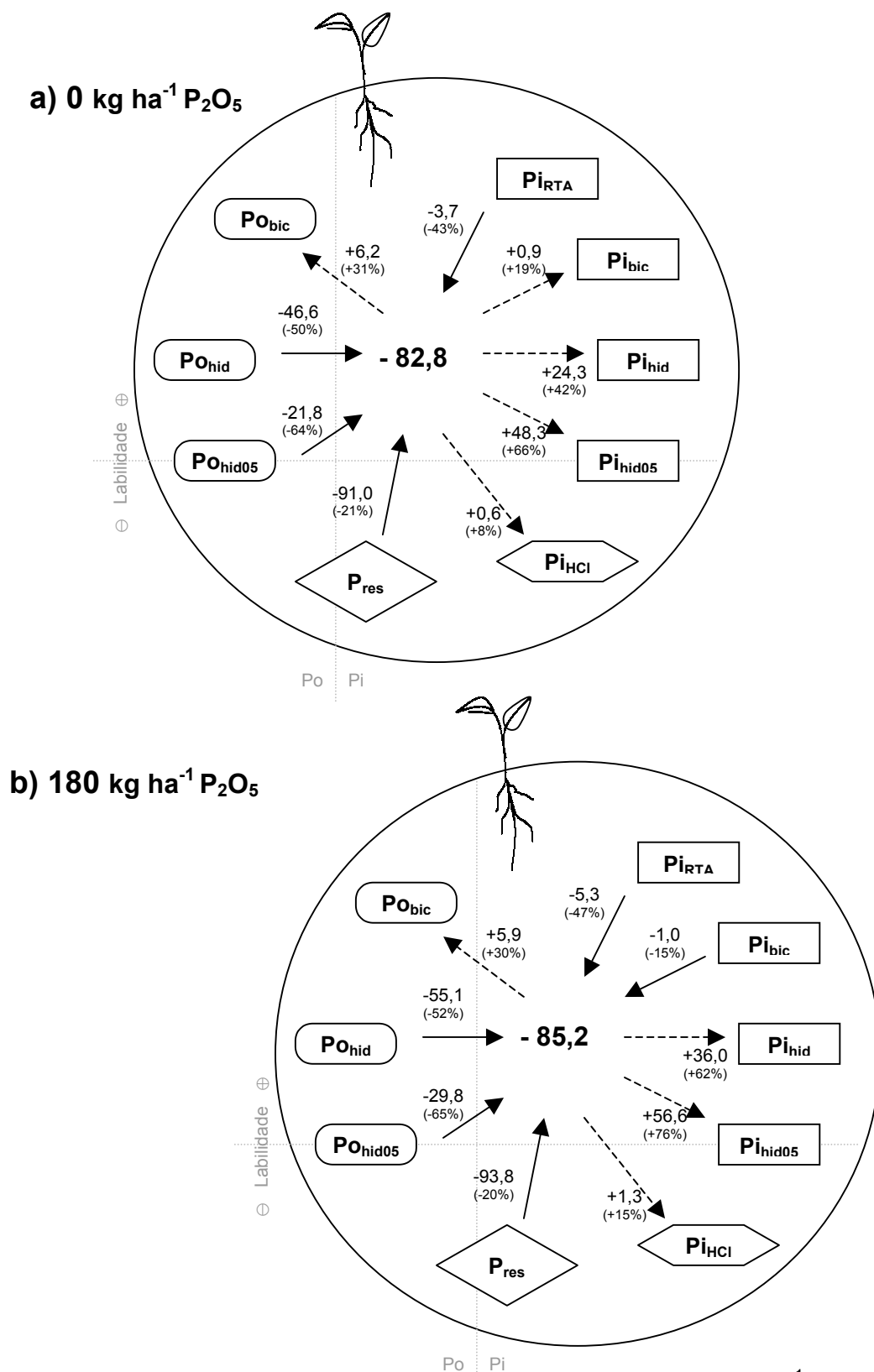


Figura 3 Modificações das formas de fósforo nos tratamentos 0 (a) e $180 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ (b) após quinze cultivos sucessivos em casa de vegetação. Os valores são expressos em mg kg^{-1} e os entre parênteses são os percentuais em relação aos teores originais.

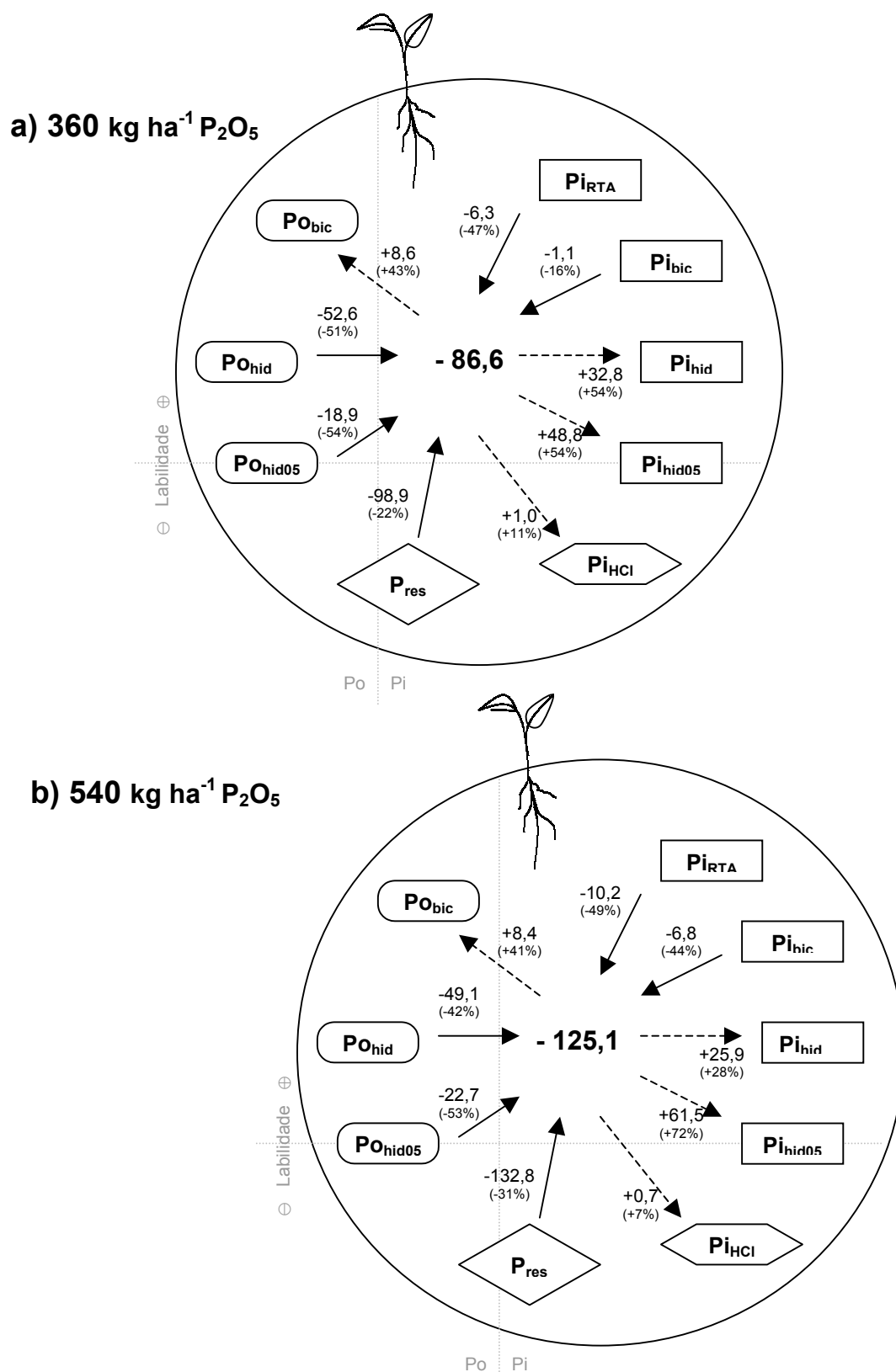


Figura 4 Modificações das formas de fósforo nos tratamentos 360 (a) e $540 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5 \text{ (b)}$ após quinze cultivos sucessivos em casa de vegetação. Os valores são expressos em mg kg^{-1} e os entre parênteses são os percentuais em relação aos teores originais.

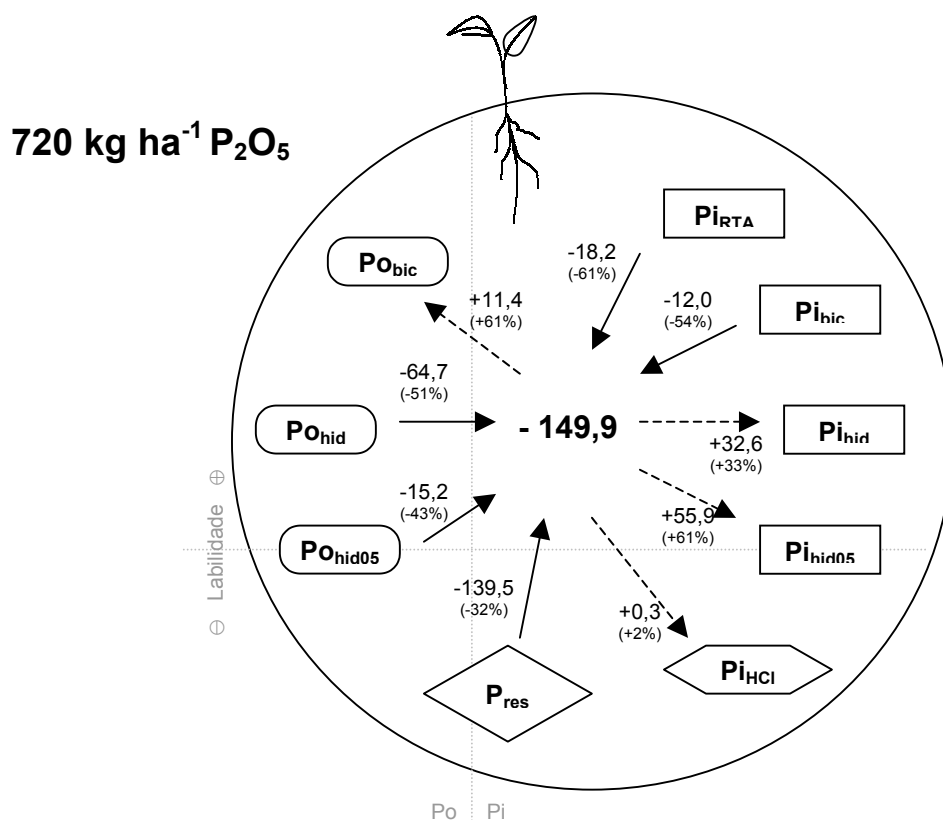


Figura 5 Modificações das formas de fósforo no tratamento 720 kg ha⁻¹ P₂O₅ após quinze cultivos sucessivos em casa de vegetação. Os valores são expressos em mg kg⁻¹ e os entre parênteses são os percentuais em relação aos teores originais.

Foi observado que as formas P_i_{hid} e P_i_{hid05} comportaram-se como os principais drenos do fósforo proveniente do P_{res}, P_o_{hid} e P_o_{hid05} (Figura 3a). Esse comportamento era esperado, pois as frações inorgânicas extraídas por hidróxido são, conceitualmente, o fósforo ligado aos grupos OH⁻ da superfície das argilas e óxidos de ferro e alumínio, cujos sítios são de alto poder de sorção e, portanto, preferenciais na adsorção do fósforo da solução (Cross & Schlesinger, 1995).

Houve depleção total de fósforo de 163,1 mg kg⁻¹ das frações que atuaram como fonte e uma readsorção de 80,1 mg kg⁻¹ nas que atuaram como dreno. Com isso, o saldo detectado pelo fracionamento foi de -82,6 mg kg⁻¹, atribuído à absorção pelas plantas nos cultivos sucessivos. Embora a fração que apresentou maior depleção tenha sido o P_{res}, a readsorção nos colóides

inorgânicos fez com que, no balanço final, o fósforo geoquímico tenha contribuído com 20,6 mg kg⁻¹ (25%) e o fósforo biológico com 62,2 mg kg⁻¹ (75%) para o tamponamento da absorção das plantas (Tabela 16). A expressiva readsorção pelos colóides inorgânicos mostra que a disponibilidade de fósforo é decorrência de uma resultante de forças antagônicas que disputam o nutriente da solução, estando de um lado os colóides inorgânicos ávidos por fósforo, de outro a biomassa microbiana do solo que necessita do elemento e, ainda, de outro, as plantas que precisam absorve-lo antes que ele tome um dos caminhos anteriores.

Pelo exposto, observa-se que a grande participação das formas orgânicas no tamponamento do fósforo absorvido pelas plantas, o que está em consonância com os resultados encontrados por vários pesquisadores, que mostraram que em ecossistemas naturais, sem adição de fósforo, a disponibilidade está intimamente relacionada à mineralização das formas orgânicas (Tiessen et al., 1984; Beck & Sanches, 1994; Guggenberger et al., 1996a).

Beck & Sanches (1994) encontraram que 44% do fósforo extraído por RTA foi originário das frações orgânicas, que é inferior ao percentual de 75% encontrado neste trabalho. Esse contraste pode ser devido à manutenção no solo dos resíduos culturais no trabalho desses autores, o que repôs parte do P_o mineralizado, enquanto que no presente experimento todos os restos culturais foram removidos do sistema, inclusive as raízes.

Embora o fósforo orgânico tenha sido importante na manutenção da absorção pelas plantas, a fração residual foi a fração que mais sofreu depleção (91 mg kg⁻¹) e que, juntamente com estas formas orgânicas, tamponaram tanto o P lábil como a readsorção ocorrida em outras formas (Figura 3a). A depleção do P_{res} só ocorreu após o décimo segundo cultivo (Tabela 14), o que pode ter ocorrido porque as formas orgânicas já tinham esgotado a capacidade de reposição e/ou porque a adição de calcário no sétimo cultivo facilitou a dessorção do P_{res}. De qualquer maneira, o P_{res} foi importante fonte de fósforo para este sistema, coincidindo com as afirmações de Guo e Yost (1998) e Guo

et al. (2000), os quais defendem que em solos intemperizados todas as formas de fósforo são participantes na disponibilização de fósforo para as plantas.

No tratamento que recebeu $180 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ o comportamento foi semelhante ao tratamento sem adição de fósforo, apenas com a modificação de que o $\text{P}_{i\text{bic}}$ atuou também como fonte (Figura 3b). As formas orgânicas extraídas por hidróxido tiveram maior mineralização e o fósforo foi readsorvido com maior intensidade que no tratamento anterior. Com isso, houve depleção total de fósforo de 185 mg kg^{-1} das frações que atuaram como fonte e uma readsorção de $99,8 \text{ mg kg}^{-1}$ nas que atuaram como dreno. Com isso, o saldo detectado foi de $-85,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Novamente a forma que sofreu maior depleção foi o P_{res} , mas devido a readsorção nas frações inorgânicas, o fósforo geoquímico contribuiu apenas com $6,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (7%) e o fósforo biológico com 79 mg kg^{-1} (93%) para o tamponamento da absorção das plantas (Figura 3b, Tabela 16).

Nos tratamentos que receberam 360 e $540 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ (Figura 4a e 4b), o comportamento das formas foi semelhante ao tratamento $180 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$, porém com maior participação das formas P_{res} , $\text{P}_{i\text{RTA}}$ e $\text{P}_{i\text{bic}}$ como fonte de fósforo, o que pode indicar acúmulo de fósforo nessas formas por ocasião da adubação, ficando o fósforo mais passível de dessorção por causa da diminuição da energia de ligação com os colóides pelo aumento na saturação dos sítios.

No tratamento $360 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ houve depleção total de fósforo de $177,8 \text{ mg kg}^{-1}$ das frações que atuaram como fonte e uma readsorção de $91,2 \text{ mg kg}^{-1}$ nas que atuaram como dreno. Com isso, o saldo detectado pelo fracionamento foi de $-86,6 \text{ mg kg}^{-1}$, valor similar ao anterior, porém o fósforo geoquímico contribuiu com $23,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (27%) e o fósforo biológico com $62,9 \text{ mg kg}^{-1}$ (73%) na absorção das plantas (Figura 4a, Tabela 16). No tratamento $540 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ houve depleção total de fósforo de $221,6 \text{ mg kg}^{-1}$ das frações que atuaram como fonte e uma readsorção de $96,5 \text{ mg kg}^{-1}$ nas que atuaram como dreno. Com isso, o saldo detectado pelo fracionamento foi de $-125,1 \text{ mg kg}^{-1}$, onde o fósforo geoquímico contribuiu com 49% e o fósforo biológico com 51% para a absorção das plantas (Figura 4b, Tabela 16).

Assim como nos tratamentos anteriores, com a aplicação de $720 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ previamente aos cultivos, as formas que atuaram como fonte de fósforo foram o P_{res} , P_{ohid} , P_{ohid05} , P_{iRTA} e P_{ibic} e como dreno as P_{obic} , P_{ihid} , P_{ihid05} e P_{iHCl} (Figura 5). Houve depleção total de fósforo de $249,6 \text{ mg kg}^{-1}$ das frações fonte e readsorção de $99,7 \text{ mg kg}^{-1}$ nas frações dreno. O saldo detectado foi de $-149,9 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo que o fósforo geoquímico contribuiu com 54% e o fósforo biológico com 46% (Figura 5, Tabela 16).

Deve ser ressaltado que, embora pelas Figuras 3, 4 e 5 as formas P_{ihid} , P_{obic} e P_{iHCl} tenham atuado somente como dreno, já que foram contabilizados somente os teores iniciais e os observados ao décimo quinto cultivo, foi mostrado anteriormente que nos cultivos intermediários, estas formas de fósforo também atuaram como fonte. No caso do P_{obic} , ele tamponou o P_{ibic} e P_{iRTA} ao sexto cultivo (Tabela 10) e o P_{ihid} e P_{iHCl} atuaram como fonte após o décimo segundo cultivo (Tabela 11 e 12).

Analisando o comportamento das formas em todos os tratamentos, infere-se que as formas P_{iRTA} , P_{ibic} e P_{res} contribuíram com mais fósforo para as plantas na medida que aumentou a dose de fertilizante aplicada. Com isso, a participação do fósforo geoquímico no tamponamento da solução partiu de 25% no tratamento sem fertilização, atingindo 54% no solo com a maior dose de fertilizante aplicada. Isso mostra que o fósforo armazenado, mesmo na fração residual, tem reversibilidade e tampona a solução do solo. Esses resultados mostram que o fenômeno histerético da adição de fertilizantes pode ser menor do que se pensa, sendo o fósforo das formas onde é acumulado parcialmente reversível, porém para sua dessorção e migração para formas mais lábeis é necessário uma pressão de absorção por parte das plantas. Deve-se ressaltar que neste solo com alto poder sortivo, embora tenha havido contribuição das formas orgânicas na sustentação da absorção, a produção de matéria seca das plantas (Tabela 3) foi dependente da disponibilidade de fósforo inorgânico, indicando que as produtividades satisfatórias são dependentes do aumento da disponibilidade de fósforo e reposição dos teores absorvidos pela adição de fertilizantes fosfatados.

Por consequência da maior disponibilidade de P_i , em sistemas com maior adição de fertilizantes, o fósforo orgânico é preservado ou mineralizado em menor proporção que nos sistemas com maior deficiência, já que no tratamento sem fertilização o $P_{o_{hid}}$ e $P_{o_{hid05}}$ diminuíram 50 e 64% e no tratamento com a maior dose diminuíram 51 e 43%, respectivamente (Figuras 3 e 5).

Foi observado, em todos os tratamentos, que parte do fósforo dessorvido foi readsorvido nas frações $P_{i_{hid}}$ e $P_{i_{hid05}}$, cujos adsorventes são os óxidos de ferro e alumínio (Cross & Schlesinger, 1995). Somando-se as quantidades de fósforo readsorvidas por essas frações, observa-se que a quantidade foi de 72,6, 92,6, 81,6, 87,4 e 88,5 $mg\ kg^{-1}$, para as cinco doses de fósforo, respectivamente. Com exceção do tratamento sem adição de fertilizante, a readsorção foi semelhante para todos tratamentos, sendo da ordem de $\sim 85\ mg\ kg^{-1}$, independentemente da quantidade dessorvida das outras formas. Como o solo é o mesmo em todos os tratamentos, sendo a quantidade e o tipo de colóides também iguais, a capacidade de sorção é semelhante para todos. No tratamento sem adição de fertilizante, a readsorção foi menor provavelmente porque a competição pelo fósforo entre o solo, os organismos e as plantas era maior, sendo o fósforo dessorvido de outras formas redistribuído entre estes.

Como foi visto, a retirada do fósforo do sistema, via absorção pelas plantas, provoca modificações em todas as formas de fósforo do solo. Isso indica que a absorção de fósforo da solução do solo sem a reposição dos teores lábeis pela adubação provoca um diferencial de concentração da solução para a fase sólida que promove a dessorção de fósforo de formas de menor labilidade. Isso pode ocorrer em todas as frações inorgânicas do solo, mas como esse processo é rápido, via fracionamento só é possível detectar a diminuição dos teores nas frações mais lábeis, de onde o fósforo é primeiramente depleto, e na fração residual, que é a última forma do fracionamento. Provavelmente as frações de labilidade intermediária repõem as lábeis, mas devido a sua alta avidéz, readsorvem parte do fósforo provindo de outras formas, dificultando a detecção de seu comportamento. Já na dinâmica

das frações orgânicas, a diminuição dos níveis de fósforo em solução induz os microrganismos do solo a utilizarem também o fósforo orgânico, promovendo a mineralização do seu estoque no solo. Como neste estudo o sistema foi mantido sob pressão de absorção até o final do experimento, o estoque de fósforo orgânico diminuiu e não foi reconstituído, já que a entrada de material orgânico foi reduzida pela retirada dos restos culturais e raízes das plantas.

O significativo desaparecimento do P_o do solo pode ser atribuído a dois fatores não excludentes: o primeiro, e mais provável, é que houve depleção do P_i pela absorção das plantas e o fósforo orgânico foi mineralizado pela BMS para aquisição do nutriente, mas parte deste foi readsorvido ao solo, repondo as frações inorgânicas. Assim, a dinâmica do fósforo inorgânico ficou mascarada pela reposição por parte do fósforo orgânico. O segundo fator diz respeito ao revolvimento do solo e secagem em estufa realizado após cada cultivo em casa de vegetação, o qual poderia ter induzido maiores taxas de mineralização de P_o . Porém, a diminuição mais significativa de P_o ocorreu após a adição de calcário ao solo, indicando que foi um efeito biológico, onde o aumento de pH estimulou a BMS e esta mineralizou o fósforo orgânico. Se a mineralização do P_o fosse devida exclusivamente à exposição da matéria orgânica em decorrência do revolvimento do solo, deveria ter ocorrido após todos os cultivos, o que não foi verificado. Ademais, vários autores observaram também a diminuição de fósforo orgânico em consequência da baixa disponibilidade de fósforo inorgânico no sistema (Tiessen et al., 1984; Sharpley & Smith, 1985; Beck & Sanches, 1994; Guggenberger et al., 1996a).

Em resumo, pelos resultados do fracionamento, pode-se propor uma dinâmica das formas no solo quando da absorção do fósforo da solução pelas plantas. Em um primeiro momento, a absorção pelas plantas é sustentada pelas frações de fósforo inorgânico lábeis (P_{iRTA} , $P_{i bic}$) e de labilidade intermediária (principalmente o $P_{i hid}$). Concomitantemente, a diminuição da disponibilidade de P_i no sistema desencadeia um processo de mineralização do fósforo orgânico, que repõe os teores das frações inorgânicas. Quando a capacidade de sustentação das frações inorgânicas e orgânicas de labilidade intermediária diminui, as frações mais recalcitrantes passam a ser tamponantes

do sistema. Porém, como a quantidade de sítios de adsorção desocupados é grande, parte do fósforo proveniente dessas é readsorvido ao solo e também parte é imobilizada pela BMS.

Esse processo leva a percepção de que não há formas não-lábeis de fósforo, ou que são menores do que se imagina, ou que a absorção pelas plantas desencadeia uma reação de reposição em cascata que culmina com a depleção do P_{res} . Assim, nesta dinâmica não há fósforo não disponível, sendo a disponibilidade de todo fósforo do solo dependente da diferença de concentração entre as formas e o tempo de reação, concordando com as observações de Araújo et al. (1993a), Guo & Yost (1998) e Guo et al. (2000).

2.5.2.4 Outras análises relacionadas à disponibilidade de fósforo no solo

Como visto anteriormente, diferentes formas de fósforo participam do tamponamento de sua disponibilidade em médio e longo prazo, especialmente aquelas reabastecidas pelo fósforo adicionado. Assim, extratores que acessem formas retidas com maior energia podem predizer o potencial de disponibilidade para períodos maiores que um ciclo de cultivo. Neste trabalho, amostras de solo coletadas após os cultivos foram submetidas à extração somente com NaOH 0,1 mol l⁻¹, para avaliar o potencial deste extrator como preditor da disponibilidade de fósforo em médio prazo. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 17, onde pode ser observado que o extrator foi sensível na detecção da diminuição dos teores de fósforo com os cultivos, sendo também sensível na detecção do aumento dos teores com o aumento da dose de fertilizantes aplicada (Anexo 14).

Os teores da fração inorgânica (Pi_{NaOH}) diminuíram após os cultivos, porém foi observado aumento dos teores do sexto para o nono cultivo, coincidindo com quedas na fração orgânica (Po_{NaOH}). Esse comportamento é semelhante ao obtido no fracionamento e é decorrência da aplicação de calcário ao sétimo cultivo, que provocou a mineralização de Po.

Os quinze cultivos sucessivos provocaram a diminuição de Po nas doses 0 e 180 kg ha⁻¹ P₂O₅ (Tabela 17). Já nos tratamentos 360, 540 e 720 kg

ha⁻¹ P₂O₅, embora tenha sido detectado mineralização ao nono cultivo, o Po foi reconstituído nos cultivos subseqüentes, restabelecendo os teores iniciais de fósforo orgânico. Isso indica que o Po assume importância na disponibilidade de fósforo em situações de baixa disponibilidade de fósforo.

Tabela 17 Teores de fósforo inorgânico e orgânico, em mg kg⁻¹, extraídos com NaOH 0,1 mol l⁻¹ de amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação.

Dose P ₂ O ₅	Cultivo						DMS ¹
	0	3	6	9	12	15	
	----- P _{iNaOH} -----						
0	149,6	139,3	130,4	138,0	130,9	115,7	8,56
180	152,5	145,3	136,4	149,7	143,7	121,1	10,99
360	167,4	155,0	148,8	169,6	141,5	136,8	16,05
540	190,9	172,0	169,0	188,9	190,1	165,8	10,28
720	211,5	204,2	201,5	231,1	209,3	181,4	6,88
	----- P _{oNaOH} -----						
0	102,3	88,6	90,9	83,0	75,2	74,5	19,55
180	109,3	105,7	114,5	96,6	89,7	91,9	14,43
360	99,4	100,4	98,7	88,0	101,2	103,0	26,01
540	122,5	130,2	131,0	105,9	120,3	117,1	19,50
720	163,1	159,1	160,7	126,0	139,9	161,1	17,48

¹ CV Pi = 4,28; CV Po = 11,86; Médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$).

Por esses resultados, há discordância entre os dados de fósforo orgânico obtidos no fracionamento e os obtidos com extração simples com NaOH, pois enquanto no fracionamento realizado após quinze cultivos foi observado mineralização de Po em todos os tratamentos, por este método só ocorreu nos tratamentos com menores doses de fertilizantes (0 e 180 kg ha⁻¹ P₂O₅). Na tentativa de elucidar esse comportamento, na Figura 6 foram relacionados os teores de P_{hid}, P_o e P_t obtidos pelo fracionamento e os obtidos pela extração simples com NaOH. Também foram relacionados a soma dos teores de Pi, Po e Pt das frações anteriores ao NaOH do fracionamento (P_{RTA} + P_{bic} + P_{hid}) e os obtidos pela extração simples com NaOH.

Pela Figura 6a pode ser observado que os teores de fósforo extraídos por NaOH no fracionamento (P_{hid}) são inferiores aos do NaOH sozinho (P_{NaOH}),

o que era esperado, já que no fracionamento parte do fósforo do solo foi extraído anteriormente com RTA e bicarbonato. Mas, por outro lado, é observado que os coeficientes angulares das equações são inferiores a unidade (0,653, 0,397 e 0,481, para Pi, Po e Pt, respectivamente), indicando que no fracionamento houve subestimação dos teores de fósforo nas amostras com teores mais elevados de fósforo (Figura 6a). Como isso ocorreu tanto para o Pi quanto para o Pt, indica que não foi um erro de determinação, mas sim um erro de extração do fósforo. Por consequência, o Po, que é obtido pela diferença entre Pt e Pi, também foi afetado.

Analisando ainda a Figura 6b, pode ser observado que a extração única com NaOH desorveu mais fósforo que a soma dos três primeiros extratores do fracionamento, estimando satisfatoriamente as frações mais lábeis de fósforo do solo. A inclusão dos teores de P_{iRTA} e P_{ibic} fizeram com que o coeficiente angular da equação para Pi quase atingisse a unidade (0,953), mostrando que estes corrigiram a distorção da baixa extração de Pi nos solos com maiores teores. Porém, os teores de Pt e Po continuaram subestimados, pois os coeficientes angulares das equações foram de 0,656 e 0,381.

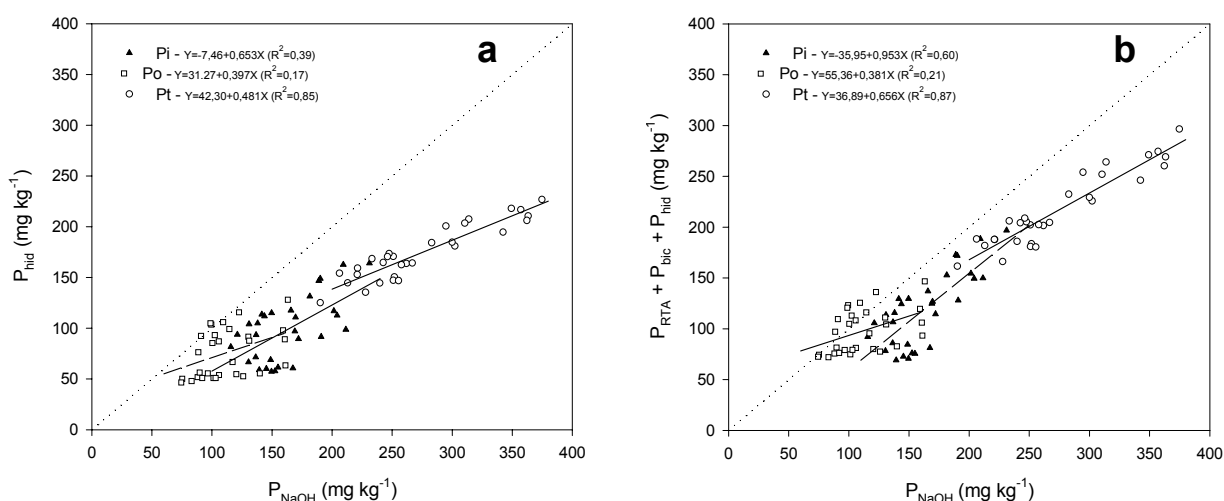


Figura 6 Relação entre os teores de fósforo obtidos pela extração simples com NaOH 0,1 mol l⁻¹ e os obtidos na fração NaOH 0,1 mol l⁻¹ do fracionamento (a) e relação entre os teores de fósforo obtidos pela extração simples com NaOH 0,1 mol l⁻¹ e o somatório dos teores obtidos nas frações RTA, NaHCO₃ e NaOH 0,1 mol l⁻¹ do fracionamento (b).

Como a extração única com NaOH extraiu mais fósforo que a soma dos três primeiros extratores do fracionamento, levanta-se a hipótese que durante o procedimento do fracionamento pode ter ocorrido erros metodológicos que diminuíram sua eficácia de detecção das formas de fósforo do solo. Possivelmente, no processo do fracionamento, a agitação do solo com água e a lâmina de RTA por 16 horas, provoque a dispersão do solo, pois sendo a resina saturada com NaHCO_3 , há elevação do pH do meio além do PCZ do solo, dispersando-o e dificultado a recuperação de partículas de argila fina pela centrifugação.

Se essa hipótese for verdadeira, os teores de Pi estimados pela RTA são referentes a todo o solo, mas para os extratores subseqüentes do fracionamento, a parte do solo que retém mais fósforo foi perdida, subestimando os seus teores. Ainda, expressiva parte da matéria orgânica do solo também está sendo perdida, e com ela o fósforo orgânico, pois Bayer (1996) mostra que em solos argilosos como neste caso, 38 a 57% da matéria orgânica está associada com partículas finas do solo, portanto perdem-se concomitantemente. Além disso, essa perda de Po via matéria orgânica pode ser potencializada, pois segundo Condrón & Goh (1989) a maior concentração de fósforo orgânico está nas frações orgânicas de baixo peso molecular, as quais são de difícil sedimentação pela força centrífuga.

Assim sendo, a água, solução veículo para a resina, que é descartada após a retirada da resina, pode estar levando a parte da argila e matéria orgânica do solo que contém as maiores quantidades de fósforo. Como os resultados de fósforo inorgânico do fracionamento são parcialmente corrigidos pela extração com RTA, que é realizada antes da perda do solo pela centrifugação, a subestimação é mais problemática no fósforo orgânico do solo, acarretando em valores aquém dos reais.

Além da desagregação do solo durante o fracionamento, a progressiva desestruturação pelo revolvimento e o peneiramento realizado após cada cultivo, aliado à adição de calcário, que tem efeito imediato de dispersão do solo, podem ter feito com que o problema de subestimação do Po também fosse aumentado com os cultivos.

As correlações entre os teores de fósforo absorvido pelas plantas e a disponibilidade no solo estimada por NaOH 0,1 mol l⁻¹ foram semelhantes as obtidas para os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA (Tabela 18). Semelhantemente ao ocorrido com os extratores de rotina, no sexto e nono cultivo não houve correlações significativas por causa da toxidez de alumínio, que diminuiu a absorção de fósforo e produção de matéria seca das plantas. Também foi observado que o fósforo absorvido pelas raízes não é um bom parâmetro a ser utilizado por causa da maior variabilidade dos dados.

Também foram calculadas as correlações entre os teores disponíveis no solo antes dos cultivos e a absorção de fósforo total acumulada nos quinze cultivos. No fósforo acumulado na parte aérea, as correlações foram altas e significativas a $p > 0,01$, sendo 0,984, 0,929 e 0,983 para as frações Pi_{NaOH} , PO_{NaOH} e Pt_{NaOH} , respectivamente. Não houve correlação significativa entre o fósforo total acumulado nas raízes e o disponível no solo. Isto diminuiu a significância ($p > 0,05$) e os coeficientes das correlações com o fósforo total acumulado nas plantas, que foram de 0,962 e 0,904, para as frações Pi_{NaOH} e Pt_{NaOH} , não havendo correlação significativa com a fração PO_{NaOH} .

Tabela 18 Coeficientes de correlação linear simples entre os teores de fósforo absorvido pelas plantas nos cultivos em casa de vegetação e os teores no solo estimados por NaOH 0,1 mol l⁻¹.

Cultivo	P acumulado Parte Aérea			P acumulado Raízes			P acumulado total		
	Pi_{NaOH}	PO_{NaOH}	Pt_{NaOH}	Pi_{NaOH}	PO_{NaOH}	Pt_{NaOH}	Pi_{NaOH}	PO_{NaOH}	Pt_{NaOH}
1	0,980**	0,849**	0,941*	0,994**	0,859 ^{ns}	0,953*	0,988**	0,857 ^{ns}	0,949*
3	0,695 ^{ns}	0,634 ^{ns}	0,667 ^{ns}	0,729 ^{ns}	0,673 ^{ns}	0,704 ^{ns}	0,710 ^{ns}	0,650 ^{ns}	0,683 ^{ns}
6	0,198 ^{ns}	-0,049 ^{ns}	0,077 ^{ns}	0,644 ^{ns}	0,506 ^{ns}	0,586 ^{ns}	0,506 ^{ns}	0,259 ^{ns}	0,391 ^{ns}
9	0,387 ^{ns}	0,583 ^{ns}	0,455 ^{ns}	0,724 ^{ns}	0,452 ^{ns}	0,648 ^{ns}	0,860 ^{ns}	0,859 ^{ns}	0,873 ^{ns}
12	0,874 ^{ns}	0,862 ^{ns}	0,877 ^{ns}	0,892*	0,890*	0,900*	0,887*	0,881*	0,893*
15	0,566 ^{ns}	0,453 ^{ns}	0,513 ^{ns}	0,286 ^{ns}	-0,035 ^{ns}	0,116 ^{ns}	0,513 ^{ns}	0,285 ^{ns}	0,397 ^{ns}
Todos	0,984**	0,929**	0,983**	0,830 ^{ns}	0,544 ^{ns}	0,708 ^{ns}	0,962**	0,796 ^{ns}	0,904*

* p = 0,05; ** p = 0,01; ^{ns} = não significativo; (n = 50)

Pelo exposto, as correlações das frações Pi_{NaOH} e Pt_{NaOH} com o fósforo acumulado na parte aérea e total das plantas foram semelhantes as dos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA. Com isso, o extrator NaOH 0,1 mol l⁻¹

pode ser utilizado para a estimativa da disponibilidade de fósforo às plantas. Porém, deve-se ressaltar que essas correlações foram obtidas em um único solo e, para maior segurança e confirmação de sua aplicabilidade, devem ser feitas com um grande número de amostras de diferentes tipos de solo e condições de manejo.

Outros fatores que confirmam os problemas de extração de fósforo orgânico no fracionamento são os teores de fósforo total do solo pelo método da digestão ácida e o fósforo orgânico total pelo método da ignição (Tabela 19). Pelos resultados é possível observar que os teores de fósforo total diminuíram com os cultivos em todos tratamentos, porém o fósforo orgânico total somente diminuiu nos tratamentos 0 e 180 kg ha⁻¹ P₂O₅. Isso reforça os resultados obtidos com a extração única com NaOH, onde nos tratamentos com maior acúmulo de fósforo o Pi é o principal responsável pelo tamponamento da solução do solo, sendo preservados os teores de Po do solo. Assim, esses resultados também se contrapõem aos obtidos pelo fracionamento e são concordantes com os obtidos pela extração única com NaOH 0,1 mol l⁻¹.

Tabela 19 Teores de fósforo total por digestão ácida e fósforo orgânico total por ignição, em mg kg⁻¹, no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação.

Tratamento	Cultivo						DMS ¹
	0	3	6	9	12	15	
----- P total -----							
0	853	846	813	762	745	688	77,2
180	919	887	845	784	723	711	76,0
360	915	870	839	778	740	721	91,4
540	947	929	893	824	790	752	69,8
720	939	931	889	833	800	741	56,5
----- Po total -----							
0	297	318	273	256	241	250	69,4
180	318	303	287	251	239	267	36,8
360	319	309	320	287	292	317	114,8
540	314	324	295	299	312	296	50,5
720	323	299	302	294	287	316	63,8

¹ CV Pt = 6,11; CV Po = 16,45; Médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha=0,05$).

O aumento dos teores de fósforo total com o aumento da dose de fertilizantes ocorreu apenas para alguns cultivos e em nenhum momento para o fósforo orgânico total (Anexo 16), indicando que o acúmulo de fósforo pela fertilização se dá principalmente nas formas inorgânicas, conforme discutido anteriormente.

Outro parâmetro medido durante a execução dos cultivos sucessivos foi o carbono orgânico total (Tabela 20). Os resultados apresentados mostram que, com exceção do tratamento $180 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$, os teores de carbono orgânico total do solo diminuíram com os cultivos sucessivos do solo. Isso indica que o cultivo do solo, necessidade de nutrientes pelas plantas e pelos organismos e também o revolvimento durante a preparação das amostras facilitaram a mineralização do carbono do solo. Foi observado queda nos teores de carbono do solo ao nono cultivo pelo aumento da mineralização provocada pela calagem em três dos cinco tratamentos.

Tabela 20 Teores de carbono orgânico total no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação.

Tratamento	Cultivo						DMS ¹
	0	3	6	9	12	15	
	g kg ⁻¹						
0	16,00	15,15	15,38	14,93	15,50	14,85	0,84
180	17,20	17,08	17,53	15,60	16,40	16,55	1,10
360	17,58	17,45	16,83	15,90	15,68	15,45	0,96
540	18,10	17,68	19,00	17,58	17,80	17,28	0,64
720	17,88	18,15	17,63	17,23	17,35	16,89	0,90

¹ CV = 3,59. Médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$).

A relação Cot/Pot não sofreu grandes modificações com os cultivos (Tabela 21). Houve significância estatística para o aumento da relação Cot/Pot com os cultivos apenas no tratamento $180 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$, indicando que o fósforo orgânico do solo foi consumido em maior proporção que o carbono orgânico, ocorrendo mineralização bioquímica do fósforo (McGill & Cole, 1981). Já nos tratamentos com maior adição de fertilizantes (360, 540 e 720 kg ha^{-1}

P₂O₅), houve estabilidade das relações ou até queda. Isso pode indicar que a mineralização bioquímica pode ter ocorrido nos tratamentos com menor adição de fósforo, onde o fósforo orgânico é requerido pelos organismos e plantas. Porém, como na razão Cot/Pot são acumulados os erros de dois procedimentos analíticos, não se pode afirmar com segurança que houve mineralização bioquímica.

Tabela 21 Relação entre carbono orgânico total e fósforo orgânico total no solo original e em amostras coletadas após cada três cultivos realizados em casa de vegetação.

Tratamento	Cultivo						DMS ¹
	0	3	6	9	12	15	
0	54,0	50,8	56,7	58,9	64,8	59,8	11,76
180	54,0	56,5	61,2	62,8	70,1	62,6	11,24
360	55,2	56,7	54,8	55,5	66,7	50,2	24,89
540	57,7	54,4	64,7	61,1	57,4	58,9	9,46
720	55,7	62,4	59,0	58,8	60,4	55,8	13,95

¹ CV = 17,50. Médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$).

A mineralização bioquímica do fósforo orgânico do solo está ligada à atividade de um grupo de enzimas chamadas fosfatases, que promovem a liberação do nutriente de substâncias orgânicas sem degrada-las. Ao final do experimento, as amostras do solo coletado foram umedecidas com 80% da sua capacidade de embebição e incubadas a temperatura ambiente por 40 dias. Após, determinou-se a atividade de fosfatases ácidas segundo metodologia de Tabatabai e Bremmer (1969). Não foram usadas repetições, por isso os dados apresentados na Figura 7 resultaram de uma única determinação.

Os resultados mostram que a atividade de fosfatases situou-se em uma faixa de 400 a 600 μg de *p*-nitrofenol $\text{h}^{-1} \text{g}^{-1}$ solo, sendo valores semelhantes aos encontrados por Conte (2001), que utilizou amostras coletadas no mesmo local das do presente experimento. Foi observada uma tendência de aumento da atividade de fosfatases ácidas em todos os tratamentos a partir do nono cultivo, o que pode estar relacionado à adição de calcário, que teria causado aumento na atividade microbiana (Selbach, 1989; Franco & Neves, 1992;

Siqueira & Moreira, 1997) e também aumento da atividade de magnésio no solo, que segundo Turner et al. (2002) é ativador enzimático das fosfatases.

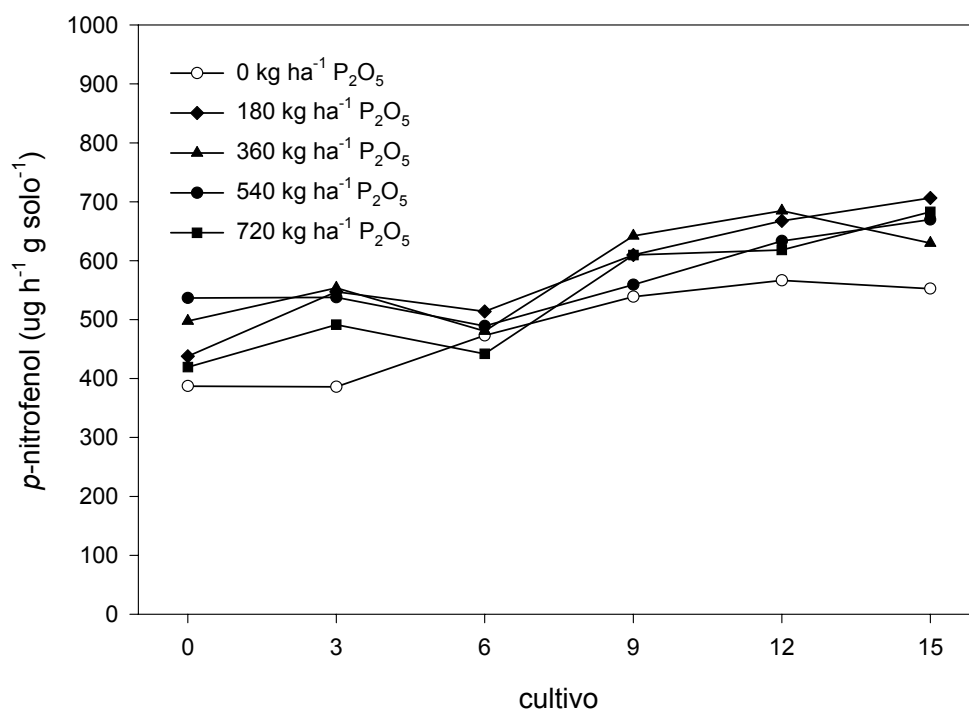


Figura 7 Atividade de fosfatases ácidas em um Latossolo Vermelho Distroférico típico com aplicação de doses de fósforo e submetido a cultivos sucessivos com plantas.

2.6 CONCLUSÕES

1 – As formas $P_{i_{RTA}}$, $P_{i_{bic}}$ e $P_{i_{hid}}$ foram sensíveis aos cultivos, tendo seus teores modificados pela absorção das plantas. As frações P_{hid05} e P_{res} foram preservadas enquanto as de maior labilidade tinham capacidade de repor a solução do solo. Quando estas diminuíram até níveis onde ocorreu a estabilização dos teores, o P_{hid05} e P_{res} passaram a tamponar as frações lábeis. Assim, a pressão de absorção de fósforo causada pelas plantas diminuiu os teores lábeis e quando a disponibilidade destes baixou, as formas de menor labilidade passaram a sustentar a absorção das plantas.

2 - As formas orgânicas de fósforo foram ativas como fonte para o sistema apenas nos solos com baixos conteúdos de fósforo inorgânico. Nos solos com adição de fertilizantes fosfatados, houve acúmulo de fósforo principalmente em formas inorgânicas, as quais foram as principais sustentadoras do fósforo absorvido.

3 – Os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA foram hábeis na estimativa da disponibilidade de fósforo às plantas, sendo que o método RTA apresentou pequena superioridade em relação aos métodos Mehlich 1 e Mehlich 3.

4 – O extrator NaOH 0,1 mol l⁻¹ pode ser utilizado para estimativa da biodisponibilidade de fósforo no solo, tendo capacidade de previsão semelhante aos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

3 CAPÍTULO II

MODIFICAÇÕES DE FORMAS DE FÓSFORO DO SOLO PELOS CULTIVOS ACESSADAS POR RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA (³¹P-RNM)

3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O fracionamento de fósforo do solo por extratores químicos é uma ferramenta útil no acompanhamento da dinâmica e distribuição de suas formas provocadas pelo manejo do solo (Capítulo 1). Esses métodos são capazes de extrair o fósforo adsorvido com diferentes energias de ligação, porém não fornecem informações sobre o tipo de composto extraído. No caso do fósforo ligado a compostos orgânicos, para identificação das formas presentes no solo pode ser utilizada a técnica da ressonância magnética nuclear do ³¹P (³¹P-RMN), que possibilita a identificação dos principais tipos de fósforo orgânico presentes no solo.

A análise de ³¹P-RMN é um tipo de espectrometria que mede a absorção de radiação eletromagnética pelos núcleos dos átomos de uma molécula sob influência de um campo eletromagnético. A quantidade de radiação absorvida e o tempo necessário para a dissipação desta depende dos átomos vizinhos ao núcleo. Assim, um gráfico de RNM é um registro da frequência dos picos de absorção e suas intensidades. A identificação dos compostos é feita pela observação de seu deslocamento químico (δ), ou seja, a região gráfica onde ocorre a absorção em relação a um composto de referência, no caso do fósforo, o H₃PO₄ 85% (Silverstein et al., 1994).

A análise de ^{31}P -RMN em amostras de solo é normalmente realizada em extratos alcalinos líquidos, sendo necessário primeiro a extração do fósforo do solo. Normalmente são utilizadas soluções de NaOH, pois facilitam a extração de fósforo orgânico (Newman & Tate, 1980; Tate & Newman, 1982), embora também possam ser utilizados NaF + NaOH (Miltner et al., 1998), KOH/TCA (Hinedi et al., 1988 e 1989) e resina Chelex (Adams, 1990; Adams & Byrne, 1989).

As limitações da utilização de NaOH como extrator são a baixa quantidade de fósforo extraída (Tate & Newman, 1982), hidrólise de Po (Makarov et al., 2002) e interferência de íons paramagnéticos como ferro e manganês, que aumentam o ruído de fundo dos espectros (Rheinheimer et al., 2002). Por isso, tem sido propostas modificações como a utilização de ultrasonificação e extrações sucessivas com NaOH para aumentar o conteúdo de fósforo no extrato (Condrón et al., 1985 e 1990), ou o uso de NaOH conjugado com EDTA para evitar a hidrólise e aumentar a extração de Po (Bowman & Moir, 1993; Cade-menum & Preston, 1996; Rheinheimer et al., 2002) e, também, o uso de resina Chelex para remoção de íons paramagnéticos (Escudey et al., 1997; Robinson et al., 1998; Rheinheimer et al., 2002). Mesmo com essas modificações, a quantidade de fósforo extraída é inferior a requerida pelo aparelho de RMN, fazendo-se necessário a concentração do extrato por evaporação (Tate & Newman, 1982), ou ultrafiltração (Condrón et al., 1985), ou diálise (Rubaek et al., 1999) ou liofilização (Rheinheimer et al., 2002).

Rheinheimer (2000) relata que por esta técnica podem ser identificados compostos fosfatados inorgânicos como o ortofosfato ($\delta = 5,4$ a $6,0$ ppm) e pirofosfato ($\delta = -4,7$ ppm). Já os compostos orgânicos identificados são aqueles pertencentes ao grupo dos fosfatos monoésteres, como o hexafosfato de inositol ($\delta = 3,8$ a $4,8$ ppm), fosfato colina ($\delta = 3,5$ a $3,7$ ppm) e aromáticos ($\delta = 3,0$ a $3,4$ ppm); aqueles pertencentes ao grupo dos fosfatos diésteres, como os fosfolipídios e ácidos nucleicos ($\delta = -1,2$ a $0,0$ ppm), ácido teicóico ($\delta = 1,0$ a $3,0$ ppm) e aromáticos ($\delta = 5,7$ a $6,0$ ppm); o grupo dos fosfonatos ($\delta = 18,3$ a $19,8$ ppm) e o grupo dos polifosfatos ($\delta = -21,4$ ppm).

Os fosfatos monoésteres (hexafosfato de inositol, açúcares fosfatados, mononucleotídeos e fosfato colina) são adsorvidos com alta energia por causa de sua elevada carga residual, conferindo-lhe estabilidade na fase sólida, principalmente pela formação de complexos organominerais com os óxidos de ferro e alumínio do solo, ficando química e fisicamente protegido do ataque microbiano (Stewart & Tiessen, 1987, Condrón et al., 1990). Por essa razão, Dalal (1977) afirma que 10 a 80% do Po do solo pode ser encontrado na forma de fosfato inositol, o que é confirmado por análises de RNM realizadas por diversos autores em solos com diferentes graus de intemperismo (Guggenberger et al., 1996a e b; Zech et al., 1985; Escudéy et al., 1997; Rheinheimer et al., 2002; Cardoso, 2002).

Nos fosfatos diésteres (fosfolipídios, ácido teicóico e ácidos nucleicos), o fósforo tem sua carga satisfeita pelos próprios componentes da molécula, por ter menor carga residual, diminuindo sua adsorção aos colóides do solo. Com isso, ficam mais suscetíveis ao ataque microbiano, sendo mineralizados e fornecem Pi para o sistema (Bowman & Cole, 1978; Tate & Newman, 1982; Hinedi et al., 1988; Bishop et al., 1994; Guggenberger et al., 1996a; Miltner et al., 1998, Condrón et al., 1990; Rubæk et al., 1999).

A maior estabilidade dos monoésteres em relação aos diésteres foi observada por Taranto et al. (2000), que adicionou RNA (P diéster) e fitato (P monoéster) em colunas de solo. Dois meses após a adição, grande parte do RNA tinha sido mineralizada, ocorrendo aumento nas frações Pi_{bic} , Pi_{hid} e Po_{bic} do fracionamento. Já com adição de fitato, não houve aumento de P nas frações inorgânicas, sendo aumentados os teores nas frações Po_{bic} , Po_{hid} e Po_{son} (NaOH+ultra-som), mostrando que não houve mineralização do P monoéster.

A ocorrência dos grupos fosfonatos (ácidos alquil fosfônicos, éteres e fosfolipídios de alto peso molecular) e polifosfatos (como o ATP) nos espectros de ^{31}P -RNM são menos freqüentes que os monoésteres e diésteres (Hawkes et al., 1984; Makarov, 1997). Já o pirofosfato, outro composto identificado por RNM, é um produto de origem microbiana ou vegetal que pode ser

transformado em ortofosfato via hidrólise enzimática microbiana (Daí et al., 1996), o que talvez explique a sua menor ocorrência nos espectros.

Diversos estudos têm demonstrado a efetividade do uso da técnica de ^{31}P -RNM para acompanhamento da dinâmica das formas orgânicas de P com o manejo do solo. Zech et al. (1985) observaram, em solos tropicais do México, que o desmatamento e uso agrícola do solo causou diminuição do conteúdo de matéria orgânica e de Po diésteres e monoésteres, mas o conteúdo de Pi aumentou por causa da fertilização e mineralização de Po. O teor de carbono orgânico diminuiu de 2,87% para 2,20% com a substituição de floresta secundária por lavoura de milho. Concomitantemente, o conteúdo de monoésteres diminuiu de 65 para 57%, o de diésteres de 16 para 10% e o de ortofosfato aumentou de 19 para 33%. Em valores quantitativos, o carbono orgânico diminuiu 23% enquanto que os monoésteres e diésteres diminuíram de 50 a 60%, mostrando que a baixa disponibilidade de fósforo do sistema promoveu a mineralização bioquímica do fósforo, discutida em McGill & Cole (1981).

Guggenberger et al. (1996a), comparando pastagens naturais e cultivadas em oxissolos da Colômbia, observaram que os fosfatos monoésteres são a principal forma de fósforo tanto nos ácidos húmicos como nos fúlvicos do solo. As principais formas de P nos ácidos húmicos são os monoésteres e diésteres, enquanto que nos ácidos fúlvicos há a predominância de monoésteres, ortofosfato e ácido teicóico. Com a substituição da pastagem natural por pastagem cultivada de gramíneas e leguminosas com adubação fosfatada, houve aumento do conteúdo de carbono orgânico do solo, de Po monoésteres e, principalmente, de Po diésteres nos ácidos húmicos e fúlvicos. O acúmulo preferencial de Po diéster deveu-se provavelmente às condições favoráveis a população microbiana do solo na pastagem com gramíneas e leguminosas, o que foi confirmado pelo maior conteúdo de ácido teicóico neste tratamento, cuja origem é de parede celular de bactérias gran-positivas (Schelegel, 1993).

O efeito da adubação fosfatada na preservação do fósforo orgânico do solo também foi reportado por Condon et al. (1985 e 1990) e Hawkes et al.

(1984), onde observaram que em sistemas fertilizados houve acúmulo de Po, principalmente na forma de monoésteres, e onde não houve a reposição do fósforo exportado o Po foi consumido, principalmente os na forma de diésteres. Contrariamente, Miltner et al. (1998) constataram que a adição de material orgânico em óxidos sintéticos e incubados por 498 dias provocou a diminuição de monoésteres e aumento de diésteres. Os autores atribuíram esse comportamento ao ataque do Po pelos microrganismos e imobilização do fósforo, o que foi confirmado pelo aparecimento de ácido teicóico após a incubação.

Rheinheimer et al. (2002) trabalharam com solos do Rio Grande do Sul com diferentes teores de argila, cultivados sob sistema plantio direto e cultivo convencional. Eles observaram que o acúmulo de fósforo em solo sob SPD se dá principalmente na forma de ortofosfato, embora promovam também o acúmulo de diésteres e, em maior grau, de monoésteres. Os autores alertam que sob condições tropicais e no ambiente favorável à atividade microbiana proporcionada pelo SPD, os diésteres e parte dos monoésteres podem ser disponibilizados para as plantas via mineralização. O conteúdo de diésteres se correlacionou positivamente com o conteúdo de P microbiano do solo e representaram, em média, 38 kg ha^{-1} de P, sendo uma importante forma de estoque de fósforo que pode rapidamente ser disponibilizada às plantas.

Esses trabalhos mostram que o manejo do solo é decisivo sobre a acumulação ou mineralização do Po, sendo que a manutenção do conteúdo de matéria orgânica e fertilização do solo promovem o acúmulo de Po em formas potencialmente disponíveis. Por outro lado, manejos que proporcionem a mineralização de carbono orgânico e/ou que não reponham o fósforo exportado do sistema causam a depleção do fósforo orgânico.

Pelo exposto, o uso da técnica de ressonância nuclear magnética de fósforo pode melhorar o entendimento das transformações qualitativas das formas de fósforo orgânico causadas pela adição de fertilizantes fosfatados e pelo cultivo de plantas.

3.2 OBJETO DE ESTUDO E HIPÓTESES

A adição de fertilizantes fosfatados em solos sob sistema de plantio direto provoca o acúmulo de fósforo na camada superficial. Este acúmulo se dá principalmente em formas inorgânicas, embora também possa ocorrer em formas orgânicas. Também, a diminuição da erosão e manutenção do solo coberto com plantas e seus resíduos, proporcionam aumentos de conteúdos de matéria orgânica e, por isso, também são aumentados os teores de fósforo orgânico. Com o aumento da disponibilidade de fósforo inorgânico, espera-se que parte do P_o seja poupada do ataque microbiano. Assim, quando da supressão da adubação e com o cultivo do solo, haveria maior possibilidade de contribuição das formas orgânicas como fonte de P_i através da mineralização, participando ativamente da disponibilidade de fósforo às plantas.

As hipóteses formuladas para este estudo são as seguintes:

c) Quando a disponibilidade de fósforo é diminuída pela absorção das plantas, os fosfatos diésteres são mineralizados mais rapidamente que os monoésteres;

d) A mineralização dos fosfatos diésteres e monoésteres ocorre mais severamente nos tratamentos onde a quantidade de fósforo acumulada pela adubação é menor.

3.3 OBJETIVO ESPECÍFICO

O objetivo específico deste estudo é avaliar através da análise de ^{31}P -RNM o comportamento das formas orgânicas de fósforo pelo esgotamento do fósforo disponível por cultivos sucessivos de plantas em solos com diferentes graus de disponibilidades de fósforo inorgânico.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Solo Utilizado

Para este trabalho utilizaram-se amostras de solo provenientes do Estudo 1. Foram utilizadas amostras do solo original (antes dos cultivos) dos tratamentos 0, 360 e 720 kg P₂O₅ ha⁻¹ e aquelas coletadas após o sexto, nono e décimo quinto cultivos.

3.4.2 Análises Químicas

As amostras foram submetidas à análise de ³¹P-RNM, de acordo com a metodologia de Rheinheimer et al. (2002), esquematizada na Figura 8 e descrita a seguir: amostras de 1,0 grama de solo, com nove repetições, foram acondicionadas em tubos de centrífuga com tampa rosca, adicionado 10 ml de água destilada e uma lâmina de RTA (placas AR 103 QDP 434) de 2,5 cm², saturada com NaHCO₃. As amostras foram agitadas em agitador tipo "end-over-end" por 16 horas e após, retirado a resina para eluição em HCl e determinação do Pi. Os tubos foram centrifugados a 6000 rpm e descartado o sobrenadante. Em seguida adicionou-se 10 ml de NaOH 0,5 mol l⁻¹ + EDTA 0,1 mol l⁻¹. Após agitação de 16 horas em "end-over-end", os tubos foram centrifugados a 6000 rpm por 15 minutos e o extrato das nove repetições foi transferido para um único snap-cap de 100 ml. Foi adicionado ao snap-cap 5 cm³ de resina Chelex-100 (Bio-Rad Labs, Dow chemical, 142-2822) lavada com HCl 0,5 mol l⁻¹ e água destilada. Agitou-se em "end-over-end" por 6 horas e filtrou-se o extrato com filtro Whattman 42 para separação da resina. As amostras filtradas foram transferidas para frascos plásticos, congeladas e liofilizadas até secagem completa do extrato (~ 20 horas). O extrato liofilizado foi transferido novamente para tubos de centrífuga e redissolvido em 3 ml de NaOH 0,5 mol l⁻¹ + EDTA 0,1 mol l⁻¹. Após, adicionou-se 0,5 ml de D₂O, agitou-se por 5 minutos em vortex e deixou-se em repouso por 2 horas. Os tubos foram então centrifugados a 6000 rpm por 10 minutos e o sobrenadante

transferido para tubos para RNM de 10 mm de diâmetro. Os espectros de RNM foram obtidos em, no máximo, sete dias após o preparo das amostras.

O espectro de ^{31}P -RNM foi obtido em espectrômetro Burkert Advance DPX 400 operando com frequência de 162 MHz e desacoplamento de próton. Usou-se pulso com ângulo de 30° , temperatura de 20°C , tempo de aquisição de 0,67 segundos e tempo de relaxação de 0,20 segundos. Para obtenção de espectros com boa resolução, foram feitos de 15 mil a 48 mil scans, dependendo da concentração de fósforo no extrato. Os deslocamentos químicos foram obtidos relativamente ao ácido fosfórico 85% e interpretados de acordo com a literatura. A participação relativa de cada forma de fósforo foi obtida pela integração matemática da área sob os picos identificados, utilizando para isso o software específico que acompanha o espectrômetro. Devido a baixa interferência de íons paramagnéticos, houve boa resolução dos espectros e estes puderam ser apresentados com linha base de 5 Hz.

2.4.3 Análises Estatísticas

Foram realizadas análises de correlação linear simples de Pearson entre os parâmetros realizados e algumas características químicas do solo.

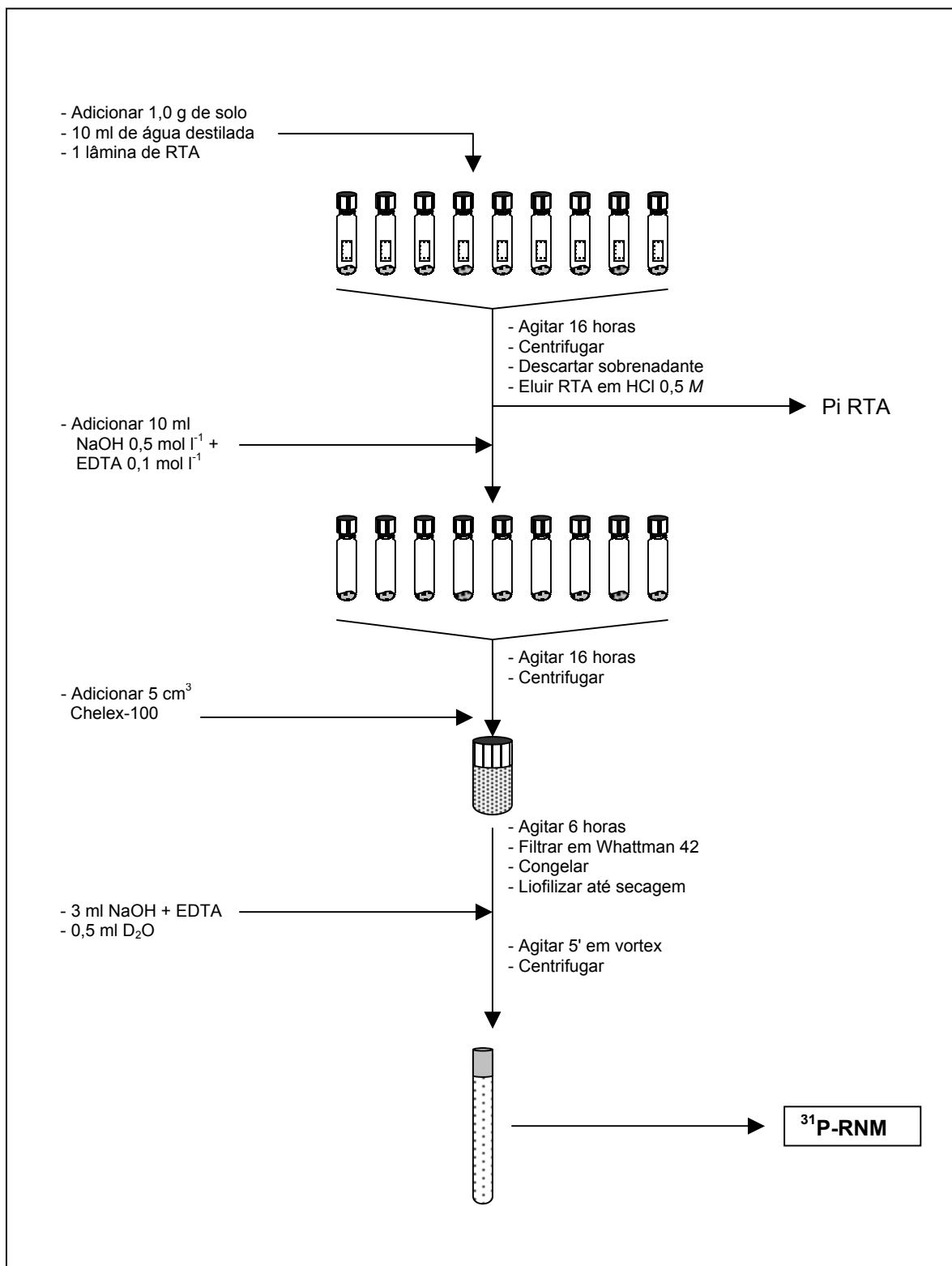


Figura 8 Esquema da técnica para análise de Ressonância magnética nuclear de fósforo (Rheinheimer et al., 2002).

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Análise Geral dos Espectros de ^{31}P -RNM

A quantidade de fósforo extraída com NaOH + EDTA para análise de RNM foi apenas de 11 a 16% do P total do solo (Anexo 16), mostrando que este extrator dissolve apenas uma parte do fósforo do solo, como observado por Rheinheimer (2000) e Cardoso (2002), que obtiveram percentuais da ordem de 20%. Porém, não há comprometimento da análise se a proporção entre P_i e P_o no extrato e no solo como um todo for mantida. pelos resultados da Tabela 22, pode ser observado que esses percentuais foram similares pelos dois métodos, havendo correlação de $0,94^{(p<0,01)}$ entre as proporções de P_o e P_i estimadas pelos métodos químicos (P total por digestão e P_o total por ignição) e as determinadas por RNM. Houve discordância apenas para o solo inicial (antes dos cultivos) que recebeu $720 \text{ kg P}_2\text{O}_5\text{ha}^{-1}$ (Tabela 22). Desta maneira, parece não ter ocorrido problemas de mineralização do P_o durante o processo de extração e/ou preparo das amostras, fator que deve ser atribuído à utilização de EDTA na solução extratora (Cade-Menum & Preston, 1996) e a rapidez com que foram obtidos os espectros.

Devido à estreita relação entre as proporções de P_i e P_o entre o P_t e P_{ot} por métodos químicos e a de P_i e P_o pela RNM (Tabela 22), neste capítulo serão apresentados os resultados qualitativos e quantitativos das formas de fósforo, já que os percentuais das formas de fósforo estimadas por RNM podem ser transformadas em valores quantitativos tomando como base os valores de fósforo total do solo.

foram obtidos espectros de ^{31}P -RNM com boa resolução (Figuras 9, 10 e 11), os quais apresentaram baixo ruído de fundo, indicando que a interferência de íons paramagnéticos foi pequena, provavelmente pela utilização de resina Chelex para retirada destes íons do extrato (Rheinheimer et al., 2002).

Tabela 22 Relação entre os percentuais de fósforo inorgânico total e fósforo orgânico total estimados por métodos químicos e por ^{31}P -RNM

Dose de P	Cultivo	Pi total		Po total	
		Químico ¹	RNM	Químico ²	RNM
Kg P ₂ O ₅ ha ⁻¹		----- % -----			
0	0	65	58	35	42
	6	66	58	34	42
	9	67	59	33	41
	15	64	57	36	43
360	0	65	63	35	37
	6	62	59	38	41
	9	63	61	37	39
	15	56	57	44	43
720	0	66	73	34	27
	6	66	67	34	33
	9	65	66	35	34
	15	57	56	43	44

¹ P total por ataque sulfúrico; ² Po total por ignição.

Os espectros de RNM mostram que foram detectados nas amostras os compostos fosfatados inorgânicos ortofosfato e pirofosfato e os orgânicos monoésteres e diésteres (Figuras 9, 10 e 11). Em termos quantitativos, a principal forma encontrada foi o Pi ortofosfato, seguido do Po monoéster, Po diéster e Pi pirofosfato. Esses resultados são concordantes com os dados da literatura que apontam os grupos Pi ortofosfato e Po monoéster como principais ocorrentes nos solos tropicais. A predominância do Pi ortofosfato depende do grau de intemperismo do solo e da adição de fertilizantes. Em solos intemperizados e sem adubação, o Po monoéster pode aparecer em maior proporção que o Pi ortofosfato (Zech et al., 1985; Guggenberger et al., 1996a e b) devido à exportação de Pi pelas plantas ou sua transformação em formas orgânicas (Dalal, 1977). Já em solos que receberam adubação fosfatada ou que ainda há reservas de Pi no solo, o Pi ortofosfato é a fração predominante (Rheinheimer et al, 2002; Cardoso, 2002).

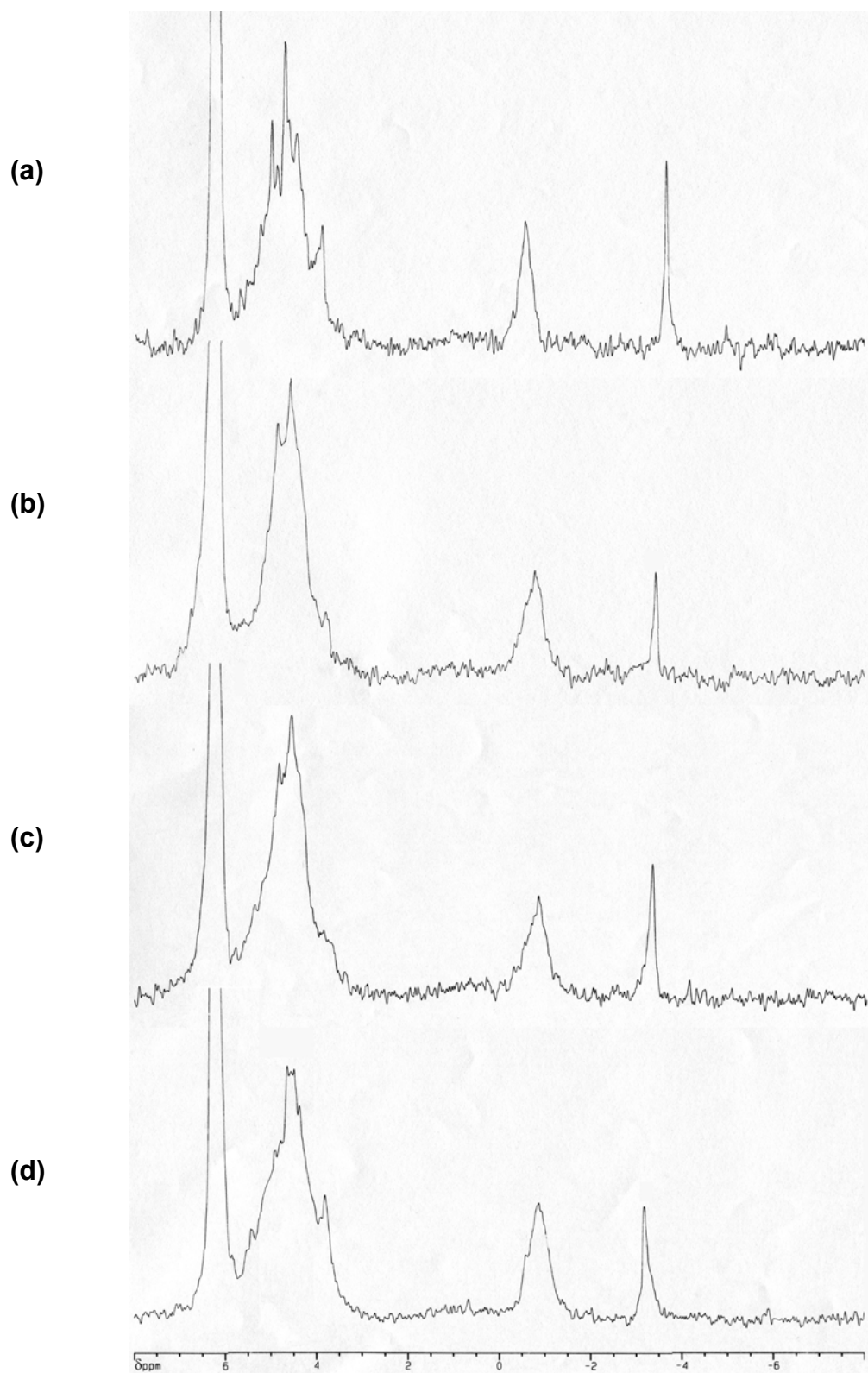


Figura 9 Espectros de ^{31}P -RNM de amostras de solo sem adição prévia de fósforo, antes (a) e após seis (b), nove (c) e quinze (d) cultivos sucessivos com plantas.

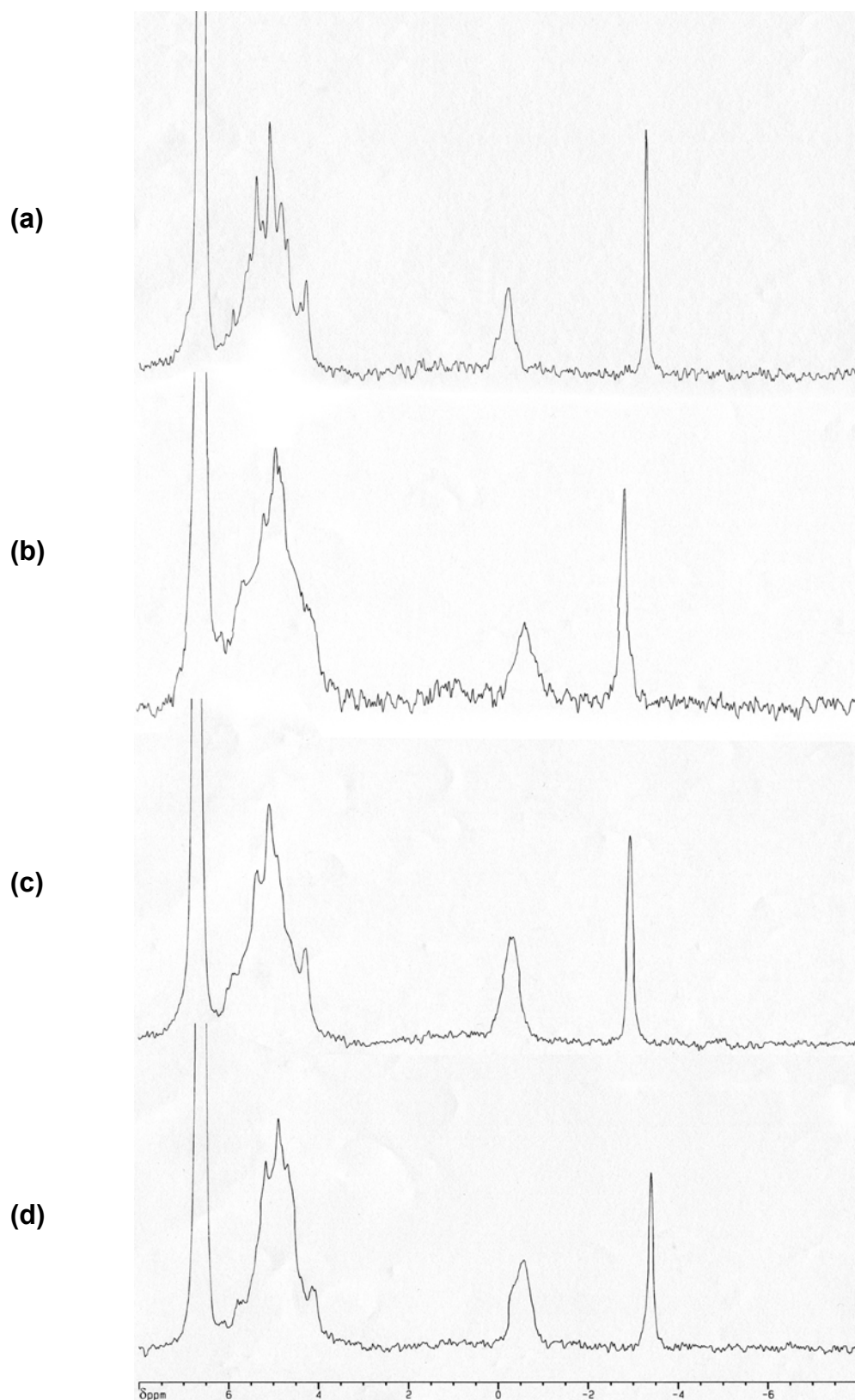


Figura 10 Espectros de ^{31}P -RNM de amostras de solo com adição prévia de $360 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$, antes (a) e após seis (b), nove (c) e quinze (d) cultivos sucessivos com plantas

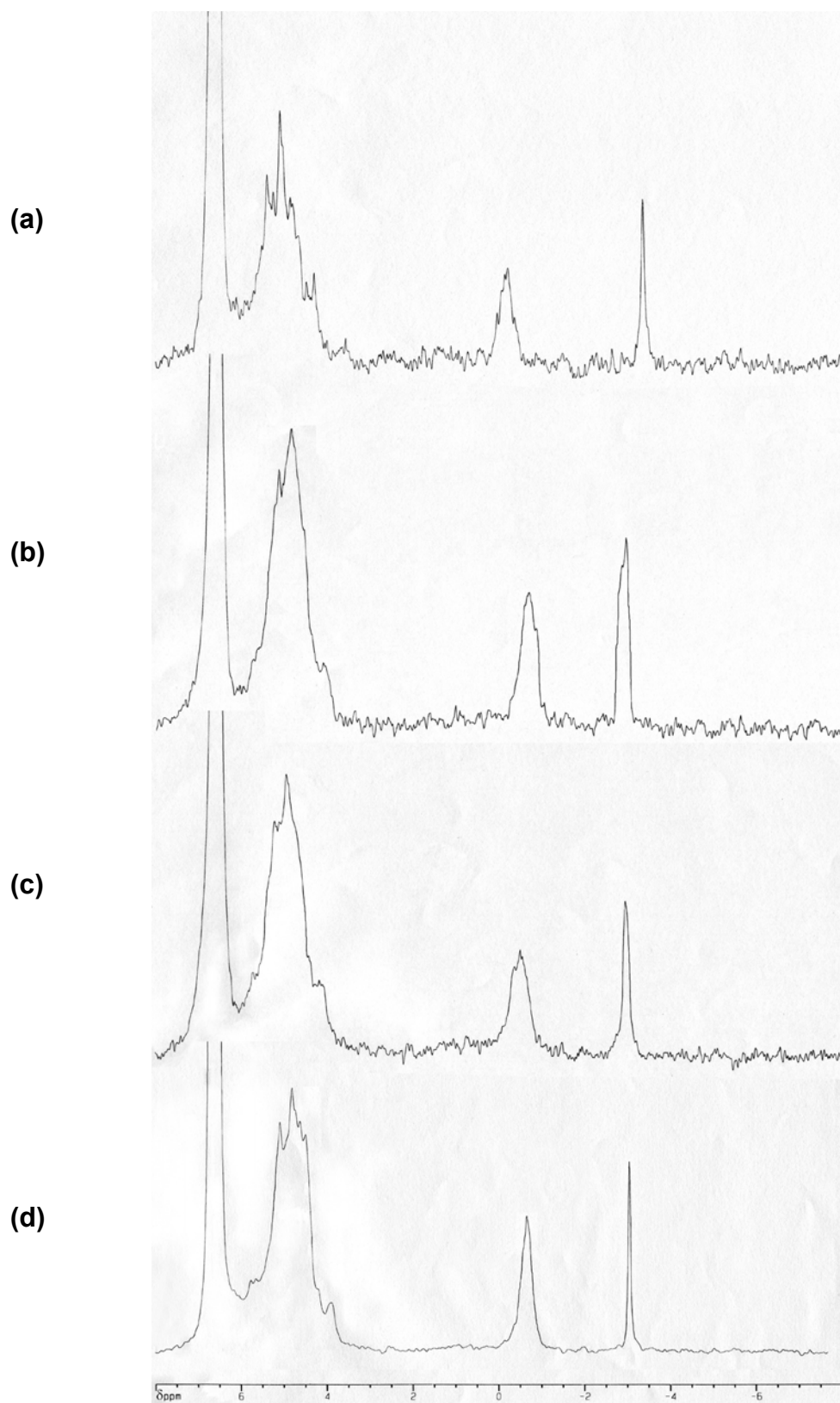


Figura 11 Espectros de ^{31}P -RNM de amostras de solo com adição prévia de $720 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$, antes (a) e após seis (b), nove (c) e quinze (d) cultivos sucessivos com plantas

Os grupos dos fosfonatos e dos polifosfatos não foram encontrados em nenhuma das amostras e, por isso, os espectros são apresentados com deslocamentos químicos de $-8,0$ a $8,0$ ppm (Figuras 9, 10 e 11) Como os fosfonatos são compostos de alto peso molecular com ligações diéster (Makarov, 1997; Makarov et al., 2002) e polifosfatos são grupos com alto conteúdo de energia, são preferenciais na decomposição, sendo preservados apenas em ambientes onde a atividade microbiana do solo é pequena ou a quantidade de matéria orgânica é muito elevada, como em horizontes orgânicos do solo (Daí et al., 1996). Tate & Newman (1982) detectaram a presença de polifosfatos e fosfonatos apenas nos solos alagados de uma climoseqüência de solos neozelandeses, onde a biomassa microbiana é menor. Em solos tropicais, os fosfonatos e polifosfatos dificilmente são detectados pela RNM, pois devido à baixa disponibilidade de Pi no sistema, estes são utilizados pelos microrganismos. Exemplo disso é a inexistência destes compostos nos solos do México estudados por Zeck et al. (1985), nos da Colômbia estudados por Guggenberger et al. (1996a), nos de minas Gerais estudados por Cardoso (2002) e nos do Rio Grande do Sul estudados por Rheinheimer et al. (2002).

Nos espectros de RNM, os picos referentes ao Pi ortofosfato, Po diéster e Pi pirofosfato foram bem definidos. Já na região dos monoésteres ($\delta \sim 3,5$ a $6,0$ ppm), observou-se a ocorrência de picos conjugados. Em qualquer dose de fósforo aplicada ou número de cultivos realizados, a região dos monoésteres apresentou três picos conjugados ($\delta \sim 3,9$; $4,6$ e $5,0$ ppm). Este fenômeno é comum em espectros de RNM e indicam a presença de mais de um tipo de Po monoéster (Bishop et al., 1994; Daí et al., 1996; Escudey et al., 1997). O pico principal de $\delta \sim 4,6$ ppm é devido ao hexafosfato inositol – $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{PO}_3)_6]^{-12}$, que é o principal tipo de fósforo orgânico monoéster acumulado no solo (Daí et al., 1996). O pico secundário ocorrente em $\delta \sim 3,9$ ppm é, provavelmente, devido ao fosfato colina - $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_4]^{-2}$ – (Guggenberger et al., 1996a e 1996b; Condrón et al., 1985 e 1990; Adams & Byrne, 1989) ou ao glicerolfosfato – $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2\text{PO}_4]^{-2}$ – (Adams & Byrne,

1989). Já o pico secundário com $\delta \sim 5,0$ ppm pode ser devido a açúcares fosfatados como a ribose-5-fosfato e glicose-6-fosfato (Adams & Byrne, 1989).

Na análise geral dos espectros de RNM, observa-se que esta técnica foi sensível na detecção de diferenças entre os solos que receberam doses de fertilizantes e também detectaram modificações ocorridas nas formas de fósforo com os cultivos sucessivos. Assim, trataremos separadamente esses dois aspectos nos próximos sub-itens para discussão de seus efeitos.

3.5.2 Alterações nas Formas de Fósforo pela Adição de Fertilizantes

A adição de adubos fosfatados provocou acúmulo de fósforo, principalmente nas formas inorgânicas, onde os percentuais de Pi ortofosfato aumentaram de 54,9 para 59,5 e 70,4% com a aplicação de 0, 360 e 720 kg P_2O_5 ha^{-1} , respectivamente. Concomitantemente, os percentuais de Po monoéster baixaram de 35,4 para 32,2 e 23,5% e os de Po diéster de 6,4 para 4,6 e 3,8%, para as mesmas doses (Tabela 23). Em valores absolutos, a adubação provocou aumento de Pi ortofosfato de 468 para 544 e 661 $mg\ kg^{-1}$, abaixamento de Po monoéster de 302 para 294 e 221 $mg\ kg^{-1}$ e de Po diéster de 55 para 42 e 36 $mg\ kg^{-1}$, com a aplicação de 0, 360 e 720 kg P_2O_5 ha^{-1} , respectivamente.

Estes resultados concordam com os obtidos pelo fracionamento químico do fósforo, onde o acúmulo com a adubação ocorre principalmente nas formas inorgânicas. Porém, pelos métodos químicos, no solo original não ocorreu diminuição nos teores de fósforo orgânico com o aumento da dose de fósforo aplicada, mas sim um leve aumento nos teores de Pot (Capítulo 1). Provavelmente, a diminuição de Po com a adubação, determinada pela RNM, deva-se a maior mineralização de Po do extrato que foi observada no tratamento 720 kg P_2O_5 ha^{-1} , mostrada na Tabela 22, levando a resultados discordantes dos encontrados por Condrón et al. (1985 e 1990); Hawkes et al. (1984) e Rheinheimer et al. (2002). Mesmo assim, há clara evidência que a acumulação de fósforo nas formas inorgânicas quando da adição de fertilizantes, como reportado por esses autores.

Tabela 23 Distribuição percentual e teores de fósforo dos compostos determinados por ^{31}P -RNM em amostras de solo com diferentes históricos de adubação, antes dos cultivos sucessivos.

Dose de P	Ortofosfato Pi	Monoéster Po	Diéster Po	Pirofosfato Pi	Monoéster/diéster
----- % -----					
0	54,9	35,4	6,4	3,2	5,5
360	59,5	32,2	4,6	3,8	7,0
720	70,4	23,5	3,8	2,3	6,2
----- mg kg ⁻¹ -----					
0	468,0	302,0	55,0	27,0	
360	544,0	294,0	42,0	35,0	
720	661,0	221,0	36,0	21,0	

O acúmulo de fósforo preferencialmente em formas inorgânicas mostra que o solo não tem capacidade biológica para incorporar em formas orgânicas todo o fósforo adicionado via fertilizantes, pois para isso precisa a intermediação de microrganismos e/ou plantas, e o aumento destes é limitado pelos fatores ambientais. Prova disso é que o acúmulo de matéria orgânica no solo estudado não foi proporcional ao aumento dos teores de fósforo promovidos pela adubação (Capítulo 1). Assim, com a adubação, os sítios adsorventes mais ávidos dos colóides inorgânicos vão sendo saturados e o fósforo passa a ser adsorvido com energia de ligação cada vez mais baixa, aumentando sua biodisponibilidade. Isso tem influência direta na capacidade de suprimento de fósforo do solo, que é confirmado pelo aumento dos teores extraídos por RTA e também da maior produção de matéria seca das plantas cultivadas (Capítulo 1).

A relação Po monoéster/diéster apresentou pouca variação, tendo uma amplitude de 5,5 a 7,0 (Tabela 23). Estes valores são semelhantes aos obtidos por Zech et al. (1985), Foster & Zech (1993) e Robinson et al. (1998), porém são inferiores aos observados por Condron et al. (1990), Cardoso (2002) e Rheinheimer et al. (2002). A percentagem de Po diéster é baixa (3,8 a 6,4%),

quando comparada aos dados de literatura (Zech et al., 1985; Hawkes et al., 1984; Adams & Byrne, 1989; Adams, 1990; Gil-Stores et al., 1990; Foster & Zech, 1993; Rubaek et al., 1999). A baixa relação monoéster/diéster observada se deve ao baixo conteúdo de Po monoéster, que pode ser devido à baixa recuperação do carbono orgânico desse solo, já que solos muito argilosos possuem normalmente teores mais elevados que os 22 g kg^{-1} observados por ocasião da coleta das amostras. Isso indica que o manejo do sistema plantio direto no experimento a campo não foi adequado quanto à adição de resíduos e melhoria dos atributos físicos do solo como a agregação, os quais aumentam a adição e diminuem a taxa de decomposição da matéria orgânica (Bayer, 1996).

Pelos resultados da Tabela 23, observa-se que a adição prévia de fertilizantes fosfatados causou o aumento da relação monoéster/diéster de 5,5 no tratamento $0 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ para 7,0 e 6,2 nos tratamentos $360 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ e $720 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$, como também observado por Rubaek et al. (1999). Esse comportamento se deve à não utilização de Po monoéster em solos fertilizados, já que a disponibilidade de Pi é maior e os microrganismos utilizam este ao invés de mineralizarem o Po do solo. Adicionalmente, o acúmulo de Po diéster é limitado, pois a maioria deste é o P imobilizado nos microrganismos (Rheinheimer et al., 2002) e os fatores ambientais são reguladores da biomassa microbiana do solo. Assim, ocorre um acúmulo maior de Po monoéster em relação ao Po diéster, aumentando a relação por efeito da fertilização (Hawkes et al., 1984; Adams, 1990).

Pelo exposto, observa-se que em ambientes fertilizados, a principal forma de fósforo para manutenção dos teores na solução do solo é o Pi ortofosfato, enquanto em sistema sem fertilização, pela menor disponibilidade de Pi, formas orgânicas passam a ser importantes compartimentos na disponibilidade de fósforo às plantas, estando condicionada aos fatores ambientais que influenciam a biomassa microbiana do solo e a produtividade das culturas.

3.5.3 Alterações das Formas de Fósforo com os Cultivos Sucessivos

A análise dos espectros de RNM do solo sem fertilização fosfatada antes dos cultivos (Figura 9a) mostra que na região dos monoésteres ($\delta \sim 3,5$ a $6,0$ ppm) apareceram picos múltiplos, como alertado anteriormente. Esses picos foram modificados com os cultivos, onde após o sexto cultivo os picos secundários com $\delta \sim 3,9$ e $5,0$ ppm diminuíram de intensidade, comportamento que se estendeu até o décimo quinto cultivo (Figura 9b, c e d). Provavelmente, os picos ocorrentes em $\delta \sim 3,9$ e $5,0$ ppm (fosfato colina ou glicerolfosfato e ribose-5-fosfato ou glicose-6-fosfato, respectivamente), por possuírem menor carga residual que o hexafosfato de inositol, tenham uma interação mais fraca com os componentes do solo e fiquem mais suscetíveis ao ataque microbiano em ambientes com deficiência de fósforo, onde os fosfatos monoésteres também são mineralizados (Goring & Bartholomew, 1950).

A realização de cultivos sucessivos com plantas em casa de vegetação não causou modificações expressivas nos percentuais de cada forma de fósforo no tratamento sem adição prévia de fósforo (Tabela 24). Como o P total do solo diminuiu com os cultivos (Capítulo 1), então a depleção de fósforo pela extração das plantas ocorreu em todas as formas de fósforo do solo. A única forma que apresentou modificações percentuais com os cultivos foi o Pi pirofosfato, que baixou de 3,2 para 2,7% após quinze cultivos. Porém, quantitativamente, a diminuição do Pi pirofosfato foi relativamente pequena em relação as outras formas (de 27 para 18 mg kg⁻¹). Isso indica que os microrganismos do solo atacaram-no, transformando-o em Pi ou imobilizando-o.

Os dados quantitativos mostram que os quinze cultivos sucessivos provocaram a diminuição dos teores de Pi ortofosfato, Po monoéster, Po diéster e Pi pirofosfato, diminuindo de 468 para 374 mg kg⁻¹, 302 para 253 mg kg⁻¹, 55 para 43 mg kg⁻¹ e de 27 para 18 mg kg⁻¹, respectivamente. Isso representa, respectivamente, uma diminuição de 20,2, 16,3, 21,2 e 33,1% nos teores de fósforo em relação aos existentes no solo antes dos cultivos (Tabela 24).

tabela 24 Distribuição percentual e concentração dos compostos de fósforo determinados por ^{31}P -RNM, relação po monoéster/diéster e relações entre carbono orgânico de formas de fósforo orgânico do solo em amostras sem adição prévia de fertilizantes fosfatadas submetidas a quinze cultivos sucessivos.

Cultivo	Ortofosfato Pi	Monoéster Po	Diéster Po	Pirofosfato Pi	Mono / diéster	Cot/Po mono	Cot/Po diéster
----- % -----							
0	54,9	35,4	6,4	3,2	5,5	53,0	290,9
6	55,5	36,4	6,0	2,1	6,1	52,0	313,9
9	56,3	35,4	5,8	2,6	6,1	53,5	324,6
15	54,3	36,7	6,3	2,7	5,8	58,7	345,3
----- mg kg ⁻¹ -----							
0	468	302	55	27			
6	451 (-3,7) ¹	296 (-2,0)	49 (-11,2)	17 (-37,4)			
9	442 (-5,5)	279 (-7,7)	46 (-16,9)	20 (-27,0)			
15	374 (-20,2)	253 (-16,3)	43 (-21,2)	18 (-33,1)			

¹ Valores entre parênteses referem-se a diferença percentual em relação ao teor inicial antes dos cultivos sucessivos.

Pelo exposto, em sistemas com baixa disponibilidade, todas as formas de fósforo são ativas no tamponamento da solução do solo, sendo desencadeado um processo de mineralização do fósforo orgânico via microrganismos e/ou atividade de fosfatases de plantas que aumenta a disponibilidade de fósforo às plantas. Esse comportamento é concordante com os dados obtidos pelo fracionamento químico do solo (Capítulo 1), onde os cultivos sucessivos causaram diminuição das formas inorgânicas e orgânicas de fósforo e está em consonância com as afirmações de Guo & Yost (1998), que alertam que todas as formas de fósforo podem, em situações determinadas, participar na biodisponibilidade de fósforo às plantas.

A realização de cultivos sucessivos no solo sem adição de fertilizantes causou um pequeno aumento da relação monéster/diéster de 5,5 no solo inicial para 5,8 no solo após quinze cultivos (Tabela 24), confirmando que a carência de fósforo do sistema causou diminuição de fósforo orgânico. A diminuição dos teores de Po ocorreu primeiro e mais severamente na forma Po diéster, onde

após seis cultivos já tinha havido uma depleção de 11,2%, enquanto o Po monoéster diminuiu apenas 2,0%. Após o décimo quinto cultivo, o Po diéster diminuiu 21,2% e o Po monoéster 16,3%. Assim, a baixa disponibilidade de fósforo do sistema forçou a depleção não só do Pi ortofosfato, mas também a mineralização do Po do solo, principalmente da forma Po diéster. A mineralização preferencial de Po da forma diéster em relação ao Po monoéster se deve à menor carga residual deste e conseqüente menor interação com os colóides do solo, que facilita sua utilização pelos microrganismos por intermédio de extrusão de fosfatases (Tate & Newman, 1982; Hinedi et al., 1988; Bishop et al., 1994; Guggenberger et al., 1996a; Miltner et al., 1998, Condrón et al., 1990; Rubaek et al., 1999; Taranto et al., 2000).

As relações Cot/Po monoéster e Cot/Po diéster (Tabela 24) mostram que o fósforo orgânico foi mineralizado em maior proporção que o carbono orgânico do solo. Isso indica que pode ter ocorrido a mineralização bioquímica relatada por McGill & Cole (1981), ou seja, por ação de fosfatases, o Po foi mineralizado sem a decomposição da matéria orgânica do solo, o que é confirmado pela maior atividade de fosfatases observada após os cultivos sucessivos (Capítulo 1). No Capítulo 1, embora tenha ocorrido aumento da relação Cot/Pot com os cultivos no tratamento sem adição de fósforo (Tabela 21), indicando mineralização bioquímica, essa tendência não foi significativa estatisticamente, provavelmente por causa do alto coeficiente de variação da análise de Pot por ignição (Tabela 19).

Os resultados obtidos confirmam os relatados por outros pesquisadores, os quais enfatizam a mineralização de formas orgânicas de fósforo, principalmente o Po diéster, quando não são adicionados fertilizantes ao solo ou quando a reposição é menor do que a quantidade exportada do sistema (Hawkes et al., 1984; Zech et al., 1985; Guggenberger et al., 1996a e b; Condrón et al., 1990). Porém, é prudente ser enfatizado que a utilização do fósforo orgânico do solo para reposição dos teores da solução ocorreu numa situação de visível deficiência nutricional das plantas, onde a produção de matéria seca das culturas estava severamente comprometida (Capítulo 1), sendo que a contribuição do Po serviu apenas para amenizar a carência de

fósforo do sistema. Assim, a manutenção de teores de fósforo em níveis suficientes para as plantas depende da adição de fertilizantes ou resíduos ricos em nutrientes, ficando a contribuição do estoque de Po do solo como um efeito aditivo, mas não determinante de supressão ou redução da dose de fertilizantes a ser aplicada.

Os espectros dos tratamentos que receberam 360 e 720 kg P₂O₅ ha⁻¹ (Figuras 10 e 11) também mostraram, a exemplo do tratamento sem adição de fósforo, que na região dos monoésteres ($\delta \sim 3,5$ a 6,0 ppm) apareceram picos múltiplos no solo antes dos cultivos. Esses picos foram modificados com os cultivos, onde o pico secundário com $\delta \sim 3,9$ ppm diminuiu de intensidade, porém no tratamento 720 kg P₂O₅ ha⁻¹ o pico com $\delta \sim 5,0$ ppm foi preservado até o décimo quinto cultivo (Figura 11d). Isso indica que o Po do solo pode ter sido preservado nesse tratamento pela maior disponibilidade de Pi.

A preservação do fósforo orgânico do solo nos tratamentos com adição de fertilizantes fosfatados é confirmada pelas Tabelas 25 e 26, onde se observa que a depleção de fósforo pela absorção das plantas ocorreu apenas no Pi ortofosfato. Este foi reduzido, no tratamento 360 kg P₂O₅ ha⁻¹, de 59,5 para 52,4% após quinze cultivos, e no tratamento 720 kg P₂O₅ ha⁻¹, de 70,4 para 53,0%. Os dados quantitativos mostram que a depleção do Pi ortofosfato foi, após quinze cultivos, de 544 para 378 mg kg⁻¹ e de 661 para 393 mg kg⁻¹, representando uma diminuição de 30,5 e 40,6%, para os tratamentos 360 e 720 kg P₂O₅ ha⁻¹.

As formas Po monoéster, Po diéster e Pi pirofosfato apresentaram aumento de percentual após os cultivos porque são relativas ao conteúdo de Pi ortofosfato. Porém, pelos dados quantitativos, observou-se que no tratamento 360 kg P₂O₅ ha⁻¹ houve pequena redução dos teores de Po monoéster e Pi pirofosfato e aumento do Po diéster (Tabela 25). A depleção de Pi pirofosfato foi menor que a observada no tratamento sem adição de fósforo. A diminuição de 8,3% dos conteúdos de Po monoéster e a manutenção do Po diéster, com leve aumento de 1,9% após quinze cultivos, indicam que o Pi ortofosfato tamponou por mais tempo a absorção das plantas. Assim, pela maior disponibilidade de fósforo, apenas uma pequena parte do Po monoéster e do Pi

pirofosfato foram utilizadas e o Pi diéster foi preservado ou reconstituído pela biomassa microbiana do solo.

tabela 25 Distribuição percentual e concentração dos compostos de fósforo determinados por ^{31}P -RNM, relação po monoéster/diéster e relações entre carbono orgânico de formas de fósforo orgânico do solo em amostras com adição prévia de $360 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ submetidas a quinze cultivos sucessivos.

Cultivo	Ortofosfato Pi	Monoéster Po	Diéster Po	Pirofosfato Pi	Mono / diéster	Cot/Po mono	Cot/Po diéster
----- % -----							
0	59,5	32,2	4,6	3,8	7,1	59,8	418,6
6	55,5	35,9	4,9	3,7	7,3	55,9	410,5
9	57,0	34,0	5,5	3,6	6,2	60,2	369,8
15	52,4	37,4	5,9	4,2	6,4	57,2	359,3
----- mg kg ⁻¹ -----							
0	544	294	42	35			
6	466 (-14,4)	301 (+2,3)	41 (-1,6)	31 (-11,6)			
9	443 (-18,6)	264 (-10,3)	43 (+2,5)	28 (-19,6)			
15	378 (-30,5)	270 (-8,3)	43 (+1,9)	31 (-12,3)			

¹ Valores entre parênteses referem-se a diferença percentual em relação ao teor inicial antes dos cultivos sucessivos.

No tratamento com adição prévia de $720 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ (Tabela 26), o Pi ortofosfato acumulado pela adubação fosfatada foi o único responsável pelo tamponamento do fósforo da solução do solo quando da absorção pelas plantas. Nas outras formas de fósforo, houve aumento nos teores após os cultivos. Os teores de Po monoéster aumentaram 25,5%, os de Po diéster aumentaram 32,3% e os de Pi pirofosfato aumentaram 12,1%. Como o conteúdo total de fósforo diminuiu com os cultivos (Capítulo 1 – Tabela 19), o aumento dos teores das formas orgânicas se deveu a imobilização pelos microrganismos do fósforo dessorvido dos colóides. Neste caso, a biomassa microbiana do solo agiu como uma competidora das plantas pelo fósforo do solo, porém esse comportamento não pode ser interpretado como prejudicial já que o fósforo, sendo estocado em formas orgânicas, principalmente Po diéster,

fica impedido de adsorver-se aos colóides inorgânicos e, com isso, via mineralização, pode em outro momento tamponar a solução do solo. O aumento da atividade microbiana no tratamento 720 kg P₂O₅ ha⁻¹ é confirmado pelo aumento de Pi pirofosfato, pois este é um subproduto deixado no solo pelos microrganismos (Daí et al., 1996).

tabela 26 Distribuição percentual e concentração dos compostos de fósforo determinados por ³¹P-RNM, relação po monoéster/diéster e relações entre carbono orgânico de formas de fósforo orgânico do solo em amostras com adição prévia de 720 kg P₂O₅ ha⁻¹ submetidas a quinze cultivos sucessivos.

Cultivo	Ortofosfato Pi	Monoéster Po	Diéster Po	Pirofosfato Pi	Mono / diéster	Cot/Po mono	Cot/Po diéster
----- % -----							
0	70,4	23,5	3,8	2,3	6,1	80,9	496,7
6	65,1	27,7	4,8	2,4	5,8	71,7	410,0
9	63,7	29,2	4,8	2,4	6,1	70,9	430,8
15	53,0	37,4	6,4	3,2	5,8	61,0	351,9
----- mg kg ⁻¹ -----							
0	661	221	36	21			
6	578 (-12,5)	246 (+11,3)	43 (+18,2)	22 (+2,3)			
9	530 (-19,8)	243 (+9,9)	40 (+11,2)	20 (-6,3)			
15	393 (-40,6)	277 (+25,5)	48 (+32,3)	24 (+12,1)			

¹ Valores entre parênteses referem-se a diferença percentual em relação ao teor inicial antes dos cultivos sucessivos.

Ao contrário do esperado, nos tratamentos com adição prévia de fósforo, os quinze cultivos sucessivos causaram abaixamento da relação monoéster/diéster, sendo de 7,1 para 6,4 no tratamento 360 kg P₂O₅ ha⁻¹ e de 6,1 para 5,8 no tratamento 720 kg P₂O₅ ha⁻¹. Isso indica que parte do Pi ortofosfato dessorvido dos colóides por causa da absorção das plantas foi imobilizado pelos microrganismos, aumentando os conteúdos de po no solo. Esse comportamento diverge com o observado pelo fracionamento, onde os teores de fósforo orgânico diminuíram com os cultivos em todos os tratamentos. Por outro lado, concorda com os obtidos pela extração simples com NaOH 0,1 mol l⁻¹ (Tabela 17) e pela ignição (Tabela 19), reforçando a

argumentação apresentada no Capítulo 1 de que o fracionamento subestimou os teores de Po nos tratamentos com maior dose de fertilizantes fosfatados.

Distintamente do observado para o solo sem adição prévia de fósforo, nos tratamentos com adição de fertilizantes os cultivos provocaram diminuição das relações Cot/Po monoéster e Cot/Po diéster, com exceção da relação Cot/Po monoéster no tratamento 360 kg P₂O₅ ha⁻¹, que foi mantida. Isso confirma que houve acúmulo de Po no solo, mesmo que os teores de carbono orgânico tenham diminuído com os cultivos (Capítulo 1). Comparando-se as relações Cot/Po monoéster e Cot/Po diéster entre as doses de fertilizantes, independentemente dos cultivos, observa-se que, com o aumento da fertilização, há aumento das relações (Tabelas 24, 25 e 26), indicando que há um aumento mais pronunciado de carbono no solo do que de fósforo orgânico (Capítulo 1), já que as formas preferenciais de acumulação do fósforo dos fertilizantes são as inorgânicas.

O comportamento distinto nos tratamentos com e sem aplicação prévia de fertilizantes mostra que há reversibilidade do Pi acumulado pela adubação, onde a adição de fósforo provoca o aumento preferencial de formas inorgânicas e, quando da depleção, essas são preferencialmente utilizadas. Por outro lado, em sistemas onde a deficiência de fósforo é crônica, todas as formas, inclusive as orgânicas, são utilizadas quando da retirada de Pi do sistema pela absorção das plantas.

Pelos resultados apresentados, observou-se que o fósforo adicionado ao solo via adubação é acumulado principalmente em formas inorgânicas e, quando da supressão da adubação, essas formas são as principais tamponantes do fósforo absorvido pelas plantas. Por outro lado, em sistemas onde não há reposição do fósforo absorvido pelas plantas, as formas orgânicas de fósforo são mineralizadas pelos microrganismos e atuam diretamente no tamponamento da solução do solo. Tanto os fosfatos diésteres como os monoésteres são utilizados quando a disponibilidade de fósforo do sistema é baixa, porém a mineralização dos fosfatos diésteres é mais rápida e em maior intensidade que os monoésteres.

3.6 CONCLUSÕES

1 – O fósforo adicionado ao solo via adubação fosfatada é acumulado principalmente na forma de ortofosfato inorgânico, embora ocorra aumento também em formas orgânicas.

2 – Em sistemas sem adição de adubos fosfatados, a depleção de fósforo provocada pela absorção das plantas se dá nas formas inorgânicas e também nas orgânicas de fósforo. Já em sistemas onde foi acumulado ortofosfato inorgânico pela adubação, a absorção provoca a utilização apenas desta forma de fósforo.

3 - Os fosfatos diésteres são mineralizados preferencialmente e em maior proporção que os fosfatos monoésteres quando o fósforo inorgânico não é capaz de suprir a absorção das plantas.

4 - O pirofosfato também é sensível ao manejo do solo, sendo utilizado quando o ortofosfato inorgânico não suporta a absorção das plantas e acumulado quando a adição de fósforo ao sistema é maior que a exportação.

5 - Em solos com adição de fertilizantes fosfatados, a desorção do ortofosfato inorgânico, provocada pela absorção das plantas, faz com que parte deste seja imobilizada, aumentando os teores de Po diésteres, Po monoésteres e Pi pirofosfato, principalmente o primeiro.

4 CAPÍTULO III

QUANTIFICAÇÃO DO FÓSFORO DISPONÍVEL E FORMAS EXTRAÍDAS POR EXTRAÇÕES SUCESSIVAS COM MÉTODOS DE ROTINA

4.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A avaliação do fósforo disponível no solo às plantas é feita geralmente com o uso de soluções extratoras, ou agentes de troca iônica, que visam a quantificação de formas capazes de repô-lo à solução quando da absorção das plantas. Os modelos de disponibilização consideram dois compartimentos interligados, a solução do solo, que constitui o fator intensidade (I), e a fase sólida, que armazena os nutrientes que abastecem a solução, por isso denominado fator quantidade (Q). A cinética de como o primeiro compartimento é abastecido pelo segundo, chamado fator capacidade (C), representa o poder tampão, ou a taxa de recomposição do I pelo Q, a qual é controlada pela energia de ligação do nutriente em Q e pela difusividade para I. No caso do fosfato, quanto maior o valor de Q, menor a energia de ligação aos colóides, pois os sítios de maior avidéz já estão saturados. Por isso, os métodos de avaliação da fertilidade do solo procuram estimar a porção de Q passível de repor I, para prever a necessidade de suplementação do nutriente. A eficiência desses métodos depende da forma físico-química em que o nutriente está inserido em Q e do acesso do extrator a essa forma.

O fosfato é adsorvido especificamente aos óxidos e arestas das argilas silicatadas, por intermédio dos grupos silanol e aluminol monocoordenados, os quais são de fácil protonação, promovendo as reações de troca de ligantes. A

adsorção de fósforo ocorre em três estágios. No estágio 1 ocorre a neutralização das cargas positivas, que são saturadas quando os grupos R-OH_2^+ forem compartilhados com os íons fosfatos; no estágio 2 ocorrem as trocas de ligantes e, no estágio 3, interações de caráter físico entre o fosfato e a superfície dos colóides inorgânicos (Parfitt et al., 1975; Ryden et al., 1977; Parfitt, 1989). Assim, a reversibilidade destas reações, denominada dessorção, é dependente da proporção de ocupação dos sítios de adsorção, ou de outros fatores que alteram a magnitude da energia de ligação deste elemento com os colóides do solo. Deste modo, a capacidade de extração dos métodos de avaliação do fator quantidade está vinculada à energia de adsorção e também da seletividade do extrator.

O desenvolvimento de metodologias que usam coquetéis de reagentes para estimar o fósforo disponível tiveram como base teórica o fracionamento de Chang & Jackson (1956) que, baseado no modo de ação dos compostos químicos, utilizavam soluções químicas específicas para extrair seletivamente diferentes formas de fósforo do solo.

Segundo Fixen & Grove (1990), os extratores utilizados para diagnóstico do fósforo disponível no solo são normalmente baseados em soluções de reagentes químicos e podem ser classificados em quatro grandes grupos segundo seus modos de ação. São eles: a) dissolução ácida; b) troca iônica; c) complexação de cátions e; d) hidrólise de cátions. Nos extratores do primeiro grupo, que agem por dissolução ácida, são empregados ácidos fortes (como o clorídrico, nítrico e sulfúrico) ou ácidos fracos (como o acético, cítrico e láctico) que promovem a dissolução parcial dos colóides inorgânicos, sendo extraídos, em ordem decrescente de efetividade, as formas P-Ca, P-Al e P-Fe. No segundo grupo de extratores, que agem por troca iônica, estes atuam na substituição do fósforo dos sítios de adsorção dos colóides pelos ânions da solução extratora, sendo normalmente utilizado para isto o acetato, bicarbonato, citrato, lactato ou sulfato. Neste grupo de extratores não há extração preferencial de fósforo de acordo com os tipos de colóides, pois como são baseados na troca iônica, o princípio mais importante é a energia de ligação com o colóide, e não a capacidade de dissolução do extrator. Já no

terceiro grupo de extratores, que agem por complexação de cátions, eles atuam na complexação dos colóides. Assim, quando a solução extratora contém fluoreto ou alguns ânions orgânicos (citrato e lactato), estes complexam alumínio, sendo extraídas formas de P-Al. Similarmente, bicarbonato complexa cálcio (sendo precipitado CaCO_3), liberando fósforo de compostos P-Ca. No quarto grupo de soluções extradoras, a forma de liberação de fósforo dos compostos ocorre em pH alto devido à adição de ânions hidroxila (OH^-). Estes ânions dissolvem compostos P-Al e P-Fe pela hidrólise dos cátions ferro e alumínio na superfície dos colóides.

Também, agentes de troca iônica, como a resina de troca de ânions (RTA) (desenvolvida por Amer em 1955), e agentes adsorventes como o papel impregnado com óxidos de ferro (Van der Zee et al., 1987), podem ser utilizados para extração do fósforo disponível no solo. A RTA é uma matriz polimérica de estireno e divinilbenzeno que possuem sítios permanentes de adsorção de ânions (Skogley & Dobermann, 1996), cujos sítios são saturados previamente, geralmente com bicarbonato, que em contato com os solo são trocados pelo fósforo dos sítios de adsorção do solo. No caso do papel impregnado com óxidos de ferro, o fósforo é forçado a sair da fase sólida e ser adsorvido no papel por diferença de concentração. Porém, problemas como a preparação do papel e a baixa quantidade de fósforo extraído são comuns nesta situação (Rein, 1991; Silva & Rajj, 1996).

Ainda, para estimativa do fator Q, pode ser utilizado o método da diluição isotópica com ^{32}P . A determinação do fósforo isotopicamente trocável consiste na adição de moléculas de fósforo marcado ($^{32}\text{PO}_4^{-3}$) ao solo e acompanhamento do seu desaparecimento da solução, já que este é passível de troca com o fósforo lábil da fase sólida (Fardeau & Jappe, 1976). Explicações mais detalhadas sobre este método serão abordadas no Capítulo 4, que tratará do uso da diluição isotópica para análise da disponibilidade de fósforo no solo.

Por isto, há vários métodos que podem ser utilizados para estimativa da disponibilidade de fósforo às plantas. Contudo, a existência de um grande número de extratores químicos para este fim e nenhum deles sendo satisfatório

para um grande número de grupos de solos indica que não há métodos efetivos em todas as situações, havendo, inclusive, controvérsias quanto à eficiência de qualquer método para prever satisfatoriamente a disponibilidade de fósforo às plantas (Silva & Raij, 1999).

Dentre os extratores de fósforo existentes, os laboratórios de análise de solo do Brasil utilizam com maior frequência os de Mehlich 1 e Resina trocadora de ânions (RTA) (Silva & Raij, 1999), sendo o primeiro o método utilizado pela Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo dos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (ROLAS).

O extrator de Mehlich 1 (Mehlich, 1953) é composto de uma mistura de ácidos fortes em baixas concentrações (H_2SO_4 0,0125 mol l^{-1} e HCl 0,05 mol l^{-1}) com pH entre 2 e 3. A extração do fósforo ocorre pela dissolução ácida dos compostos fosfatados de baixa energia, sendo maior para fosfatos de cálcio, seguido daqueles ligados ao alumínio e, por último, aqueles ligados ao ferro. O princípio do método é a dissolução ácida, porém um efeito secundário de troca iônica nos sítios de adsorção também ocorre, no caso, do íon sulfato pelo fosfato. Dentre as principais vantagens da utilização do método Mehlich 1, está sua facilidade de execução e baixo custo de análise. Por outro lado, são conhecidas desvantagens como a extração preferencial de compostos de cálcio, superestimando os teores disponíveis em solos com presença de fosfatos de cálcio como mineral primário e também nos que receberam adubação com fosfatos naturais (Mehlich, 1978; Sfredo et al., 1979; Holford, 1980; Cabala-Rosand & Wild, 1982; Yost et al., 1982; Mehlich, 1984; Sharpley et al., 1987; Kaminski & Peruzzo, 1997). Também, em solos argilosos, o montante de fósforo extraído pelo Mehlich 1 é menor, pois com o aumento do teor de argila a capacidade extrativa diminui, devido ao consumo de íons hidrogênio e sulfato do extrator pelos grupos funcionais não ocupados pelo fósforo nos colóides inorgânicos e também pela readsorção de fósforo aos colóides durante a extração (Cajuste & Kussow, 1974; Bahia Filho et al., 1983).

Por essas razões, podem ser encontradas correlações insatisfatórias entre teor de P no solo e parâmetros de plantas, como observado por Silva & Raij (1999), que reuniram dados de 25 trabalhos que utilizaram Mehlich 1 e

constataram que o coeficiente de correlação médio com os parâmetros de planta foi de 0,46. Em trabalhos realizados no Brasil, Anghinoni & Wolkweiss (1984) reuniram resultados de onze ensaios de curta duração e observaram variações nos valores de r^2 de 0,10 a 0,94 (média 0,57) entre os teores extraídos pelo método e os absorvidos pelas plantas.

Devido aos problemas de superestimação de fósforo em solos calcários ou com adição de fosfatos naturais e a baixa capacidade de extração em solos argilosos, o método Mehlich 1 foi modificado por Mehlich (1978), criando o método Mehlich 2. A solução extratora deste método é composta por NH_4Cl 0,2 mol l^{-1} + CH_3COOH 0,2 mol l^{-1} + NH_4F 0,015 mol l^{-1} + HCl 0,012 mol l^{-1} e tem pH aproximado de 2,5. Porém, devido a alta concentração de compostos clorados na solução extratora, ocorre corrosão excessiva do aparato laboratorial. Por isso, em 1984 Mehlich modificou a composição da solução extratora, criando o método Mehlich 3 (Mehlich, 1984).

Várias modificações foram introduzidas no Mehlich 3 para melhorar sua capacidade de extração e também para extrair outros nutrientes do solo. Devido à necessidade de manter o pH baixo para estimativa de compostos P-Fe e P-Al, foi mantido o ácido acético para tamponar o pH abaixo de 2,9. Em pH baixo, o íon fluoreto é mais efetivo na troca com o fosfato e, ao mesmo tempo, não causa dissolução excessiva de P-Ca por causa de sua constante de dissociação. Para resolver o problema de corrosão, os compostos clorados foram substituídos por NH_4NO_3 e HNO_3 . Ainda, para extração simultânea de micronutrientes, especificamente o cobre, foi introduzido na solução extratora o EDTA. Assim, a composição da solução Mehlich 3 é CH_3COOH 0,2 mol l^{-1} + NH_4NO_3 0,25 mol l^{-1} + NH_4F 0,015 mol l^{-1} + HNO_3 0,013 mol l^{-1} + EDTA 0,001 mol l^{-1} . Segundo o autor, este método é efetivo na extração de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, sódio, manganês, zinco e cobre. Devido ao maior espectro de ação do extrator, a quantidade de fósforo extraída é maior que por Mehlich 1, normalmente entre 150 a 200% (Wolf & Baker, 1985; Moreira, 1997; Sims, 1989; Kroth, 1998). Porém, apesar das modificações introduzidas no método Mehlich 3, Kroth (1998) observou baixas correlações entre os teores

extraídos pelo método em solos do Rio Grande do Sul e os parâmetros de planta, sendo semelhantes às obtidas com o Mehlich 1.

No Rio Grande do Sul e Santa Catarina, é crescente o número de pesquisadores que defendem o uso de outros métodos em substituição ao Mehlich 1 para avaliação da disponibilidade de fósforo às plantas. Isso decorre da baixa previsibilidade da necessidade de adubação fosfatada em solos que receberam fosfatos naturais e também por causa dos baixos teores extraídos em solos de textura argilosa, o que determina que as classes de disponibilidade estejam condicionadas a classificação textural dos solos. Dentre os métodos mais cogitados pela CFS – RS/SC (2001) como substituintes ao Mehlich 1 estão o Mehlich 3 e a RTA.

O método da resina trocadora de íons foi proposta por Amer em 1955 e tem sido utilizada para extração de vários elementos do solo. As resinas são materiais sintéticos de alta massa molecular, constituídos de uma matriz polimérica com grupos funcionais responsáveis pela troca de íons. O princípio da extração do fósforo pela RTA é a sua remoção contínua da solução pela troca com o bicarbonato da resina, criando um gradiente de concentração que força a saída da superfície dos colóides, até que seja alcançado um equilíbrio eletro-químico entre o solo e a RTA (Skogley & Dobermann, 1996). Silva & Rajj (1999) consideram que o uso da resina trocadora de ânions como extrator de fósforo é adequado para estimativa do fator quantidade e melhor que outros extratores porque o processo de extração assemelha-se à ação das raízes das plantas; não ocorre perda de força de extração do P em solos com alto teor de argila; não provoca dissolução química de constituintes do solo e evita superestimação do P disponível em solos que receberam adubação com fosfatos naturais. Porém, Rheinheimer et al. (2004) alertam que a RTA também é sensível à textura, diminuindo sua capacidade de extração com o aumento do teor de argila do solo, embora em menor magnitude que o ocorrente para o Mehlich 1. Já para o problema dos solos com adição de fosfatos naturais, Kroth (1998) mostra que embora a RTA extraia menos fósforo que o Mehlich 1, ela também superestima o fósforo disponível, apresentando baixas correlações com a absorção das plantas.

Os métodos para avaliação da disponibilidade de fósforo não precisam, necessariamente, extrair todo o fator Q do solo, desde que seja mantida a proporcionalidade da fração extraída em diferentes tipos de solo e estoques de fósforo (Wolf & Baker, 1985; Novais & Smyth, 1999). Isto faz com que haja necessidade de calibração do método a campo para correlacionar os teores extraídos pelo método com a absorção de fósforo e produtividade das culturas. Por outro lado, em algumas situações, as plantas absorvem fósforo além do fator Q, utilizando formas ditas não lábeis, como observado neste trabalho (Capítulos 1 e 2) e também por Beck & Sanches (1994), Guo & Yost (1998) e Guo et al. (2000), entre outros. Nestas situações, a estimativa do fósforo disponível pelos métodos de rotina pode não representar a real capacidade do solo em sustentar a absorção das plantas. Campello et al. (1994) realizaram até quinze extrações sucessivas com RTA em uma mesma amostra de solo argiloso e observaram que uma única extração com RTA subestimou em até 60% o fósforo lábil do solo (fator Q). Da mesma forma, Rheinheimer (2000), utilizando dez extrações sucessivas com RTA, encontrou subestimação de 63% no fósforo lábil com uma única extração em um solo de textura argilosa.

Desta maneira, é importante conhecer as características de dessorção de fósforo de dado solo para escolha do extrator mais adequado em um grupo de solos com características específicas. McKean & Warren (1996) verificaram que, para um grupo de solos altamente intemperizados, foram necessárias quatro extrações sucessivas com RTA para que a liberação de fósforo cessasse em solo sem adição de fertilizantes e de oito para recuperar o fósforo recentemente adicionado ao solo. Através dos valores de dessorção máxima, esses autores conseguiram separar tratamentos que apresentavam valores semelhantes de fósforo disponível. No entanto, embora o valor da dessorção máxima tenha sido muitas vezes superior ao fósforo disponível, foi menor do que a quantidade adicionada. A defasagem entre o adicionado e o total dessorvido, fenômeno denominado histerese, deve-se às transformações que ocorrem após a adsorção do fosfato, que aumentam a afinidade deste com a superfície dos colóides (Barrow, 1983).

Rheinheimer et al. (2000) realizaram dez extrações sucessivas com RTA em amostras de solos do RS e após utilizaram a mesma amostra para extrações seqüenciais com NaHCO_3 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol l}^{-1}$, HCl 1 mol l^{-1} e NaOH $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Os autores observaram que, em média, 79% do fator quantidade foi tamponado pelas frações extraídas com NaOH $0,1$ e $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ e 20% pela fração extraída por bicarbonato. Com isso, os autores alertaram que o extrator NaOH $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ poderia ser utilizado para avaliação do fósforo disponível em médio prazo. O teores extraídos por HCl não foram modificados, indicando que essa não é uma forma importante no tamponamento do fósforo disponível nos solos do RS, provavelmente porque não possuem reservas relevantes de fosfatos de cálcio.

4.2 OBJETO DE ESTUDO E HIPÓTESES

O extrator Mehlich 1 é método oficial de estimativa do fósforo disponível às plantas no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Como esse extrator age preferencialmente sobre formas inorgânicas de fósforo, como as ligadas ao cálcio, alumínio e ferro, outras formas não são contabilizadas. Quando da utilização de sistemas de cultivo como o SPD, que possibilitam o acúmulo de fósforo em diversas formas que podem ser disponíveis às plantas, como as orgânicas, o extrator pode não estimar adequadamente o fator quantidade. Assim, o conhecimento das formas de fósforo no solo que são acessadas pelos extratores químicos, aliado a informações sobre disponibilidade de formas de fósforo às plantas, podem ajudar na decisão sobre a aplicabilidade dos métodos como preditores da disponibilidade de fósforo em solos.

As hipóteses formuladas para este estudo são:

- a) O teor de fósforo estimado por uma única extração com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 ou RTA não representam o fator quantidade do solo;
- b) Extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 ou RTA são mais efetivas na estimativa do fator quantidade;
- c) A depleção das formas inorgânicas de fósforo por extrações sucessivas com RTA são as mesmas extraídas por NaHCO_3 e NaOH no fracionamento, enquanto que extrações sucessivas com Mehlich 1 e Mehlich 3, além destas, também atingem parte do fósforo das formas extraídas por HCl e fósforo residual.
- d) Extrações sucessivas com os três métodos não extraem formas orgânicas de fósforo.

4.3 OBJETIVOS

Os objetivos específicos deste estudo foram avaliar a eficiência de extrações sucessivas do fósforo do solo com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA para estimativa da disponibilidade de fósforo do solo e conhecer as formas de fósforo do solo atingidas quando do uso de extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 Solo utilizado

Os solos utilizados foram os mesmos do estudo I. Foram utilizados três métodos de estimativa do P do solo, três em extrações sucessivas até a depleção total na amostra, com Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado em esquema fatorial (Fator A = 5 doses de P; Fator B = 3 métodos de extração), com quatro repetições.

4.4.2 Análises Químicas

As análises de solo foram realizadas no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e no Laboratório de Radioagronomia da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). As amostras do solo coletado do experimento a campo (em Santo Ângelo – RS) foram submetidas a extrações sucessivas diariamente com os métodos Mehlich 1 (Mehlich, 1953), Mehlich 3 (Mehlich, 1984) e RTA (Miola, 1995), até o teor de fósforo tornar-se constante, o que ocorreu na décima terceira extração. Nos extratos foram determinados os teores de fósforo segundo metodologia de Murphy & Riley (1962). As curvas de dessorção pelas extrações sucessivas foram ajustadas pela equação $x = \beta^*(\beta - \alpha)e^{-\kappa t}$, proposta por McKean & Warren (1996), onde x é o teor dessorvido; β é a dessorção máxima; α é a dessorção na primeira extração; κ é a taxa de dessorção constante e t o tempo de extração.

Após a terceira e décima terceira extrações, amostras de solo foram submetidas ao fracionamento de fósforo, de acordo com a metodologia de Hedley et al. (1982) com as modificações propostas por Condron et al. (1985).

Também, em amostras do solo dos tratamentos 0 e 720 kg P₂O₅ ha⁻¹ antes e após seis extrações sucessivas com os métodos, foram realizadas análises do fósforo isotopicamente trocável, segundo metodologia desenvolvida por Fardeau & Jappe (1976) e adaptada por Salcedo et al. (1991). A descrição

da metodologia de análise do fósforo isotopicamente trocável está descrita no Capítulo 4.

4.4.3 Análises Estatísticas

Os dados foram submetidos à análise de variância e, quando os efeitos foram significativos, foram ajustadas equações de regressão para os dados quantitativos. Para a escolha das equações, foram testados os modelos linear e quadrático pelo teste F, escolhendo-se aquele com significância maior que 95% ($p < 0,05$) e, no caso dos dois serem significativos, optou-se pelo modelo de maior grau. Já os dados qualitativos, inclusive os parâmetros da equação de McKean & Warren (1996), quando da significância dos efeitos apontada pela análise da variância, foram submetidos ao teste de comparação de médias DMS tomando por base os níveis de significância maiores que 95% ($p < 0,05$).

Também foram realizadas análises de correlação linear simples de Pearson entre os dados de absorção de fósforo pelas plantas (Capítulo 1) e os teores de fósforo obtidos pelas extrações sucessivas. Foram consideradas correlações com níveis de significância maiores que 95% ($p < 0,05$).

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados serão discutidos em três subitens. O primeiro tratará da quantidade de fósforo dessorvida pelas extrações sucessivas com os métodos, o segundo das modificações nas formas de fósforo pelas extrações sucessivas e o terceiro apresentará o balanço das formas dessorvidas pela ação dos extratores.

4.5.1 Fósforo Dessorvido por Extrações Sucessivas

Os métodos Mehlich 1 e Mehlich 3 foram muito semelhantes quanto à quantidade de fósforo extraída, porém a repetibilidade do primeiro, medida pelo desvio padrão, foi menor que a do segundo e os teores acumulados dessorvidos por eles foi maior que pela RTA. Porém, a RTA foi mais eficiente na primeira extração naqueles tratamentos com menores doses de fósforo (0, 180 e 360 kg P₂O₅ ha⁻¹) (Figura 12).

A maior sensibilidade da RTA em relação ao Mehlich 1 em solos com baixos teores foi observada no Capítulo 1 deste trabalho e também foi encontrada por Rheinheimer et al. (2004). Já quando a disponibilidade de fósforo é maior, o Mehlich 1 tem maior capacidade de extração (Shelton & Coleman, 1968), podendo equivaler-se a RTA, como observado na Figura 12. No RS e SC, a quantificação do fósforo disponível pelo método Mehlich 1 em solos argilosos (>55% de argila) e com baixa disponibilidade é problemática devido aos baixos teores extraídos. Para contornar esse problema, a CFS-RS/SC (2001) propôs alterações nas faixas de disponibilidade, eliminando a classe limitante (<1 mg kg⁻¹) e incorporando-a na classe muito baixa (até 2 mg kg⁻¹), evitando assim que a ocorrência de pequenos erros amostrais, ou analíticos, provocassem o enquadramento do solo em outra classe de disponibilidade, o que acarretava em distorções da recomendação de adubação fosfatada.

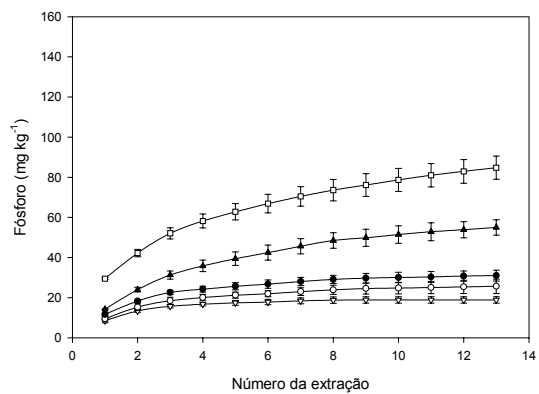
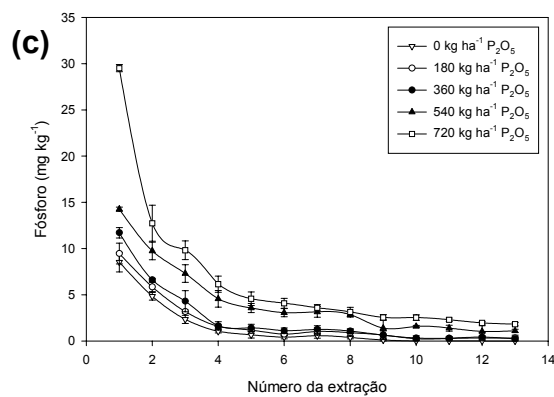
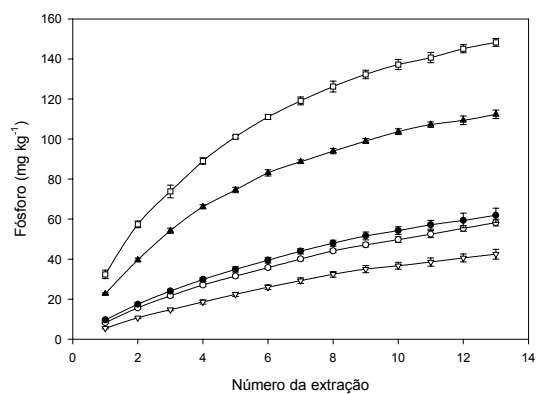
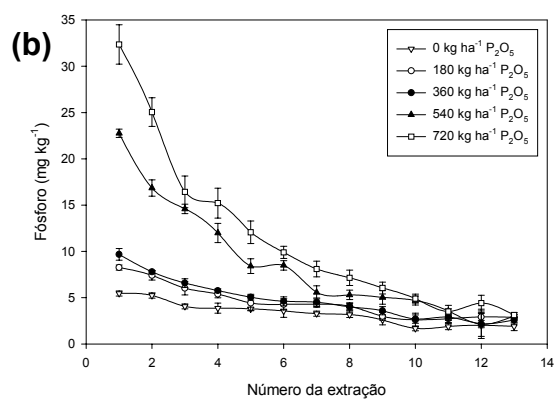
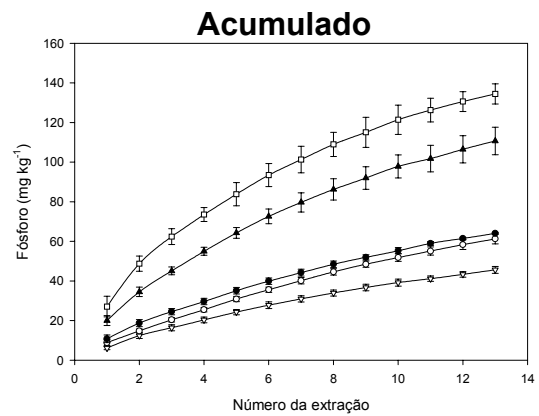
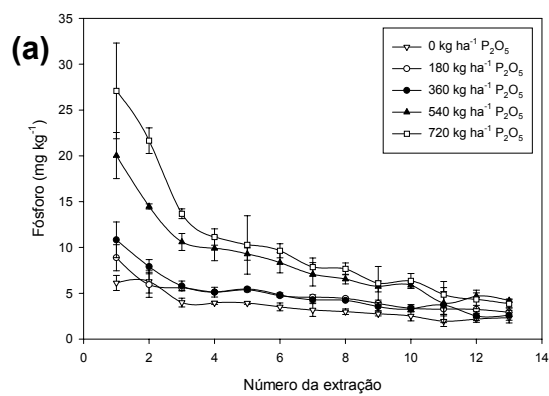


Figura 12 Dessorção de fósforo por extrações sucessivas com Mehlich 1 (a), Mehlich 3 (b) e RTA (c).

Nas extrações sucessivas com RTA, os teores de fósforo decresceram rapidamente, chegando próximo de zero já na quarta extração para as menores doses (Figura 12). Por outro lado, com os extratores Mehlich 1 e Mehlich 3, os teores extraídos baixaram até um patamar próximo de 5 mg kg^{-1} e se mantiveram assim até a décima terceira extração. O montante extraído a partir desse patamar foi atribuído à dissolução dos colóides do solo devido ao caráter ácido das soluções extratoras.

A hipótese de destruição dos sítios de adsorção de fósforo no solo após extrações com Mehlich 1 e Mehlich 3 foi confirmada com a análise da cinética de troca isotópica com ^{32}P (Tabela 27) onde, após um minuto da adição de ^{32}P , a quantidade remanescente deste na solução do solo foi diferente entre os métodos. Com a dessorção do fósforo por seis extrações sucessivas com RTA, o solo ficou mais sortivo (sítios de adsorção foram desocupados), pois o percentual de ^{32}P na solução após 1 minuto de sua adição, medido pelo parâmetro $R1/R0*100$, baixou de 3,3 e 4,1% no solo original para 2,1 e 3,3% após as extrações sucessivas nas doses de 0 e $720 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$. Contrariamente, após seis extrações sucessivas com Mehlich 1 e Mehlich 3, o solo ficou menos ávido por fósforo, onde o $R1/R0*100$ aumentou de 3,3 e 4,1% para 4,5 e 4,4% no Mehlich 1 e de 3,3 e 4,1% para 7,1 e 8,5% no Mehlich 3, para as doses de 0 e $720 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$. Isso indica que os sítios de adsorção foram destruídos pelas soluções extratoras. Esse comportamento foi mais pronunciado para o extrator Mehlich 3 possivelmente porque, além da destruição dos sítios de adsorção, houve o preenchimento de alguns deles pelos ânions da solução extratora, como o fluoreto e o acetato. Os valores de fósforo isotopicamente trocável em um minuto ($E_{1\text{min}}$) mostram que, após seis extrações sucessivas com Mehlich 1 e Mehlich 3, restou menos fósforo trocável, enquanto para RTA esse ainda não foi totalmente extraído (Tabela 27). Isto reforça a agressividade dos métodos destrutivos e infere que, após algumas extrações sucessivas, o fósforo dessorvido pode ser proveniente da dissolução dos minerais e não só da dessorção do fósforo especificamente retido na superfície dos colóides.

Tabela 27 Parâmetros obtidos pela análise do fósforo isotopicamente trocável nas amostras de solo que receberam 0 e 720 kg ha⁻¹ P₂O₅, antes e após seis extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 ou RTA.

Dose de P ₂ O ₅ Kg ha ⁻¹	Método ext suc.	R1/R0 * 100 ¹	E _{1min} ² mg Kg ⁻¹	P _{água} mg L ⁻¹	log t vs log Rt/R0	
					equação	R ²
0	Inicial	3,3	5,58	0,0188	Y = - 1,4728 - 0,2312 X	0,99
	M 1	4,5	1,50	0,0066	Y = - 1,3563 - 0,1398 X	0,97
	M 3	7,1	0,92	0,0063	Y = - 1,1645 - 0,1673 X	0,99
	RTA	2,1	4,15	0,0086	Y = - 1,6831 - 0,1321 X	0,98
720	Inicial	4,1	7,07	0,0298	Y = - 1,3749 - 0,2249 X	0,99
	M 1	4,4	2,11	0,0092	Y = - 1,3597 - 0,1488 X	0,98
	M 3	8,5	1,20	0,0103	Y = - 1,0651 - 0,1477 X	0,98
	RTA	3,3	3,66	0,0129	Y = - 1,4531 - 0,1617 X	0,96

¹ Percentual de radioatividade na solução do solo após um minuto da adição de ³²P (R1) e relação à quantidade adicionada (R0). ² fósforo isotopicamente trocável após um minuto da adição de ³²P.

Os teores de fósforo dessorvidos na primeira extração (α) com RTA mostram que, para a testemunha sem aplicação de fertilizante, os teores dessorvidos foram maiores quando comparados aos obtidos com os métodos Mehlich 1 e Mehlich 3 (Tabela 28). Por outro lado, a dessorção máxima de fósforo (β) das extrações sucessivas com RTA foi menor do que para Mehlich 1 e Mehlich 3, o que pode indicar que estes, pela dissolução provocada, extraíram fósforo além do fator quantidade, conforme discutido anteriormente. Adicionalmente, houve maior diferenciação na dessorção máxima entre as doses de fósforo aplicadas quando do uso de RTA, enquanto para Mehlich 1 e Mehlich 3 não ocorreu diferenciação clara nas menores doses de fósforo devido à baixa capacidade de extração destes métodos em solos com baixa disponibilidade.

As taxas de dessorção constante (κ) para os métodos Mehlich 1 e Mehlich 3 (Tabela 28) mostram que estes métodos foram mais eficientes na extração de fósforo nos tratamentos com maiores doses de adubos fosfatados, como também observado por Shelton & Coleman (1968), Kaminski & Xavier (1974), Titterrington & Kaminski (1976) e Rein (1991). Já nas extrações sucessivas com RTA, as maiores taxas de dessorção constante foram observadas nos tratamentos com baixos teores de fósforo, confirmando que a RTA tem maior capacidade de extração em solos com baixa disponibilidade.

Tabela 28 Teor de fósforo dessorvido na primeira extração (α), dessorção máxima de fósforo (β) e taxa de dessorção constante (κ) de um solo com doses de fósforo submetido a treze extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 ou RTA.

Método	Dose de fósforo (kg P ₂ O ₅ ha ⁻¹)					CV
	0	180	360	540	720	
----- α (mg kg ⁻¹) -----						%
Mehlich 1	6,13 bC ¹	8,88 aC	10,83 aC	20,03 aB	27,08 aA	19,41
Mehlich 3	5,46 bD	8,26 aC	9,68 aC	22,76 aB	32,35 aA	6,54
RTA	8,53 aD	9,46 aD	11,70 aC	14,26 bB	29,51 aA	5,19
CV %	13,26	12,00	11,41	7,75	11,02	-
----- β (mg kg ⁻¹) -----						
Mehlich 1	72,24 aC	98,40 aBC	83,19 aB	121,33 aA	137,73 aA	7,76
Mehlich 3	71,44 aC	76,49 bC	75,95 aC	113,75 aB	147,23 aA	5,99
RTA	18,78 bD	25,04 cCD	30,12 bC	54,51 bB	80,12 bA	9,29
CV %	13,26	6,29	10,92	6,69	4,38	-
----- κ (mg kg ⁻¹ dia ⁻¹) -----						
Mehlich 1	0,0773 bCD	0,0740 bD	0,1178 bC	0,1775 cB	0,2348 cA	4,56
Mehlich 3	0,0688 bD	0,1080 bC	0,1293 bC	0,2618 bB	0,2953 bA	6,97
RTA	0,6413 aA	0,4415 aB	0,5008 aB	0,3085 aC	0,4233 aBC	12,24
CV %	19,64	12,91	19,43	5,66	5,93	-

¹ Letras iguais, maiúsculas na linha e minúsculas na coluna, não diferem entre si pelo teste DMS (P < 0,05).

Pressupondo-se que o fator quantidade é representado satisfatoriamente pelo valor de dessorção máxima (β) obtido pela RTA, já que esta não promove a dissolução dos colóides, ao calcular-se o percentual médio dessorvido na primeira extração, observa-se que uma única extração com Mehlich 1, Mehlich 3 ou RTA subestimou, em média, o fator quantidade em 65, 65 e 63%, respectivamente. Estes valores são similares aos obtidos por Campello et al. (1994) e Rheinheimer et al. (2000), que observaram subestimação de 60 e 63% do Fator Q pela RTA.

Na Figura 13 é apresentado um gráfico que estima o número de extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA necessárias para se atingir o valor de 95% da dessorção máxima por RTA, o qual pode ser uma estimativa razoável do fator quantidade, ou fósforo potencialmente disponível. Foram necessárias de cinco a dez extrações sucessivas com RTA e quatro

extrações sucessivas com Mehlich 1 e Mehlich 3 para dessorver o Fator Q. O menor número de extrações necessárias com os métodos Mehlich se deve ao seu maior poder extrativo, embora seja conveniente ressaltar que parte do fósforo dessorvido deve-se à dissolução dos colóides, podendo não compor o fósforo lábil do solo. Assim, em solos com presença de fosfatos de cálcio, pela sua dissolução preferencial pelos métodos Mehlich 1 e Mehlich 3, as extrações sucessivas podem superestimar o Fator Q.

As correlações entre os teores absorvidos pelas plantas e as extrações sucessivas mostram que com os três métodos obteve-se altas correlações com o fósforo absorvido pela parte aérea das plantas (Tabela 29). Semelhantemente ao observado no Capítulo 1, não foram observadas correlações significativas entre os teores extraídos pelos métodos e o fósforo contido nas raízes, devido a alta variabilidade dos seus dados. Isso também fez com que diminuísse a significância das correlações entre os teores extraídos e a absorção total de fósforo pelas plantas.

Embora as correlações tenham sido altas, indicando que as extrações sucessivas podem ser utilizadas como preditoras da biodisponibilidade de fósforo, elas foram semelhantes às obtidas com uma única extração com Mehlich 1, Mehlich 3 ou RTA (Tabela 8). Por outro lado, a utilização de mais de uma extração com os métodos de rotina, embora eleve o teor da amostra, não melhora a predição da disponibilidade de fósforo às plantas pelos métodos.

Tabela 29 Coeficientes de correlação entre as quantidades de fósforo absorvidas pelas plantas e as extraídas por três ou treze extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

P acumulado (mg kg ⁻¹)	Mehlich 1		Mehlich 3		RTA	
	3 ext.	13 ext.	3 ext.	13 ext.	3 ext.	13 ext.
Parte aérea	0,987**	0,973**	0,981**	0,987**	0,984**	0,992**
Raízes	0,756 ^{NS}	0,756 ^{NS}	0,739 ^{NS}	0,748 ^{NS}	0,737 ^{NS}	0,742 ^{NS}
Total	0,929*	0,921*	0,918*	0,925*	0,919*	0,925*

** = significativo com $p < 0,01$; * = significativo com $p < 0,05$; ^{NS} = não significativo com $p < 0,05$. (n = 20).

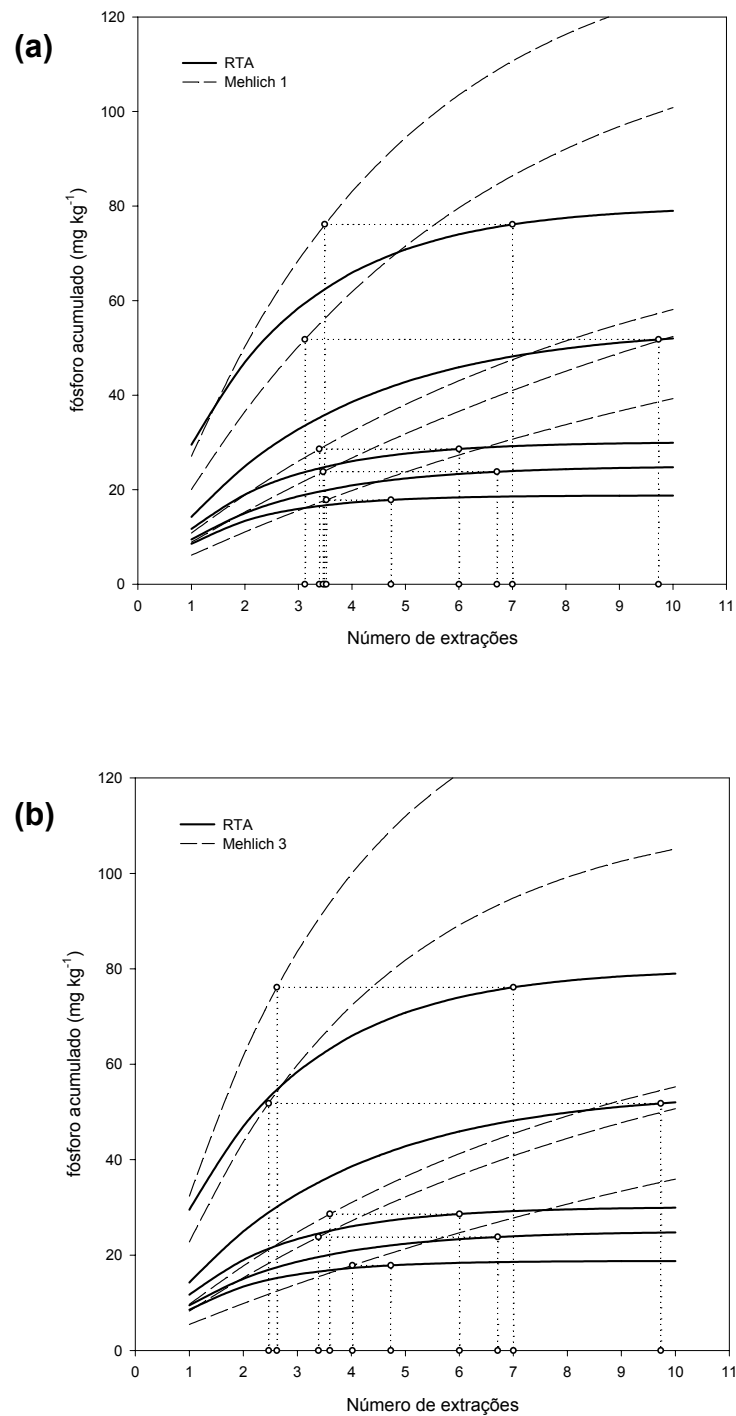


Figura 13 Número de extrações sucessivas necessárias com Mehlich 1 (a) e Mehlich 3 (b) para que seja desorvido 95% da desorção máxima obtida por extrações sucessivas com RTA

4.5.2 Formas de Fósforo Acessadas pelos Extratores

O solo remanescente após as extrações sucessivas foi seco em estufa, triturado com pistilo em gral de porcelana e submetido ao fracionamento de Hedley.

O primeiro extrator usado no fracionamento é a RTA, cujos resultados são apresentados na Tabela 30. Observou-se que após extrações com Mehlich 1 o Pi_{RTA} praticamente foi zerado, enquanto após Mehlich 3 o Pi_{RTA} diminuiu, porém não foi totalmente exaurido. No fracionamento após extrações sucessivas com RTA, a quantidade de fósforo na fração Pi_{RTA} foi pouco modificada em relação aos teores originais, indicando que houve a acomodação das frações de fósforo do solo, sendo repostos os teores lábeis.

A acomodação das frações de fósforo do solo é possível de ter ocorrido porque a dessorção total por extrações sucessivas com RTA foi menor que para Mehlich 1 e Mehlich 3 (Tabela 28), podendo ter restado fósforo com mobilidade suficiente para repor os teores lábeis, enquanto para os outros dois métodos, esse já tinha sido extraído. A reposição dos teores lábeis pode ter ocorrido por causa do aumento de temperatura durante a secagem da amostra em estufa, pois Barrow (1987) relata que normalmente o aumento gradual de temperatura provoca o aumento da energia de ligação de moléculas. Porém, quando o aumento de temperatura é realizado bruscamente, a excitação dos elétrons pode desestabilizar a ligação e aumentar a dessorção do elemento.

O fósforo remanescente e acessado pela RTA no fracionamento após treze extrações sucessivas com Mehlich 1 e Mehlich 3 foi similar em todos os tratamentos, enquanto que se observou teores crescentes com a dose de fósforo após as extrações sucessivas com RTA (Tabela 30; Anexo 17). Isso indica que a reposição dos teores lábeis após as extrações sucessivas com RTA é proporcional à quantidade de fósforo acumulada no solo pela adubação.

Tabela 30 Teores de fósforo, em mg kg^{-1} , na fração extraída com RTA em solo submetido a extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

Extrator	Número extrações	Dose de P_2O_5 (kg ha^{-1})				
		0	180	360	540	720
Mehlich 1	0	7,3 a	10,5 a	13,1 a	23,0 a	28,6 a
	3	0,7 bC	1,1 bC	1,3 bC	2,7 bC	3,2 bC
	13	0,5 bC	0,9 bC	1,1 bC	1,5 cC	1,5 bC
Mehlich 3	0	7,3 a	10,5 a	13,1 a	23,0 a	28,6 a
	3	4,1 bB	5,4 bB	5,5 bB	10,3 bB	11,6 bB
	13	2,8 cB	4,2 bB	5,3 bB	4,8 cB	3,8 cB
RTA	0	7,3 b	10,5 a	13,1 a	23,0 a	28,6 a
	3	7,1 bA	12,3 aA	13,3 aA	18,1 bA	18,6 aA
	13	8,5 aA	11,0 aA	12,2 aA	16,1 bA	15,3 aA

¹ Médias seguidas da mesma letra, minúsculas entre as extrações em cada método e maiúsculas entre os métodos em cada extração, não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$). CV = 5,63.

O fósforo inorgânico extraído com NaHCO_3 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ (Pi_{bic}) foi completamente esgotado após três extrações sucessivas com RTA (Tabela 31), indicando que a fração extraída por bicarbonato também faz parte do fósforo lábil, como também observado no Capítulo 1. Provavelmente foi o Pi_{bic} que tamponou o aumento do fósforo observado em P_{RTA} (Tabela 30). Já com extrações sucessivas com Mehlich 1, o Pi_{bic} foi pouco modificado nas doses mais baixas de fósforo, mas diminuiu nos tratamentos com adição de maiores doses. Para o Mehlich 3, não foram observadas modificações que indicassem alguma tendência.

Assim como para a fração Pi_{RTA} , os teores de Pi_{bic} mostram que após extrações sucessivas com Mehlich 3 restou mais fósforo que com extrações sucessivas com Mehlich 1 (Tabela 31), principalmente nas doses mais baixas de fósforo, o que pressupõe que embora estes extratores retirem quantidades similares (Tabela 28), o modo de ação deles não é igual.

Após as extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA, os teores de Po_{bic} aumentaram em relação aos teores originais (Tabela 31). Isso pode ter ocorrido porque as extrações sucessivas devem ter causado a destruição dos microagregados do solo, desprotegendo a matéria orgânica e

expondo-a para o ataque do bicarbonato, pois se trata de um solo muito argiloso, rico em óxidos e, portanto, com alta capacidade de proteção dos compostos orgânicos.

Tabela 31 Teores de fósforo, em mg kg^{-1} , na fração extraída com NaHCO_3 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ em solo submetido a extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

Extrator	Número extrações	Dose de P_2O_5 (kg ha^{-1})				
		0	180	360	540	720
----- Pi_{bic} -----						
Mehlich 1	0	5,0 a	6,8 b	7,5 c	16,1 b	18,1 b
	3	7,4 aA	10,3 aB	10,9 aA	17,6 aA	19,4 aA
	13	7,5 aB	9,0 abB	9,8 bA	13,5 cB	14,2 cA
Mehlich 3	0	5,0 a	6,8 b	7,5 b	16,1 b	18,1 a
	3	8,4 aA	11,4 aA	10,5 aA	18,5 aA	20,1 aA
	13	9,3 aA	11,1 aA	10,2 aA	14,0 cA	14,2 aA
RTA	0	5,0 a	6,8 a	7,5 a	16,1 a	18,1 a
	3	0 bB	0 bC	0 bB	0,4 bB	0,7 bB
	13	0 bC	0 bC	0 bC	0 bB	0 bC
----- Po_{bic} -----						
Mehlich 1	0	14,4 b	13,6 b	14,7 b	14,2 b	14,4 b
	3	30,8 aA	34,8 aA	38,1 aA	34,7 aA	33,9 aA
	13	30,3 aA	33,2 aA	34,6 aA	36,0 aA	37,2 aA
Mehlich 3	0	14,4 b	13,6 a	14,7 a	14,2 b	14,4 b
	3	25,3 aB	29,6 aB	25,8 aB	28,8 aB	27,5 aB
	13	24,2 aB	25,3 aB	26,2 aB	27,2 aB	28,1 aB
RTA	0	14,4 a	13,6 b	14,7 a	14,2 c	14,4 b
	3	22,4 aC	22,9 aC	24,4 aB	29,4 aB	30,4 aB
	13	20,1 aC	19,6 abC	20,8 aC	25,1 bB	25,6 aB

¹ Médias seguidas da mesma letra, minúsculas entre as extrações em cada método e maiúsculas entre os métodos em cada extração, não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$). CV Pi = 5,41; CV Po = 4,44.

Como o fósforo extraído com bicarbonato foi sensível às extrações sucessivas, principalmente com o uso de RTA, é confirmada a tendência observada no Capítulo 1 de que o Pi_{bic} também faz parte do fósforo lábil, apenas não é contabilizado pela incapacidade dos métodos de rotina em extraí-lo.

Pela Tabela 32 observa-se que os teores de fósforo inorgânico extraídos com NaOH 0,1 mol l⁻¹ (P_{hid}) não foram muito modificados pelas extrações sucessivas nos tratamentos com menores doses de fósforo (0, 180 e 360 kg P₂O₅ ha⁻¹), semelhantemente ao ocorrido na fração de fósforo extraída por NaHCO₃ 0,5 mol l⁻¹. Já nos tratamentos com as maiores doses (540 e 720 kg P₂O₅ ha⁻¹), houve depleção do fósforo após as extrações sucessivas. Isso indica que nos tratamentos com menor adição de fósforo, pela maior avides dos sítios de adsorção, pode ter ocorrido exaurimento da capacidade de dessorção dos extratores e/ou também readsorção durante a extração (Cajuste & Kussow, 1974). Já nos tratamentos com maiores teores de fósforo houve maior dessorção dessa fração, possivelmente por ter maior quantidade de fósforo retido com menor energia.

Nas extrações sucessivas com RTA, o fósforo remanescente na fração P_{hid} foi menor do que quando do uso de Mehlich 1 e Mehlich 3, indicando que a RTA extrai fósforo da forma P_{hid}, podendo esta ser considerada componente do fator Quantidade. Esses resultados são concordantes com os obtidos por Rheinheimer et al. (2000), que encontraram queda dos teores originais de P_{hid} após as extrações sucessivas com RTA.

O P_{hid} não sofreu grandes modificações pelas extrações sucessivas com os três métodos, indicando que as formas orgânicas desta fração não são acessadas pelos métodos (Tabela 32). Semelhantemente ao ocorrido na fração P_{bic}, em alguns momentos houve aumento de P_{hid} após as extrações sucessivas em relação aos teores originais, o que pode ser também devido a desagregação do solo durante as extrações e exposição do Po ao NaOH.

Tabela 32 Teores de fósforo, em mg kg^{-1} , na fração extraída com $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ em solo submetido a extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

Extrator	Número extrações	Dose de P_2O_5 (kg ha^{-1})				
		0	180	360	540	720
----- Pi_{hid} -----						
Mehlich 1	0	52,9 a	58,1 c	65,1 a	97,0 b	109,5 a
	3	75,0 aA	82,4 aA	82,7 aA	111,8 aA	116,3 aA
	13	66,4 aA	69,8 bA	79,3 aA	80,7 bA	91,7 bA
Mehlich 3	0	52,9 a	58,1 c	65,1 b	97,0 ab	109,5 a
	3	79,9 aA	89,8 aA	92,7 aA	113,0 aA	117,1 aA
	13	53,6 aB	69,6 bA	73,5 bA	76,3 bA	72,9 bB
RTA	0	52,9 a	58,1 a	65,1 a	97,0 a	109,5 a
	3	44,7 aB	50,6 aB	51,6 aB	68,4 bB	70,6 bB
	13	38,7 aC	44,7 aB	44,7 aB	48,4 cB	50,2 cC
----- Po_{hid} -----						
Mehlich 1	0	89,2 a	93,4 a	87,0 a	100,3 a	103,6 a
	3	66,5 cB	94,0 aA	96,8 aA	108,6 aB	110,1 aA
	13	77,2 bA	102,4 aA	87,3 aB	103,9 aB	113,9 aA
Mehlich 3	0	89,2 a	93,4 a	87,0 a	100,3 a	103,6 a
	3	61,1 bB	73,0 aC	80,8 aA	74,2 bC	72,6 aB
	13	78,7 aA	83,7 aB	78,6 aC	96,3 aB	97,1 aA
RTA	0	89,2 a	93,4 a	87,0 b	100,3 c	103,6 a
	3	84,5 aA	83,9 aB	93,7 bA	116,5 bA	117,0 aA
	13	83,9 aA	84,2 aB	107,7 aA	124,3 aA	126,0 aA

¹ Médias seguidas da mesma letra, minúsculas entre as extrações em cada método e maiúsculas entre os métodos em cada extração, não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$). CV $\text{Pi} = 4,56$; CV $\text{Po} = 4,48$.

Os teores de fósforo extraídos por $\text{HCl } 1,0 \text{ mol l}^{-1}$ foram pouco influenciados pelas extrações sucessivas (Tabela 33), indicando que não foram atingidos pelos métodos. Aparentemente, isso contrasta com as afirmações de Fixen & Grove (1990), que dizem que o Mehlich 1 extrai preferencialmente compostos P-Ca. Porém, como este solo é muito intemperizado, provavelmente na fração extraída com HCl somente existam compostos P-Ca de alta recalcitrância, os quais não são acessados pelo Mehlich 1.

Na Tabela 34 são apresentados os teores de fósforo extraídos por $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ antes e após as extrações sucessivas. Os resultados mostram que os teores de $\text{Pi}_{\text{hid}05}$ não foram modificados pelas extrações com Mehlich 1. Já quando do uso de Mehlich 3 ou RTA os teores de $\text{Pi}_{\text{hid}05}$

aumentaram, indicando que houve readsorção de fósforo nessa forma após as extrações sucessivas.

Tabela 33 Teores de fósforo, em mg kg^{-1} , na fração extraída com $\text{HCl } 1 \text{ mol l}^{-1}$ em solo submetido a extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

Extrator	Número extrações	Dose de P_2O_5 (kg ha^{-1})				
		0	180	360	540	720
Mehlich 1	0	8,3 a	10,5 a	10,8 a	12,6 b	13,3 b
	3	9,7 aB	12,1 aC	12,4 aC	15,1 aB	15,6 aA
	13	9,5 aA	10,7 aB	10,8 aB	12,7 bB	12,9 bB
Mehlich 3	0	8,3 a	10,5 b	10,8 a	12,6 b	13,3 a
	3	12,2 aA	14,4 aA	14,1 aB	16,0 aA	16,2 aA
	13	9,6 aA	10,8 bB	11,5 aB	12,2 bB	12,2 aB
RTA	0	8,3 a	10,5 c	10,8 c	12,6 c	13,3 b
	3	10,0 aB	12,8 aB	14,9 aA	16,9 aA	17,1 aA
	13	9,7 aA	12,1 bA	14,4 bA	14,6 bA	14,6 aA

¹ Médias seguidas da mesma letra, minúsculas entre as extrações em cada método e maiúsculas entre os métodos em cada extração, não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$). CV = 3,14.

Os teores de fósforo orgânico (Po_{hid05}) foram menores após as extrações, principalmente pelo extrator Mehlich 3 (Tabela 34). Essa redução se deve a progressiva desagregação do solo causada pelas extrações, expondo a matéria orgânica à ação dos extratores. Assim, a exposição do Po fez com que este tenha sido extraído em maior quantidade pelo bicarbonato (Tabela 31) ao invés de pelo NaOH. Já a maior depleção do Po observada quando da utilização do Mehlich 3 pode ser devido a presença de EDTA neste extrator, o que aumenta a capacidade de dessorção de compostos orgânicos, conforme discutido no Capítulo 2.

Tabela 34 Teores de fósforo, em mg kg^{-1} , na fração extraída com $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ em solo submetido a extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

Extrator	Número extrações	Dose de P_2O_5 (kg ha^{-1})				
		0	180	360	540	720
----- Pi_{hid05} -----						
Mehlich 1	0	79,2 b	83,3 a	91,8 a	100,7 a	111,2 a
	3	118,1 aA	107,4 aA	102,1 aC	99,1 aC	94,2 aC
	13	92,7 bB	94,2 aA	107,1 aC	103,3 aB	103,1 aB
Mehlich 3	0	79,2 a	83,3 a	91,8 a	100,7 c	111,2 b
	3	93,4 aB	95,1 aB	111,2 aB	115,8 bB	116,9 aB
	13	110,2 aA	113,5 aA	125,1 aA	123,8 aA	125,9 aA
RTA	0	79,2 a	83,3 a	91,8 b	100,7 b	111,2 a
	3	106,6aAB	115,5 aA	123,7 aA	128,0 aA	126,4 aA
	13	106,7 aA	106,9 aA	114,7 abB	121,8 aA	128,5 aA
----- Po_{hid05} -----						
Mehlich 1	0	35,7 a	48,6 a	42,4 a	35,0 b	24,8 a
	3	16,9 aB	44,1 abA	34,2 bA	56,6 aA	57,3 aA
	13	28,4 aA	36,7 bA	24,9 cA	30,6 bA	30,6 aA
Mehlich 3	0	35,7 a	48,6 a	42,4 a	35,0 a	24,8 a
	3	39,7 aA	44,8 aA	20,1 bB	27,2 aB	18,0 aB
	13	10,8 aB	17,0 bB	12,9 bB	9,3 bB	5,8 bB
RTA	0	35,7 a	48,6 a	42,4 a	35,0 a	24,8 a
	3	18,7 aB	26,0 aB	22,5 aB	21,9 bC	26,2 aB
	13	28,6 aA	36,5 aA	29,5 aA	27,0 abA	23,3 aA

¹ Médias seguidas da mesma letra, minúsculas entre as extrações em cada método e maiúsculas entre os métodos em cada extração, não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$). CV $\text{Pi} = 2,74$; CV $\text{Po} = 8,68$.

Para determinar a quantidade de fósforo que não foi desorvido pelos cinco extratores do fracionamento, o solo remanescente após o fracionamento foi digerido com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{MgCl}_2$ para determinação do fósforo residual (P_{res}), também chamado recalcitrante, que são aquelas formas inorgânicas e orgânicas de alta interação com o solo (Cross & Schlesinger, 1995). Os teores de P_{res} são apresentados na Tabela 35. Pode ser observado que os teores diminuíram após as extrações sucessivas com os três métodos, e ocorreu em todos os tratamentos. Porém, somente houve significância estatística para a diminuição do P_{res} com as extrações sucessivas com Mehlich 1 e nos tratamentos 0 e $180 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$. A diminuição do P_{res} pelos métodos concorda

com os resultados obtidos no Estudo 1 (Capítulo 1), onde a absorção pelas plantas forçou a dessorção dessa forma.

Para o método Mehlich 1 e Mehlich 3, a diminuição do P_{res} pode ser devida ao ataque ácido aos minerais do solo, dissolvendo-os e liberando o fósforo contido neles. Mas, para o método RTA, pela menor agressividade do íon bicarbonato (agente de troca da RTA), provavelmente a diminuição do P_{res} seja devida ao diferencial de concentração estabelecido pela RTA, provocando a migração de fósforo de formas menos lábeis para as mais lábeis, reacomodando-as.

Tabela 35 Teores de fósforo na fração residual, em mg kg^{-1} , extraída pela digestão do solo com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{MgCl}_2$ saturado em solo submetido a extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

Extrator	Número extrações	Dose de P_2O_5 (kg ha^{-1})				
		0	180	360	540	720
Mehlich 1	0	432,9 a	451,2 a	443,1 a	450,9 a	456,3 a
	3	361,2 bC	384,5 bB	420,5 aA	427,9 aA	413,7 aA
	13	334,0 bB	389,3 bA	395,0 aA	424,1 aA	421,1 aA
Mehlich 3	0	432,9 a	451,2 a	443,1 a	450,9 a	456,3 a
	3	446,6 aA	451,2 aA	440,7 aA	439,5 aA	438,4 aA
	13	412,0 aA	406,1 aA	434,3 aA	441,5 aA	436,1 aA
RTA	0	432,9 a	451,2 a	443,1 a	450,9 a	456,3 a
	3	408,3 aB	443,4 aA	412,7 aA	422,6 aA	418,9 aA
	13	405,4 aA	392,7 aA	399,3 aA	400,7 aA	387,9 aA

¹ Médias seguidas da mesma letra, minúsculas entre as extrações em cada método e maiúsculas entre os métodos em cada extração, não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$). CV = 3,32.

Para facilitar a discussão, as formas de fósforo do solo podem ser agrupadas em duas, o fósforo geoquímico e o fósforo biológico, como sugerem Cross & Schlesinger (1995). O fósforo geoquímico é a soma das formas inorgânicas mais o fósforo residual e o fósforo biológico é a soma das frações orgânicas. O fósforo geoquímico, o biológico e também o somatório de todas as frações do fracionamento são apresentados na Tabela 36.

Tabela 36 Teores de fósforo geoquímico, fósforo biológico e somatório, em mg kg⁻¹, em solo submetido a extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

Extrator	Número extrações	Dose de P ₂ O ₅ (kg ha ⁻¹)				
		0	180	360	540	720
-----P geoquímico-----						
Mehlich 1	0	585,5 a	620,2 a	631,5 a	700,2 a	736,9 a
	3	572,2 aB	597,8 aC	629,7 aB	674,1abA	680,3 aA
	13	510,6 aB	574,0 aA	603,0 aA	643,8bAB	644,5aAB
Mehlich 3	0	585,5 a	620,2 a	631,5 a	700,2 a	736,9 a
	3	644,6 aA	667,2 aA	647,6 aA	713,1 aA	720,2 aA
	13	597,6 aA	615,3 aA	659,8 aA	672,6 aA	665,0 aA
RTA	0	585,5 a	620,2 a	631,5 a	700,2 a	736,9 a
	3	576,7 aB	634,6 aB	616,1 aB	654,4 abA	652,4 aA
	13	569,0 aB	567,4 aA	585,2 aA	601,6 bB	596,5 aB
-----P biológico-----						
Mehlich 1	0	139,3 a	155,7 a	144,2 a	149,5 b	142,8 a
	3	114,2 aA	172,9 aA	169,2 aA	199,9 aA	201,3 aA
	13	135,9 aA	172,4 aA	146,8 aA	170,4 abA	181,8 aA
Mehlich 3	0	139,3 a	155,7 a	144,2 a	149,5 a	142,8 a
	3	126,0 aA	147,3 abB	126,8 aB	130,2 bC	118,1 aC
	13	113,7 bB	125,9 bC	117,7 aB	132,8 bB	131,1 aB
RTA	0	139,3 a	155,7 a	144,2 a	149,5 b	142,8 a
	3	125,5 aA	132,8 bC	140,6aAB	167,9 aB	173,6 aB
	13	132,6aAB	140,3 bB	158,0 aA	176,4 aA	174,9 aA
-----P Somatório-----						
Mehlich 1	0	724,9 a	775,9 a	775,6 a	849,7 ab	879,7 a
	3	686,4 aB	770,7 aB	798,9 aA	874,0 aA	881,6 aA
	13	646,2 aA	746,3 bA	749,7 aA	814,2 bA	826,1 aA
Mehlich 3	0	724,9 a	775,9 a	775,6 a	849,7 a	879,7 a
	3	770,7 aA	814,4 aA	801,4 aA	843,3 abA	838,3 aA
	13	711,2 aA	741,2 aA	777,5 aA	805,5 bA	796,1aAB
RTA	0	724,9 a	775,9 a	775,6 a	849,7 a	879,7 a
	3	702,2 aB	767,3 aB	756,7 aB	822,3 aA	826,0 aA
	13	701,6 aA	707,7 aA	743,2 aA	777,9 aA	771,3 aB

¹ Médias seguidas da mesma letra, minúsculas entre as extrações em cada método e maiúsculas entre os métodos em cada extração, não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$). CV P_{geoquímico} = 2,40; CV P_{biológico} = 3,32 ; CV P_{somatório} = 2,03 .

Não houveram diferenças estatísticas do fósforo geoquímico com as extrações sucessivas, embora tenha sido observado diminuição nos teores após as extrações (Tabela 36). Para o fósforo biológico também houve pouca diferenciação estatística entre os teores antes e após as extrações sucessivas, ocorrendo apenas em alguns tratamentos após as extrações sucessivas com

Mehlich 3 (Tabela 36). Houve diminuição de 9,2, 3,4 e 10,4% do fósforo geoquímico com as extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA, respectivamente. Por outro lado, o fósforo biológico aumentou 10,2 e 7,0% com as extrações por Mehlich 1 e RTA e diminuiu 14,8% com o uso de Mehlich 3. Isso indica que enquanto os métodos Mehlich 1 e RTA agem exclusivamente sobre as formas inorgânicas de fósforo, o Mehlich 3 têm ação conjugada, desorvendo fósforo de formas inorgânicas e orgânicas.

A detecção de maiores teores de fósforo orgânico após extrações sucessivas com Mehlich 1 e RTA pode ser devida a desagregação do solo, que fez com que parte do P_o que não era extraível no fracionamento, ou seja, aquele contido na fração P_{res} , passasse a ser extraído pelo NaOH (Tabelas 32 e 34). Já a capacidade de extração de fósforo orgânico pelo Mehlich 3 pode ser devido aos componentes da solução extratora, principalmente o EDTA, que facilitam a desorção de P_o , potencializando sua mineralização.

O somatório de todas as formas de fósforo do fracionamento de Hedley (Tabela 36) mostra que o fracionamento foi sensível às extrações sucessivas, havendo diminuição de 5,6, 4,2 e 7,2% nos teores de fósforo, com a utilização de Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA, respectivamente. Porém, devido aos teores totais de fósforo serem muito superiores aos extraídos pelos métodos, para a maioria dos casos não houve significância estatística da depleção observada.

4.5.3 Balanço das Formas Dessorvidas pelos Extratores

Na Tabela 37 é exposto o balanço comparativo entre os montantes desorvidos pelas extrações sucessivas e a depleção detectada no fracionamento. Com exceção do tratamento $360 \text{ kg } P_2O_5 \text{ ha}^{-1}$ submetido a extrações com Mehlich 3, o fracionamento detectou diminuição dos teores de fósforo, porém não foram proporcionais à retirada de fósforo pelas extrações sucessivas. Isto indica que os erros metodológicos acumulativos ocorridos durante as etapas do fracionamento comprometeram a sua precisão. Com isso, o coeficiente de correlação simples entre o ΔP das extrações sucessivas e o ΔP do fracionamento foi de 0,884 ($P < 0,05$) para RTA, -0,122^{NS} para Mehlich 1 e 0,884 ($P < 0,05$) para Mehlich 3.

Tabela 37 Depleção de fósforo provocada extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA e mudanças provocadas nos teores totais extraídos pelo fracionamento de Hedley.

Dose P ₂ O ₅ (kg ha ⁻¹)	Mehlich 1		Mehlich 3		RTA	
	ΔP ext suc ¹	ΔP frac ²	ΔP ext suc	ΔP frac	ΔP ext suc	ΔP frac
	mg kg ⁻¹					
0	-45,2	-78,4	-42,5	-13,7	-18,5	-23,3
180	-61,8	-29,6	-58,3	-34,7	-25,7	-68,2
360	-63,8	-25,9	-61,9	+1,9	-30,2	-32,4
540	-114,3	-35,5	-111,8	-44,2	-53,8	-71,8
720	-135,7	-53,6	-148,4	-83,6	-84,4	-108,4

¹ Diferença entre os teores iniciais de fósforo e após as extrações sucessivas.

² Diferença entre o somatório do fracionamento antes e após as extrações sucessivas.

Semelhantemente ao realizado no Estudo 1, foram construídas figuras ilustrativas que mostram a depleção causada pelas extrações sucessivas em cada forma do fracionamento de Hedley. Como o comportamento nos tratamentos com doses de fósforo intermediárias foi geralmente intermediário entre o observado para os tratamentos 0 e 720 kg P₂O₅ ha⁻¹, as figuras mostram apenas estes últimos.

Com a utilização de extrações sucessivas com Mehlich 1 no tratamento sem adição de fósforo (Figura 14a), a fração P_{i,res} foi a principal forma deplecionada, tendo também participação das formas P_{i,RTA}, P_{o,hyd} e P_{o,hyd05}. As outras formas atuaram como dreno, readsorvendo o fósforo desorvido pelo Mehlich 1. O fósforo deplecionado pelo método foi quase exclusivamente o fósforo geoquímico, que contribuiu com 95% da desorção. Já no tratamento com adição de 720 kg P₂O₅ ha⁻¹ (Figura 14b), como houve armazenamento prévio de fósforo nas frações P_{i,hyd} e P_{i,hyd05} (Tabelas 32 e 34), essas foram desorvidas preferencialmente, sendo mais preservado o P_{res}. Talvez pela maior disponibilidade de fósforo no tratamento 720 kg P₂O₅ ha⁻¹, as extrações com Mehlich 1 provocaram aumento de Po do solo, ou seja, o fósforo geoquímico foi a fonte de todo fósforo extraído, enquanto o fósforo biológico readsorveu 42% do total desorvido das formas inorgânicas.

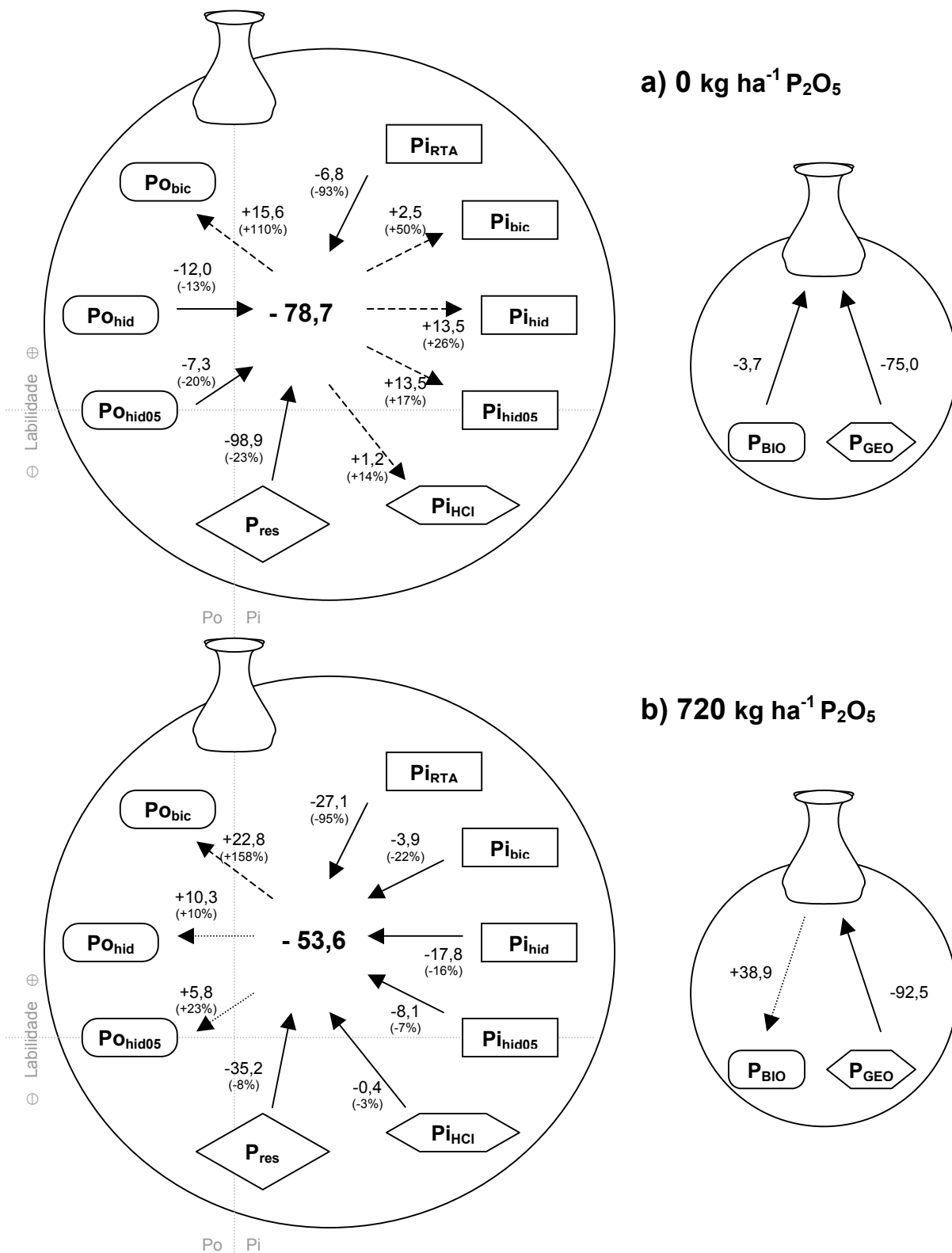


Figura 14 Modificações das formas de fósforo nos tratamentos 0 (a) e 720 kg ha⁻¹ P₂O₅ (b) após treze extrações sucessivas com Mehlich 1.

As extrações sucessivas com Mehlich 3 no tratamento sem adição de fósforo (Figura 15a) provocaram dessorção das formas P_{res} , Pi_{RTA} , PO_{hid} e PO_{hid05} , sendo mais expressiva nas formas orgânicas. Com isso, o fósforo biológico foi o principal responsável pela dessorção e o fósforo geoquímico readsorveu 46% deste. Porém, deve-se ressaltar que, pelo fracionamento realizado após as extrações sucessivas, foi detectada diminuição de apenas $13,7 \text{ mg kg}^{-1}$ de fósforo, o que é muito inferior à quantidade dessorvida pelas extrações ($42,5 \text{ mg kg}^{-1}$). Isso indica que o método de fracionamento não conseguiu detectar com exatidão a diminuição do fósforo pelas extrações sucessivas e, por isso, deve-se ter cautela na interpretação dos resultados.

No tratamento $720 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$, as extrações com Mehlich 3 provocaram dessorção de quase todas formas de fósforo, com exceção do PO_{bic} e Pi_{hid05} que atuaram como dreno do fósforo dessorvido (Figura 15b). As formas mais dessorvidas foram o Pi_{hid} , P_{res} e PO_{hid05} . Assim, o fósforo geoquímico contribuiu com 86% e o fósforo biológico com 14% para a dessorção total pelas extrações sucessivas. Pelos resultados obtidos no tratamento $720 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$, é possível supor que houve subestimação da dessorção das formas inorgânicas no tratamento $0 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$. Mesmo assim, é evidente que o método Mehlich 3 atua também sobre as formas orgânicas de fósforo, principalmente o PO_{hid05} , conforme visto na Tabela 34 e discutido anteriormente.

A realização de extrações sucessivas com RTA no tratamento sem adição de fósforo provocou dessorção de quase todas as formas de fósforo do solo, com exceção das formas Pi_{hid05} , Pi_{HCl} e PO_{bic} (Figura 16a). A forma mais dessorvida foi o P_{res} , que apresentou diminuição de $27,5 \text{ mg kg}^{-1}$ em seus teores. O fósforo geoquímico contribuiu com 71% e o biológico com 29% do fósforo dessorvido pelas extrações sucessivas.

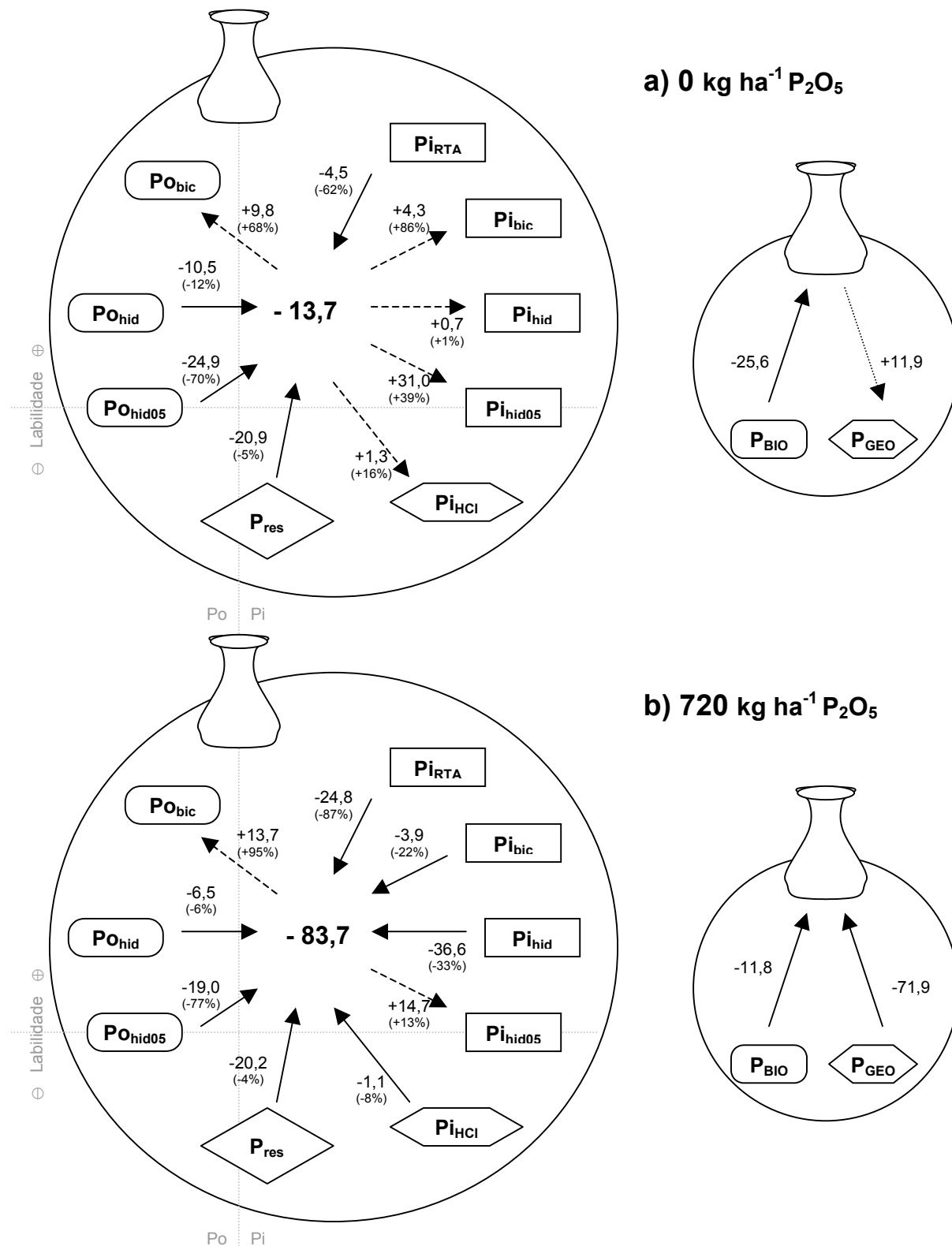


Figura 15 Modificações das formas de fósforo nos tratamentos 0 (a) e 720 kg ha⁻¹ P₂O₅ (b) após treze extrações sucessivas com Mehlich 3.

No tratamento $720 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$, as extrações sucessivas com RTA provocaram dessorção nas formas P_{RTA} , P_{bic} , P_{hid} , P_{res} e P_{hid05} (Figura 16b). Porém, devido a alta quantidade de fósforo readsorvido nas frações P_{bic} e P_{hid} , o fósforo biológico atuou como dreno, readsorvendo 30% do fósforo dessorvido das formas inorgânicas (fósforo geoquímico).

O comportamento das formas orgânicas foi semelhante com as extrações sucessivas com Mehlich 1 e Mehlich 3, onde no solo sem adição de fertilizantes foi observada dessorção das formas orgânicas. Já no solo com acúmulo de fósforo, as formas orgânicas passaram a atuar como dreno de fósforo.

A utilização de extrações sucessivas com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA e posterior fracionamento do fósforo remanescente no solo auxiliou no entendimento do modo de ação desses extratores sobre as formas de fósforo do solo. Os resultados mostraram que extrações sucessivas com Mehlich 1 atuam principalmente sobre as formas inorgânicas, provocando depleção inclusive do P_{res} , mas parte do P extraído é readsorvido em outras frações. O modo de ação do Mehlich 3 foi diferente do Mehlich 1, ocorrendo depleção também das formas orgânicas após extrações sucessivas. Além disso, enquanto o Mehlich 1 extrai o P_{res} e há readsorção em outras frações, inclusive orgânicas, o Mehlich 3 extrai também formas orgânicas e há readsorção em formas inorgânicas.

Na depleção do fósforo por extrações sucessivas com RTA, as formas inorgânicas são deplegadas em maior quantidade do que as orgânicas. Com isso, a forma de ação de RTA é preferencialmente a depleção do fósforo inorgânico do solo.

Os três métodos atuaram sobre as formas menos lábeis, principalmente sobre o P_{res} , mostrando que, independentemente da forma de ação dos extratores, todas as formas de P estão sujeitas à ação dos extratores químicos utilizados.

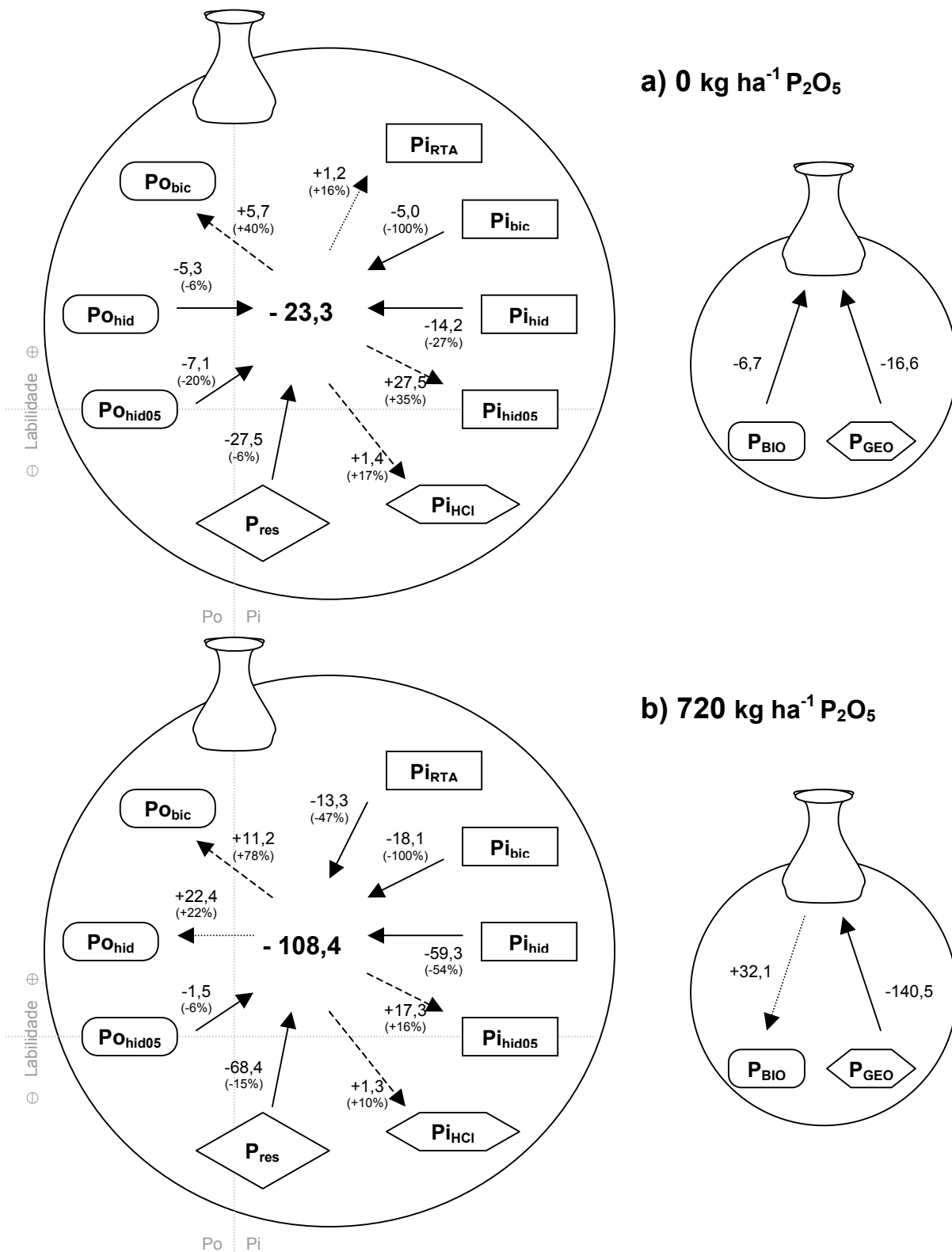


Figura 16 Modificações das formas de fósforo nos tratamentos 0 (a) e 720 kg ha⁻¹ P₂O₅ (b) após treze extrações sucessivas com RTA.

Para avaliar a similaridade entre a ação das plantas sobre as formas de fósforo do solo pela absorção e as formas atingidas pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA, foram realizadas correlações entre as quantidades absorvidas de cada forma do fracionamento pelas plantas e as quantidades dessovidas de cada forma pelas extrações sucessivas com os métodos. Os resultados são apresentados na Tabela 38 e mostram que houve correlação entre os teores absorvidos pelas plantas e os extraídos pelos métodos apenas nas frações inorgânicas lábeis (Pi_{RTA} e Pi_{bic}). Nas outras frações, não foram observadas correlações significativas, o que pode ser devido principalmente a subestimação das frações orgânicas extraídas com NaOH após os cultivos, conforme discutido no Capítulo 1. Também foi observado correlação positiva para o comportamento do fósforo geoquímico com os cultivos e extrações sucessivas com RTA e para o somatório de todas as frações de fósforo quando de extrações sucessivas com Mehlich 3.

Tabela 38 Coeficientes de correlação entre as quantidades de fósforo absorvidas pelas plantas de cada forma do fracionamento e a quantidade de fósforo extraída de cada forma pelas extrações sucessivas com Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

Fração de P	Método de extrações sucessivas		
	Mehlich 1	Mehlich 3	RTA
Pi_{RTA}	0,962**	0,970**	0,989**
Pi_{bic}	0,972**	0,971**	0,972**
PO_{bic}	0,773 ^{NS}	0,787 ^{NS}	0,773 ^{NS}
Pi_{hid}	-0,324 ^{NS}	0,219 ^{NS}	0,090 ^{NS}
PO_{hid}	-0,850 ^{NS}	-0,208 ^{NS}	-0,325 ^{NS}
Pi_{HCl}	0,079 ^{NS}	0,443 ^{NS}	0,406 ^{NS}
Pi_{hid05}	-0,607 ^{NS}	-0,586 ^{NS}	-0,576 ^{NS}
PO_{hid05}	0,482 ^{NS}	0,771 ^{NS}	0,625 ^{NS}
P_{res}	-0,800 ^{NS}	-0,398 ^{NS}	0,633 ^{NS}
P_{geo}	0,619 ^{NS}	0,837 ^{NS}	0,905*
P_{bio}	-0,265 ^{NS}	0,362 ^{NS}	0,584 ^{NS}
P_{soma}	0,076 ^{NS}	0,904*	0,855 ^{NS}

** = significativo com $p < 0,01$; * = significativo com $p < 0,05$; ^{NS} = não significativo com $p < 0,05$. (n = 20)

4.6 CONCLUSÕES

- 1 – Uma única extração com Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA extraiu apenas 29, 35 e 37% do fator quantidade, respectivamente. Porém, a utilização de extrações sucessivas com esses métodos não melhoram a capacidade de previsão da disponibilidade de fósforo às plantas, apresentando correlações com o fósforo absorvido semelhantes às obtidas por extrações simples.
- 2 – Quando utilizados em solos de baixa disponibilidade, os extratores Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA desorvem fósforo de formas inorgânicas e orgânicas, porém parte dele é readsorvido nos colóides inorgânicos.
- 3 – Em solos com acúmulo de fósforo inorgânico pela adição de fertilizantes fosfatados, os métodos Mehlich 1 e Mehlich 3 atuam principalmente sobre as frações inorgânicas, sendo que parte do fósforo desorvido por Mehlich 1 ou RTA é readsorvido nas frações orgânicas do solo. Para o Mehlich 3, mesmo com maior disponibilidade de fósforo inorgânico, as formas orgânicas também são desorvidas.

5 CAPÍTULO IV

USO DA TÉCNICA DA DILUIÇÃO ISOTÓPICA COM ^{32}P PARA DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO DISPONÍVEL

5.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A utilização de extratores que usam coquetéis de reagentes químicos para quantificação do fósforo disponível tem como inconveniente a modificação dos constituintes do solo, pelas reações químicas promovidas pelas soluções extratoras. A utilização de métodos menos agressivos, como a RTA e papel impregnado com óxidos de ferro podem diminuir essa interferência, porém não suprimem-na (Novais & Smith, 1999). Também, por esses métodos, não há segurança quanto ao tipo de fósforo extraído, já que sua agressividade, principalmente nos métodos que usam coquetéis de reagentes, promove a dissolução parcial dos colóides, como observado na Tabela 28. Assim, formas de fósforo não disponíveis podem ser extraídas e contabilizadas pelos métodos como disponíveis, diminuindo a exatidão dos métodos (Morel et al., 2000; Frossard et al., 2000).

Esses problemas podem ser evitados com a utilização da técnica da diluição isotópica com ^{32}P . Esta metodologia foi desenvolvida em 1922 por Panet & Vorwerk, que estudaram a dessorção de chumbo de sais insolúveis usando isótopos do elemento (Fried, 1964); porém foi McAuliffe e seus colaboradores, em 1948, foram quem a utilizaram pela primeira vez para análise do fósforo do solo (Larsen, 1967). Pela técnica, obtém-se o camado "Valor E", cuja letra refere-se a palavra "*exchangeable*".

A diluição isotópica consiste na adição de uma pequena quantidade de fósforo marcado ($^{32}\text{PO}_4^{-3}$) num sistema solo-solução e mistura-lo (Neptune & Muraoka, 1978). Com o tempo, ocorre o decréscimo da radioatividade na solução porque ocorre a troca isotópica dos íons marcados da solução pelos íons nativos do solo passíveis de troca na superfície dos colóides, conforme a seguir:



onde $^{31}\text{P}_{\text{fs}}$ = fósforo não marcado adsorvido na fase sólida do solo, mas que pode ser trocado pelos íons $^{32}\text{P}_{\text{ss}}$ que foram adicionados na solução;

$^{32}\text{P}_{\text{ss}}$ = fósforo marcado na solução do solo;

$^{32}\text{P}_{\text{fs}}$ = fósforo marcado que foi adsorvido na fase sólida do solo;

$^{31}\text{P}_{\text{ss}}$ = fósforo não marcado na solução do solo.

Quando o sistema atinge o equilíbrio, o ^{32}P adicionado é particionado entre a fase sólida e solução na mesma proporção que o fósforo nativo do solo, ou seja,

$$\frac{^{31}\text{P}_{\text{fs}}}{^{31}\text{P}_{\text{ss}}} = \frac{^{32}\text{P}_{\text{fs}}}{^{32}\text{P}_{\text{ss}}} \quad (2)$$

Rearranjando a equação 2, pode-se determinar o fósforo isotopicamente trocável do solo, conforme exposto na equação 3:

$$^{31}\text{P}_{\text{fs}} = \frac{^{32}\text{P}_{\text{fs}} * ^{31}\text{P}_{\text{ss}}}{^{32}\text{P}_{\text{ss}}} \quad (3)$$

Como a quantidade total de ^{32}P adicionada é conhecida, ao determinar-se a quantidade remanescente na solução ($^{32}\text{P}_{\text{ss}}$), é possível obter, por diferença, o ^{32}P adsorvido à fase sólida ($^{32}\text{P}_{\text{fs}}$). Então, determinado-se também

o fósforo não marcado na solução do solo, é possível calcular o fósforo isotopicamente trocável do solo (Valor E). A quantidade de fósforo marcado presente na solução é determinada em cintilador líquido através da medição da emissão de radiação Cerenkov (Chase & Rabinowitz, 1967) e a quantidade de fósforo não marcado é determinada colorimetricamente pelo método de Murphy & Riley (1962).

Contudo, é difícil estipular o tempo de reação necessário para que o sistema atinja o equilíbrio, pois a transferência de ^{32}P da solução para a fase sólida é contínua com o tempo, e podem ocorrer, após a troca isotópica, reações como precipitação e migração do fósforo para o interior dos minerais. Com isso, diversos autores estipularam tempos de reação que variam desde 30 minutos até 14 dias, sendo mais utilizado o tempo de 24 horas (Fried, 1964). Talvez, por essa razão, os coeficientes de correlação entre o Valor E e os teores absorvidos pelas plantas geralmente são similares ou menores que os obtidos com os métodos convencionais de estimativa do fósforo disponível (Raij, 1978; Bowman et al., 1978; Cabala-Rosand & Wild, 1982; Moreira et al., 1997 e Silva & Raij, 1999).

Devido ao Valor E ser dependente do tempo de reação, Fardeau & Jappe (1976) e Salcedo et al. (1991) sugeriram modificações na técnica da diluição isotópica visando a caracterização não apenas do Valor E, mas também da reatividade do fósforo com o solo. A principal modificação da técnica é a amostragem sucessiva da solução do solo para monitoramento da taxa de desaparecimento do ^{32}P . Com isso, Fardeau & Jappe (1976) introduziram novos fatores na equação de cálculo do Valor E, sendo este dependente do tempo de reação do fósforo marcado com o solo, conforme a seguir:

$$E_{(t)} = \frac{10 * {}^{31}\text{P}_{ss}}{(Rt/R0)} \quad (4)$$

onde $E_{(t)}$ = fósforo isotopicamente trocável no tempo t, em mg kg^{-1} ;
10 = fator de diluição referente à razão solo/solução utilizada;

$^{31}\text{P}_{\text{ss}}$ = fósforo não marcado na solução do solo, em mg l^{-1} ;

R_t/R_0 = razão entre a radioatividade referente ao $^{32}\text{P}_{\text{ss}}$ remanescente na solução após o tempo t (R_t) e a radioatividade total adicionada no tempo zero (R_0).

Porém, embora a equação 4 mostre que o Valor E é dependente do tempo, este ainda não está envolvido no cálculo. Para isto, como se sabe que a razão R_t/R_0 decresce com o tempo, por causa da troca contínua do $^{32}\text{P}_{\text{ss}}$ com o $^{31}\text{P}_{\text{fs}}$, são construídas equações que descrevem esse comportamento, cujos parâmetros são adicionados à fórmula do valor E, que fica:

$$E_{(t)} = \frac{10 * ^{31}\text{P}_{\text{ss}}}{(R_1/R_0) * t^{-n}} \quad (5)$$

onde R_1/R_0 = razão entre a radioatividade referente ao $^{32}\text{P}_{\text{ss}}$ remanescente na solução após 1 minuto (R_1) e a radioatividade total adicionada no tempo zero (R_0);

n = coeficiente angular da equação da reta ajustada para "log R_t/R_0 vs log t ", ou seja, a taxa de decréscimo da radioatividade na solução com o tempo.

O parâmetro R_1/R_0 representa a velocidade de desaparecimento do ^{32}P logo após sua adição ao solo, sendo que quanto mais baixo seus valores, mais rápida foi a transferência de ^{32}P para a fase sólida e, portanto, mais sortivo é o solo. O valor de " n " também trás informações sobre a avidéz do solo pelo fosfato, onde altos valores indicam que a velocidade de transferência do ^{32}P para a fase sólida é rápida, caracterizando o solo como de alta reatividade (Fardeau & Jappe, 1976; Fardeau et al., 1985; Salcedo et al., 1991; Frossard et al., 1993; Machado, 1996).

Pela equação 5, é possível calcular o Valor E em qualquer tempo de reação desejado entre 1 minuto e 4 meses (o limite de 4 meses é referente à meia vida do ^{32}P). O cálculo para tempos longos dá uma idéia da quantidade de fósforo disponível em médio e longo prazo (Fardeau et al., 1991 e 1994; Frossard et al., 1995). Porém, Tran et al. (1988), Salcedo et al. (1991) e Morel et al. (2000) mostraram a existência de uma quantidade de fósforo na fase

sólida que possui a mesma mobilidade do fósforo da solução, constituindo um *pool* homogêneo que pode instantaneamente repor a solução do solo. Este *pool* é geralmente equivalente ao fósforo isotopicamente trocável em 1 minuto ($E_{1\text{min}}$), medida adotada a partir de então como padrão em estudos da disponibilidade de fósforo pelo método da troca isotópica.

Contudo, vários pesquisadores têm encontrado baixas correlações do Valor E com a absorção e produtividade das plantas em solos de alta capacidade de sorção de fósforo (Wolf et al., 1986; Tran et al., 1988; Salcedo et al., 1991; Morel et al., 1994; Morel et al., 2000). Normalmente nestes solos o Valor E é superestimado, resultando em valores muito superiores aos absorvidos pelas plantas. Este comportamento decorre do fato que o rápido desaparecimento do ^{32}P da solução acarreta em valores de R1/R0 muito baixos e, como este está no denominador da equação 5, um pequeno erro de terminação colorimétrica do $^{31}\text{P}_{\text{ss}}$ (que está no numerador da equação), acarreta numa grande diferença no Valor E calculado. Além disso, a concentração de silício na solução pode levar a valores errôneos de $^{31}\text{P}_{\text{ss}}$, já que possui a mesma reação colorimétrica do fósforo (Frossard et al., 1995).

Salcedo et al. (1991) estabeleceram classes de solo segundo sua sortividade, sendo os solos com valores de R1/R0 maiores que 0,60 classificados como pouco sortivos, podendo-se utilizar a técnica da diluição isotópica sem restrições. Já solos com R1/R0 entre 0,40 e 0,60 foram classificados como de média sortividade, podendo apresentar problemas de superestimação do Valor E. Solos com R1/R0 menores que 0,26 foram considerados como altamente sortivos, apresentando problemas de superestimação do Valor E. Nestes solos, os autores observaram que os teores de fósforo na solução ($^{31}\text{P}_{\text{ss}}$) foram mais bem correlacionados com as plantas que os outros parâmetros estudados, inclusive a RTA, como observado também por Morel et al. (2000). Porém, devido aos baixos teores de fósforo, os autores recomendam a concentração do fósforo da solução pela captura com RTA e eluição em um volume de ácido menor, aumentando assim a concentração de fósforo no extrato e a capacidade de detecção pelo método de Murphy & Riley (1962).

Pelo exposto, é possível inferir que a utilização da técnica da diluição isotópica para fins de determinação do fósforo disponível para as plantas tem utilização limitada a solos de baixo poder sortivo. Nestes casos, é uma ferramenta útil para a comparação com outros métodos, já que não modifica os constituintes do solo durante a análise.

5.2 OBJETO DE ESTUDO E HIPÓTESES

O extrator Mehlich 1 é método oficial de estimativa do fósforo disponível às plantas no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Com o aumento da área cultivada sob sistema plantio direto ocorrido na última década, tem se dado maior atenção à análise do fósforo disponível do solo. Isso ocorre porque no SPD o aumento dos teores de fósforo na camada superficial do solo promove o acúmulo deste nutriente em várias formas e essas formas podem não ser acessadas pelo Mehlich 1 ou podem ser extraídas além de sua capacidade de sustentação da absorção das plantas, por causa da dissolução parcial dos colóides causada pela solução extratora. Por isso, neste estudo serão comparados, em diversas situações, os teores extraídos por Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA com os obtidos pela técnica da diluição isotópica de ^{32}P , a qual não modifica os colóides do solo durante a determinação do fósforo isotopicamente trocável.

As hipóteses formuladas para este estudo são:

- a) Nos solos do Rio Grande do Sul com teores de argila de médios a altos, há superestimação do fósforo isotopicamente trocável e a técnica da diluição isotópica não deve ser utilizada para diagnóstico da disponibilidade de fósforo;
- b) Os solos de textura arenosa, o método da diluição isotópica é equivalente à RTA e mais efetivo que o Mehlich 1 na diferenciação dos teores de fósforo;

5.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar em quais solos de onze unidades de mapeamento do Rio Grande do Sul é possível utilizar a técnica da diluição isotópica sem que haja superestimação do Valor E;
- b) Comparar os teores de fósforo disponível obtidos pelos métodos de Mehlich 1, RTA e diluição isotópica em dois solos de classes texturais distintas, manejados sob SPD e SCC.
- c) Avaliar a capacidade de predição do fósforo disponível para as plantas pela diluição isotópica em um solo de textura argilosa submetido a cultivos sucessivos com plantas.

5.4 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho é composto por três experimentos, segundo os objetivos específicos do Estudo. Para o experimento 1, usaram-se amostras de solo coletadas na viagem de estudo realizada no segundo semestre de 2000, durante a disciplina de Morfologia e Gênese do Solo (SOL 207) do Curso de Agronomia da UFSM (Silva¹, 1999 - comunicação pessoal). Para o experimento 2 foram utilizadas amostras de solo coletadas por Rheinheimer (2000) em dois experimentos a campo (localizados em Santo Ângelo - RS e Eldorado do Sul - RS). Para realização do experimento 3, foram utilizadas amostras de solo coletadas antes e após cultivos sucessivos do experimento do Estudo 1 (Capítulo 1 desta tese).

5.4.1 Descrição dos Experimentos

5.4.1.1 Experimento 1 - Utilização da diluição isotópica em solos do Rio Grande do Sul

Para realização deste experimento, foram utilizadas amostras de solo coletadas do horizonte A (0-20 cm) de solos não cultivados e cobertos por pastagem natural, pertencentes a onze unidades de mapeamento do Rio Grande do Sul (Silva, 1999 – comunicação pessoal). A classificação brasileira dos solos utilizados e suas características granulométricas são apresentadas na Tabela 39 e as principais características químicas na Tabela 40.

Foram utilizadas amostras 50 gramas de solo, que foram moídas em gral de ágata e peneiradas em malha de 0,5 mm. Após a moagem, foram retiradas duas sub-amostras de 15 gramas de solo que foram incubadas com doses de fósforo por 3 e 30 dias em temperatura ambiente, e mantidas úmidas com 80% da capacidade de campo. As doses adicionadas foram 100, 200, 200, 200, 100, 600, 450, 450, 450, 100 e 300 mg P kg⁻¹, para os solos Vacacaí, São

¹ SILVA, V. R. Aluno de doutorado do Programa de Pós-graduação em Agronomia da UFSM.

Jerônimo, Santa Maria, Alto das Canas, Areias, Santo Ângelo, Vacaria, Passo Fundo, Erechim, Escobar e Cruz Alta, respectivamente.

Tabela 39 Classificação e características granulométricas dos solos utilizados.

Unidade de mapeamento	Classificação brasileira de Solos ¹	Análise Granulométrica ²		
		Argila	Silte	Areia
		----- g kg ⁻¹ -----		
Vacacaí	Planossolo Hidromórfico Eutrófico arênico	118	213	669
São Jerônimo	Argissolo Vermelho Distrófico típico	191	269	541
Santa Maria	Alissolo Crômico Argilúvico típico	104	274	622
Alto das Canas	Argissolo Vermelho Distrófico latossólico	307	290	403
Areias	Neossolo Quartzarênico Órtico típico	62	117	821
Santo Ângelo	Latossolo Vermelho Distroférico típico	660	274	66
Vacaria	Latossolo Bruno Alumínico câmbico	352	257	391
Passo Fundo	Latossolo Vermelho Distrófico típico	311	206	483
Erechim	Latossolo Vermelho Aluminoférrico típico	651	302	47
Escobar	Vertissolo Ebânico Órtico típico	538	323	139
Cruz Alta	Latossolo Vermelho Distrófico típico	294	218	488

¹ Segundo EMBRAPA (1999) e Streck et al. (2002);

² método da pipeta (EMBRAPA, 1997).

Tabela 40 Características químicas dos solos utilizados.

Unidade de mapeamento	CMAP ¹	P total ²	PO total ³	M.O. ⁴	Ferro Extraível ⁵	
					Fe _d	Fe _o
		----- mg kg ⁻¹ -----			----- g kg ⁻¹ -----	
Vacacaí	267	239	49	1,5	1,4	1,0
São Jerônimo	218	241	61	1,1	11,2	0,8
Santa Maria	618	196	62	1,3	3,8	1,0
Alto das Canas	511	413	92	2,3	20,0	1,3
Areias	105	201	52	0,8	7,1	0,6
Santo Ângelo	1190	844	197	1,5	109,4	3,7
Vacaria	1917	865	227	4,5	91,0	2,1
Passo Fundo	904	377	95	3,2	27,7	1,4
Erechim	2719	991	250	4,5	128,6	3,8
Escobar	425	362	71	3,6	22,1	5,1
Cruz Alta	862	422	99	1,7	31,5	1,0

¹ Capacidade máxima de adsorção de fósforo pela isoterma de Langmuir; ² Fósforo total por digestão ácida; ³ Fósforo orgânico total por ignição; ⁴ Matéria orgânica por digestão úmida (EMBRAPA, 1997); ⁵ Fe_d = ferro extraível por ditionito + citrato + bicarbonato; Fe_o = ferro extraível por oxalato de amônio.

Após a incubação, as amostras foram imediatamente submetidas à análise de diluição isotópica com ^{32}P , sendo que as quantidades de solo utilizadas foram corrigidas em relação ao seu conteúdo de água. As amostras originais, sem incubação, também foram analisadas pelo método. Também foram determinados, em todas as amostras, os teores de fósforo disponível por Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

5.4.1.2 Experimento 2 – Eficácia da diluição isotópica no diagnóstico da disponibilidade de fósforo em solos cultivados sob SPD e SCC.

Para este experimento, foram utilizadas amostras de solo coletadas por Rheinheimer (2000) em dois experimentos de longa duração existentes no Rio Grande do Sul, descritos a seguir:

O primeiro experimento coletado chama-se "*Práticas mecânicas e culturais na recuperação de solos degradados*" e foi instalado em 1979 num Latossolo Vermelho Distroférico típico (EMBRAPA, 1999) no Centro de Atividades Agrícolas e Florestais da COTRISA, em Santo Ângelo - RS. A área experimental tinha sido cultivada anteriormente e apresentava avançado processo de degradação física. As parcelas principais do experimento são compostas pelos sistemas de cultivo (SPD, SCC e CM), nas sub-parcelas as rotações de culturas (trigo/soja e aveia/milho) e nas sub-sub-parcelas as doses de nitrogênio (com e sem).

A calagem foi realizada no experimento em 1979 (4,7 t ha⁻¹ de calcário), 1985 (2 t ha⁻¹ de calcário + 1 t ha⁻¹ de gesso agrícola) e em 1992 (4 t ha⁻¹ de calcário). Foram utilizados fertilizantes segundo as recomendações técnicas para a cultura de verão, sendo adicionado, em média 26 kg P₂O₅ ha⁻¹ ano⁻¹. No momento da coleta (realizada em 1997), o solo apresentava 680 g kg⁻¹ de argila, 246 g kg⁻¹ de Fe_d e 27 g kg⁻¹ de carbono orgânico.

O segundo experimento utilizado chama-se "*Preparos de solo e cobertura vegetal como alternativa de conservação do solo*" e foi instalado em 1985 num Argissolo Vermelho Distrófico típico (EMBRAPA, 1999) na Estação

Experimental Agrônômica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em Eldorado do Sul – RS. Nas parcelas principais são locados os métodos de preparo do solo (SPD, SCC e CM), nas sub-parcelas as rotações de culturas (aveia/milho; aveia+ervilhaca/milho; aveia+ervilhaca/milho+caupi) e nas sub-sub-parcelas as doses de nitrogênio (com e sem).

Foram utilizados fertilizantes segundo as recomendações técnicas para a cultura de verão, sendo adicionado, em média, 20 kg P₂O₅ ha⁻¹ ano⁻¹. No momento da coleta (realizada em 1997), o solo apresentava 220 g kg⁻¹ de argila, 36 g kg⁻¹ de Fe_d e 21 g kg⁻¹ de carbono orgânico.

Para análise do fósforo isotopicamente trocável, foram utilizadas as amostras coletadas dos tratamentos manejados sob SPD e SCC, cultivados com milho no verão e aveia no inverno e sem adição de adubação nitrogenada. Além da diluição isotópica, as amostras foram analisadas pelos métodos Mehlich 1 e RTA.

5.4.1.3 Experimento 3 – Correlações entre o fósforo isotopicamente trocável e o fósforo absorvido pelas plantas em solo submetido a cultivos sucessivos.

Para este experimento, foram utilizadas amostras de solo do Estudo 1 (Capítulo 1 desta tese). As amostras submetidas à técnica da diluição isotópica foram aquelas coletadas antes e após a realização de três e seis cultivos sucessivos com plantas em casa de vegetação, dos tratamentos sem reposição do fósforo absorvido (Capítulo 1). Além da diluição isotópica, foram realizadas análises do fósforo disponível no solo por Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

5.4.2 Análises Químicas

A análise da diluição isotópica foi realizada segundo procedimento descrito por Fardeau & Jappe (1976) e Salcedo et al. (1991), brevemente descrita a seguir: amostras de 5 gramas de solo moído e passado em peneira malha 0,5 mm foram colocados, em duplicata, em frascos com tampa rosca de 250 ml e adicionado 50 ml de água destilada e deionizada. Os frascos foram

agitados em agitador de pulsos (60 pulsos por min.) por 24 horas. Após, os frascos foram transferidos para um agitador magnético com bastão de teflon e, depois de 1 hora de agitação, nos frascos "A" foi adicionado 1 ml de solução de $\text{H}_2^{32}\text{PO}_4$ "carrier-free" com atividade entre 5 e 10 kBq. Após 1, 3, 10, 30 e 100 minutos foi retirado 1 ml da suspensão solo-solução, filtrada à vácuo com filtro milipore ($0,22 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro) e coletada a solução em frascos para cintilação. A quantidade de ^{32}P remanescente na solução foi pela medida da radiação Cerenkov em cintilador líquido (Beckman LS1701). Na programação do cintilador, não foi realizada a correção do "*quenching effect*" porque as amostras não apresentavam impurezas visíveis. Nos frascos "B", após 1 hora de agitação em agitador magnético, toda suspensão foi filtrada a vácuo com filtro milipore de $0,22 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro. Em 30 ml da solução recuperada, foi adicionado uma lâmina de RTA saturada com Cl^- e agitado por 1 hora. O P retido pela resina foi eluído em 10 ml de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e o fósforo ($^{31}\text{P}_{\text{ss}}$) determinado por Murphy & Riley (1962).

As análises do fósforo disponível por Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA, foram realizadas segundo metodologias descritas por Mehlich (1953), Mehlich (1984) e Miola (1995), respectivamente.

5.4.3 Análises Estatísticas

Foram realizadas análises de correlação linear simples de Pearson entre os teores de fósforo disponíveis pelos métodos e com a absorção de fósforo pelas plantas.

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste estudo são discutidos em três partes. A primeira trata dos resultados referentes à utilização da diluição isotópica em alguns solos do Rio Grande do Sul. A segunda aborda a capacidade de previsão da disponibilidade de fósforo pela diluição isotópica em solos manejados sob SPD e SCC. A terceira trata da comparação do Valor E com os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA e suas correlações com a absorção de fósforo pelas plantas.

5.5.1 Utilização da diluição isotópica em solos do Rio Grande do Sul

Nas Figuras 17 e 18 são apresentadas as equações que descrevem a diminuição da radioatividade na solução do solo em função do tempo, nos onze solos estudados sem e com incubação com doses de fósforo. Pode ser observado que para todos os solos, antes da incubação com doses de fósforo, os coeficientes angular e linear da equação foram maiores do que para os solos incubados.

O coeficiente angular é chamado de "valor n" e representa a fase lenta da cinética (entre 1 e 100 minutos) e quanto maior o seu valor absoluto, maior a velocidade com que o ^{32}P tende à condição de equilíbrio do fósforo entre as fases sólida e líquida e maior é a capacidade sortiva do solo. Foi observado que a adição de fósforo e incubação por três ou trinta dias provocou a diminuição do valor n, indicando que o preenchimento prévio dos sítios de adsorção diminuiu a reatividade do solo, aumentando o tempo de permanência do ^{32}P na solução (Figuras 17 e 18).

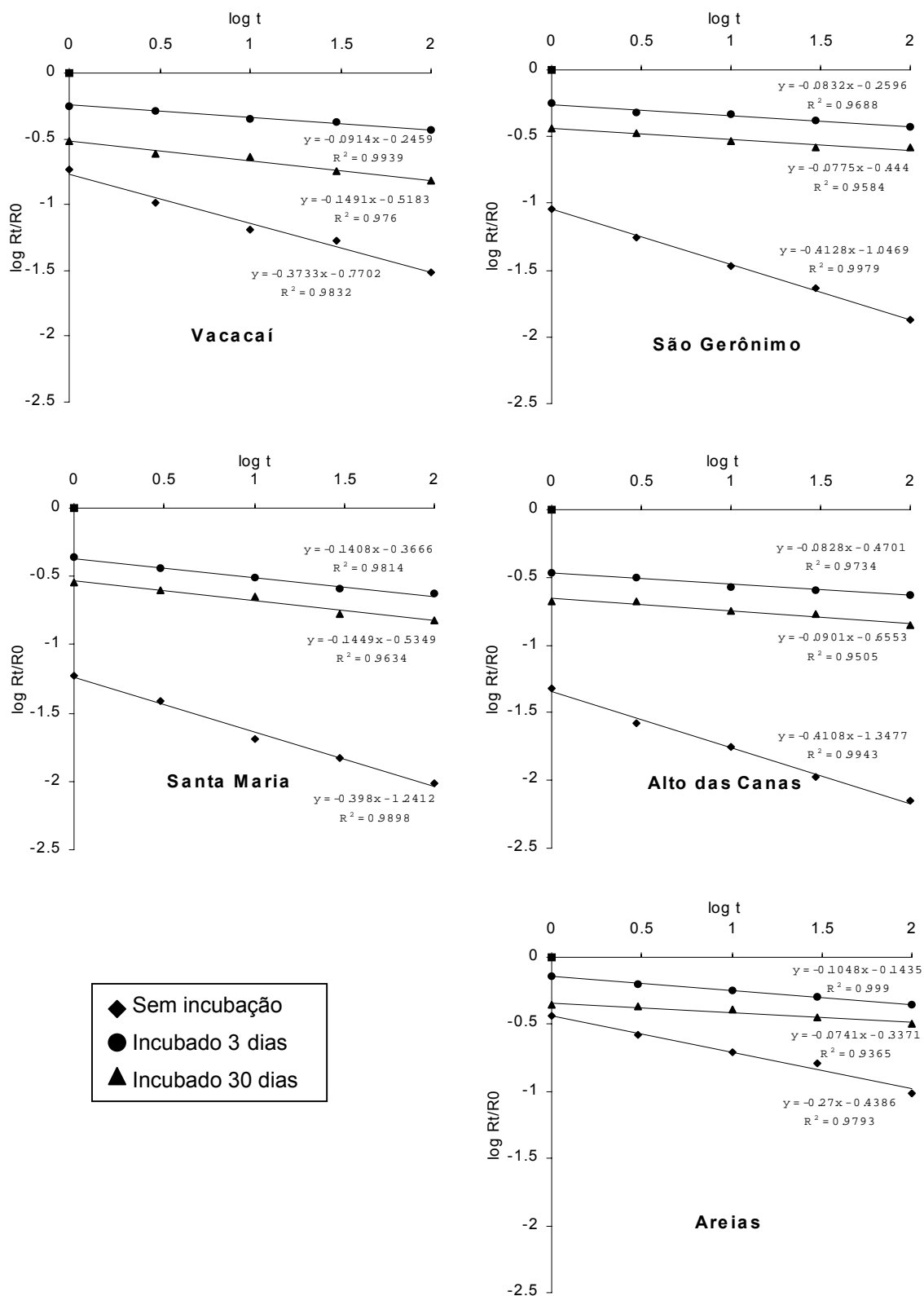


Figura 17 Decréscimo da radioatividade na solução do solo em função do tempo da adição de ^{32}P , em solos do RS sem e com incubação por 3 ou 30 dias com doses de fósforo.

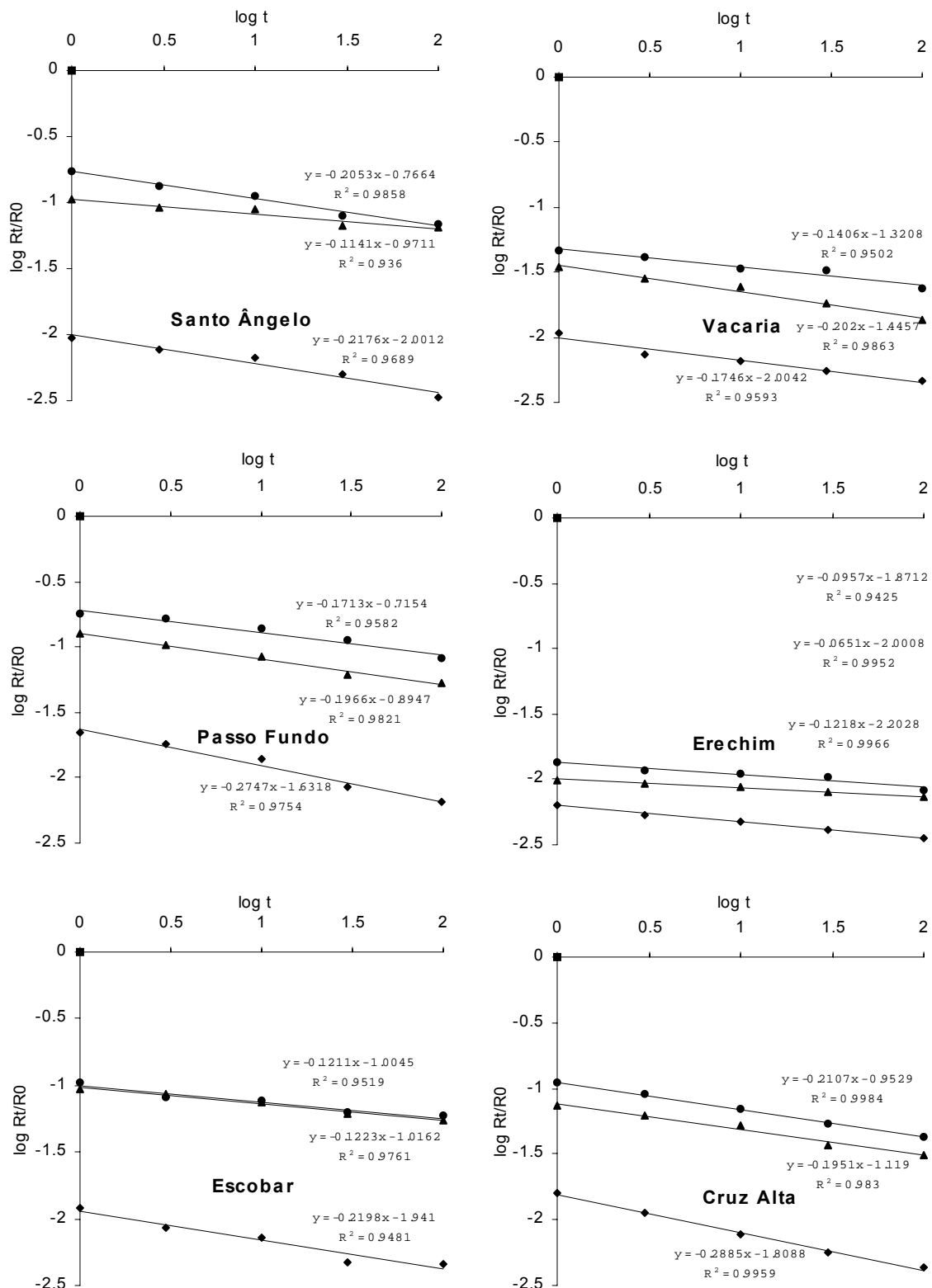


Figura 18 Decréscimo da radioatividade na solução do solo em função do tempo da adição de ^{32}P , em solos do RS sem e com incubação por 3 ou 30 dias com doses de fósforo.

Nas equações das Figuras 17 e 18, a interseção das equações no eixo "Y" (coeficiente linear) representa o logaritmo do valor $R1/R0$, o qual caracteriza a fase rápida da cinética de troca. Com exceção do solo Escobar, todos os outros apresentaram diminuição do $R1/R0$ após a incubação com fósforo por três dias, mas tornaram a aumentar levemente após trinta dias. Isso indica que logo após a adição de fósforo (três dias), os solos ficaram menos sortivos, como observado por Machado (1996), mas após um tempo maior de reação (trinta dias), a sortividade aumentou novamente. Esse comportamento concorda com as afirmações de Barrow (1999), onde alerta que após a adição de fósforo ao solo, as reações não param, ocorrendo aumento da energia de ligação com os adsorventes e/ou migração do fósforo para o interior dos colóides, caracterizando o processo de "envelhecimento" do fósforo, reportado também por Novais & Smith (1999).

Os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA detectaram a diminuição da disponibilidade de fósforo com o aumento do tempo de reação em apenas dois, um e três dos onze solos estudados, respectivamente (Tabela 41). A fase rápida da cinética ($R1/R0$) de diluição isotópica detectou uma mudança na fase sortiva em dez dos onze solos, enquanto na fase lenta (n), esse comportamento foi detectado em seis dos onze solos. O $^{31}P_{ss}$ foi tão sensível quanto o $R1/R0$ em indicar mudanças na reatividade do fósforo na fase sólida. A única exceção foi o solo Escobar, no qual a concentração de $^{31}P_{ss}$ foi muito baixa e não se observaram mudanças no período de trinta dias. Isso indica que os métodos de rotina, principalmente o Mehlich 1 e Mehlich 3, pela sua agressividade, ação não seletiva e dissolução parcial dos colóides, não são hábeis na detecção de mudanças no curto prazo.

Tabela 41 Fósforo disponível por Mehlich 1, Mehlich 3, RTA e E_{1min} , fósforo na solução, valor n e R1/R0 em solos com e sem incubação com doses de fósforo.

Solo	incu- bação	Meh 1	Meh 3	RTA	E_{1min}	$^{31}P_{ss}$	n	R1/R0
		mg kg ⁻¹				mg l ⁻¹		
Vacacaí	Sem	4,6	5,6	4,0	0,3	0,005	0,37	0,1697
	3 dias	36,3	39,9	30,4	30,5	1,729	0,09	0,5676
	30 dias	61,6	68,1	36,0	52,6	1,594	0,15	0,3032
São Jerônimo	Sem	1,7	1,9	1,6	3,6	0,033	0,41	0,0898
	3 dias	68,1	92,4	64,8	56,0	3,082	0,08	0,5500
	30 dias	89,8	112,5	73,3	9,2	0,332	0,08	0,3597
Santa Maria	Sem	2,0	2,6	1,7	1,9	0,011	0,40	0,0574
	3 dias	76,0	95,1	68,4	41,6	1,788	0,14	0,4299
	30 dias	74,9	112,5	71,3	42,7	1,246	0,14	0,2918
Alto das Canas	Sem	3,0	2,6	4,1	3,0	0,013	0,41	0,0449
	3 dias	57,8	61,1	59,8	56,8	1,924	0,08	0,3387
	30 dias	47,6	61,6	50,0	66,8	1,478	0,09	0,2212
Areias	Sem	8,4	8,9	4,9	0,7	0,026	0,27	0,3642
	3 dias	54,7	61,1	41,1	41,1	2,950	0,10	0,7186
	30 dias	65,9	74,9	60,8	32,5	1,495	0,07	0,4602
Santo Ângelo	Sem	1,7	0,5	0,7	9,8	0,010	0,22	0,0100
	3 dias	41,1	31,9	60,6	195,2	3,341	0,20	0,1712
	30 dias	47,6	21,7	83,9	149,2	1,594	0,11	0,1069
Vacaria	Sem	0,8	0,1	0,8	12,5	0,012	0,17	0,0099
	3 dias	37,5	10,1	44,3	66,7	0,319	0,14	0,0478
	30 dias	38,4	14,0	63,1	46,3	0,166	0,20	0,0358
Passo Fundo	Sem	1,9	1,2	2,2	5,6	0,013	0,27	0,0239
	3 dias	114,3	92,4	112,8	47,7	0,919	0,17	0,1926
	30 dias	143,8	103,5	135,0	45,6	0,581	0,20	0,1274
Erechim	Sem	2,4	0,2	0,7	20,6	0,014	0,12	0,0066
	3 dias	21,9	3,4	4,0	44,4	0,060	0,10	0,0135
	30 dias	31,4	6,8	5,3	66,6	0,066	0,06	0,0100
Escobar	Sem	1,6	1,0	2,7	11,6	0,013	0,22	0,0115
	3 dias	7,8	3,4	9,5	11,6	0,461	0,12	0,0990
	30 dias	8,2	4,1	5,0	37,9	0,365	0,12	0,0963
Cruz Alta	Sem	1,9	1,4	1,3	11,4	0,018	0,29	0,0155
	3 dias	80,3	73,9	83,9	108,1	1,204	0,21	0,1115
	30 dias	92,4	89,8	77,7	34,95	0,266	0,19	0,0760

Em todos os solos sem incubação, os teores de fósforo disponível pelo método Mehlich 1, foram muito baixos segundo a CFS – RS/SC (1994) (Tabela 41), indicando que os solos sob pastagens naturais do Rio Grande do Sul são naturalmente pobres neste nutriente (Senger et al., 1996). Já após a adição de fósforo e incubação, todos os solos apresentaram teores classificados como altos pela CFS – RS/SC. Pela classificação de disponibilidade de fósforo pelo método da RTA, com exceção dos solos Erechim e Escobar, a incubação com doses de fósforo também elevou os níveis acima do nível crítico para as culturas (CFS – RS/RS, 2001).

Na Tabela 41 pode ser observado que os teores de E_{1min} foram bastante superiores aos extraídos por Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA nas amostras sem incubação dos solos Santo Ângelo, Vacaria, Erechim, Passo Fundo, Escobar e Cruz Alta e no solo Erechim incubado por 3 e 30 dias. Isso indica que nestes solos, que são os mais sortivos do grupo estudado, houve superestimação do Valor E, como alertado por Wolf et al. (1986), Tran et al. (1988), Salcedo et al. (1991), Morel et al. (1994) e Morel et al. (2000). Os valores de $R1/R0$ nestas amostras foram menores que 0,03 (Tabela 42), sendo este, portanto, o valor limite para o grupo de solos estudados abaixo do qual há superestimação do Valor E. Esse limite é sensivelmente inferior àquele de 0,26 encontrado por Salcedo et al. (1991).

Para ilustrar o comportamento do E_{1min} em função do $R1/R0$, foi construída a Figura 19, onde foram plotados a capacidade máxima de adsorção de fósforo e os teores de fósforo disponível por RTA e E_{1min} nos solos sem incubação com fósforo, em função do seu $R1/R0$. Pode ser observado que em valores de $R1/R0$ menores que 0,03, a CMAP aumenta exponencialmente, comportamento também observado para os valores de E_{1min} . Em contraste, os teores de fósforo extraídos por RTA foram levemente maiores nos solos com baixa CMAP e alto $R1/R0$. Assim, em valores de $R1/R0$ maiores que 0,03, o comportamento de E_{1min} se assemelhou ao da RTA.

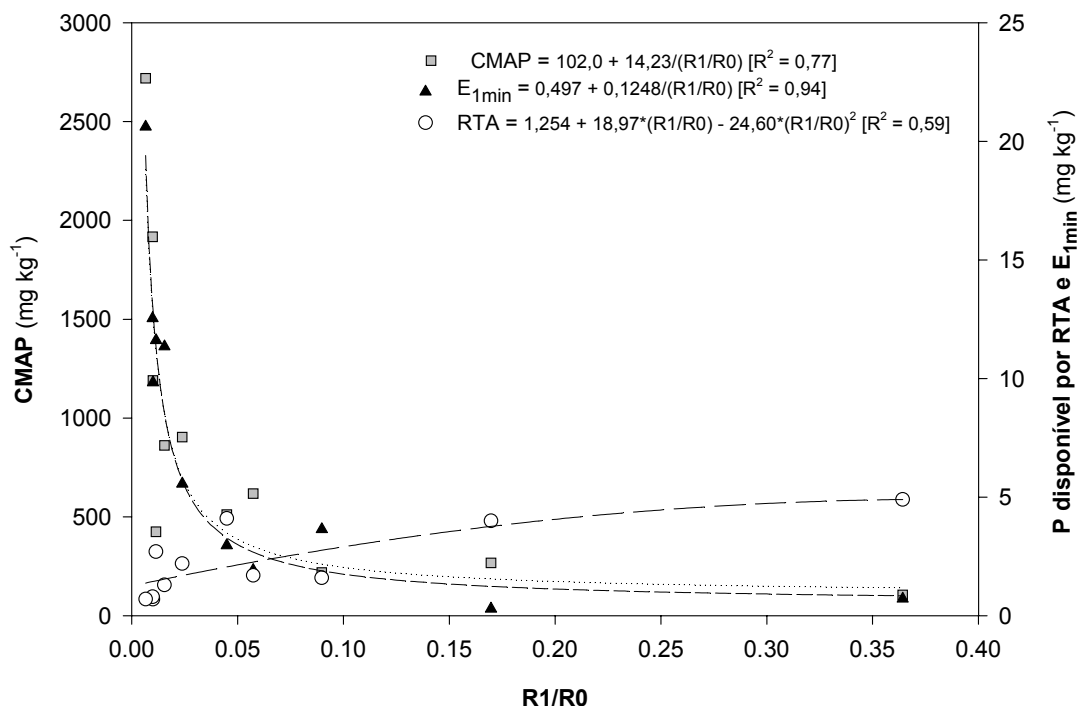


Figura 19 Capacidade máxima de adsorção de fósforo e fósforo trocável por RTA e E_{1min} em função do R1/R0 em solos de onze unidades de mapeamento do Rio Grande do Sul sem incubação com doses de fósforo.

Houve correlações significativas dos teores extraídos pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA entre si (Tabela 42), porém o E_{1min} somente se correlacionou com o método RTA. Provavelmente não tenha havido correlação do E_{1min} com os métodos Mehlich 1 e Mehlich 3 porque estes foram menos hábeis em detectar a diminuição da disponibilidade de fósforo após 30 dias de incubação com fósforo, conforme discutido anteriormente.

Todos os métodos apresentaram correlação com o fósforo na solução em equilíbrio ($^{31}\text{P}_{\text{ss}}$), mostrando que os teores presentes na solução estão em equilíbrio com o estoque de fósforo da fase sólida.

Tabela 42 Coeficientes de correlação simples entre os teores de fósforo disponível pelos métodos E_{1min} , Mehlich 1, Mehlich 3, RTA e fósforo na solução nos onze solos do Rio Grande do Sul sem e com incubação com doses de fósforo.

	Mehlich 1	Mehlich 3	RTA	$^{31}P_{ss}$
E_{1min}	0,336	0,201	0,483**	0,672**
Mehlich 1		0,917**	0,949**	0,470**
Mehlich 3			0,836**	0,561**
RTA				0,529**

* significativo com $p > 0,05$; ** significativo com $p > 0,01$. (n = 33).

5.5.2 Eficácia da diluição isotópica no diagnóstico da disponibilidade de fósforo em solos cultivados sob SPD e SCC.

Na Figura 20 são apresentadas as equações que descrevem a diminuição da radioatividade na solução do solo em função do tempo nos dois solos, cultivados sob SPD e SCC. Os resultados mostram que nos dois tipos de solo, o cultivo sob SPD provocou diminuição do valor n na camada superficial do solo, indicando que o cultivo sem revolvimento do solo permitiu o acúmulo de fósforo nessa camada, aumentando a saturação dos sítios de adsorção e diminuindo a reatividade do solo. Quando cultivados sob SCC, os solos apresentaram valores de n maiores que no SPD e foram semelhantes nas três camadas amostradas, indicando que o revolvimento do solo provocou a redistribuição do fósforo adicionado no solo, expondo-o a novos sítios de adsorção, prorrogando a saturação destes.

O coeficiente linear das equações (que é o logaritmo de $R1/R0$) também foi maior na camada superficial do solo, indicando que a saturação gradual dos sítios de adsorção com fósforo provocou a permanência do ^{32}P por mais tempo na solução do solo, diminuindo a velocidade da cinética da troca isotópica.

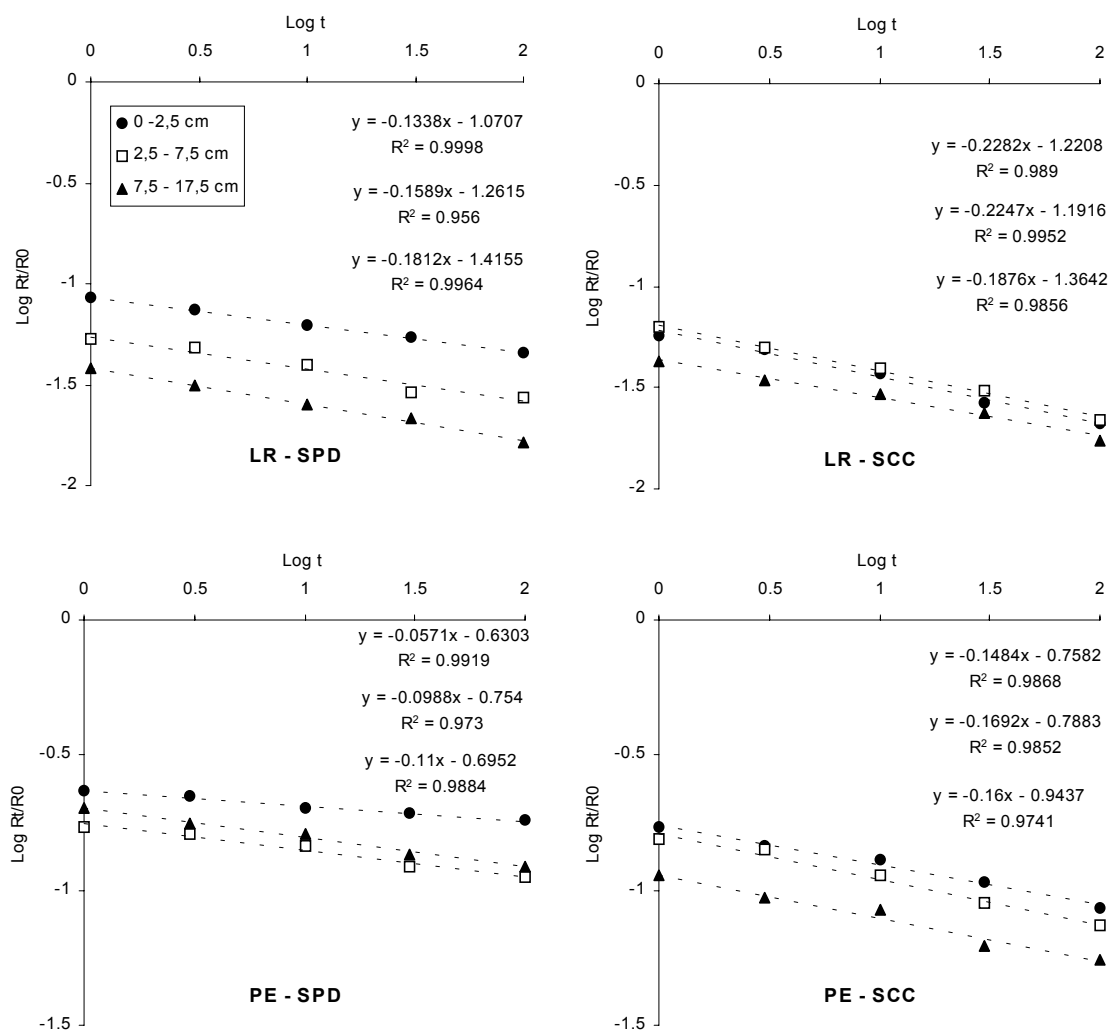


Figura 20 Decréscimo da radioatividade na solução do solo em função do tempo da adição de ^{32}P , em um Latossolo Vermelho Distroférico típico (LR) e num Argissolo Vermelho Distrófico típico (PE), cultivados sob SPD e SCC.

Os teores de fósforo disponível pelos métodos Mehlich 1, RTA e $E_{1\text{min}}$ são mostrados na Tabela 43. Os teores pela RTA e $E_{1\text{min}}$ foram decrescentes com a profundidade no solo sob SPD, enquanto o Mehlich 1 detectou desta tendência apenas no solo de textura arenosa. Já no solo sob SCC, o Mehlich 1 e a RTA extraíram teores similares nas três profundidades do solo argiloso, enquanto o $E_{1\text{min}}$ mostrou teores decrescentes com o aumento da profundidade

de coleta, acompanhando os teores de fósforo na solução. Isso indica que o E_{1min} pode ser mais sensível que os métodos de rotina na detecção de *pools* extremamente lábeis em solos com fator quantidade similares, o que concorda com Salcedo et al. (1991), onde afirmam que o E_{1min} pode ser considerado um tipo de fósforo com a mesma mobilidade do fósforo em solução.

Tabela 43 Fósforo disponível por Mehlich 1, RTA e E_{1min} , $^{31}P_{ss}$, valor n e R1/R0 em solo Latossolo Vermelho Distroférrico típico (LR) e Argissolo Vermelho Distrófico típico (PE) cultivados sob SPD e SCC.

Solo /sistema de cultivo	Prof.	Mehlich 1	RTA	E_{1min}	$^{31}P_{ss}$	n	R1/R0
	cm	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹		
LR – SPD	0 – 2,5	68,0	66,0	27,6	0,2346	0,13	0,0850
	2,5 – 7,5	92,0	63,0	25,2	0,1378	0,16	0,0550
	7,5 – 17,5	54,0	37,0	10,7	0,0411	0,18	0,0380
LR – SCC	0 – 2,5	41,0	43,0	17,8	0,1071	0,23	0,0600
	2,5 – 7,5	51,0	51,0	9,5	0,0612	0,22	0,0650
	7,5 – 17,5	41,0	56,0	6,4	0,0279	0,19	0,0430
PE – SPD	0 – 2,5	163,0	68,0	25,0	0,5858	0,06	0,2340
	2,5 – 7,5	79,0	34,0	9,6	0,1697	0,10	0,1760
	7,5 – 17,5	37,0	14,0	1,5	0,0299	0,11	0,2020
PE – SCC	0 – 2,5	105,0	39,0	12,1	0,2102	0,15	0,1750
	2,5 – 7,5	90,0	32,0	9,1	0,1485	0,17	0,1630
	7,5 – 17,5	37,0	19,0	3,9	0,0445	0,16	0,1140

Também se pode observar que, enquanto a RTA extraiu teores similares nos dois solos, o Mehlich 1 extraiu mais fósforo no solo de textura arenosa (PE), confirmando a maior capacidade de extração deste método em solos de textura leve, onde os problemas de exaustão do extrator e readsorção do fósforo são menores, conforme alertado por Cajuste & Kussow (1974).

Nos solos cultivados sob SPD, houve correlação entre os teores de fósforo disponível apenas entre os métodos E_{1min} e RTA, sendo de 0,992^(p<0,01). Para os solos cultivados sob SCC não houve correlação entre os métodos.

Os resultados obtidos neste experimento mostram que o $E_{1\min}$ e o $^{31}\text{P}_{\text{ss}}$ foram coerentes com os resultados esperados, ou seja, apontaram acúmulo de fósforo na camada superficial do solo sob SPD, concordando com os resultados obtidos pela RTA. Isso indica que não houve superestimação do Valor E, estando em concordância com os resultados do experimento anterior, onde solos com $R1/R0$ maiores que 0,03 podem não apresentar este problema.

5.5.3 Correlações entre o fósforo isotopicamente trocável e o fósforo absorvido pelas plantas em solo submetido a cultivos sucessivos.

Na Figura 21 são apresentadas as equações que descrevem a diminuição da radioatividade na solução do solo em função do tempo de adição do ^{32}P no solo com crescentes doses de fósforo, antes e após três e seis cultivos sucessivos em casa de vegetação. Os resultados mostram que a cinética de troca isotópica foi semelhante para todas as doses de fósforo dentro de cada cultivo, pois os "valores n" foram semelhantes (em média, 0,23, 0,32 e 0,29 para o solo inicial, após três e seis cultivos, respectivamente). O aumento dos valores de n com os cultivos indica que o solo após três e seis cultivos ficou mais ávido por fósforo que o solo inicial devido à depleção do fósforo disponível causada pela absorção pelas plantas.

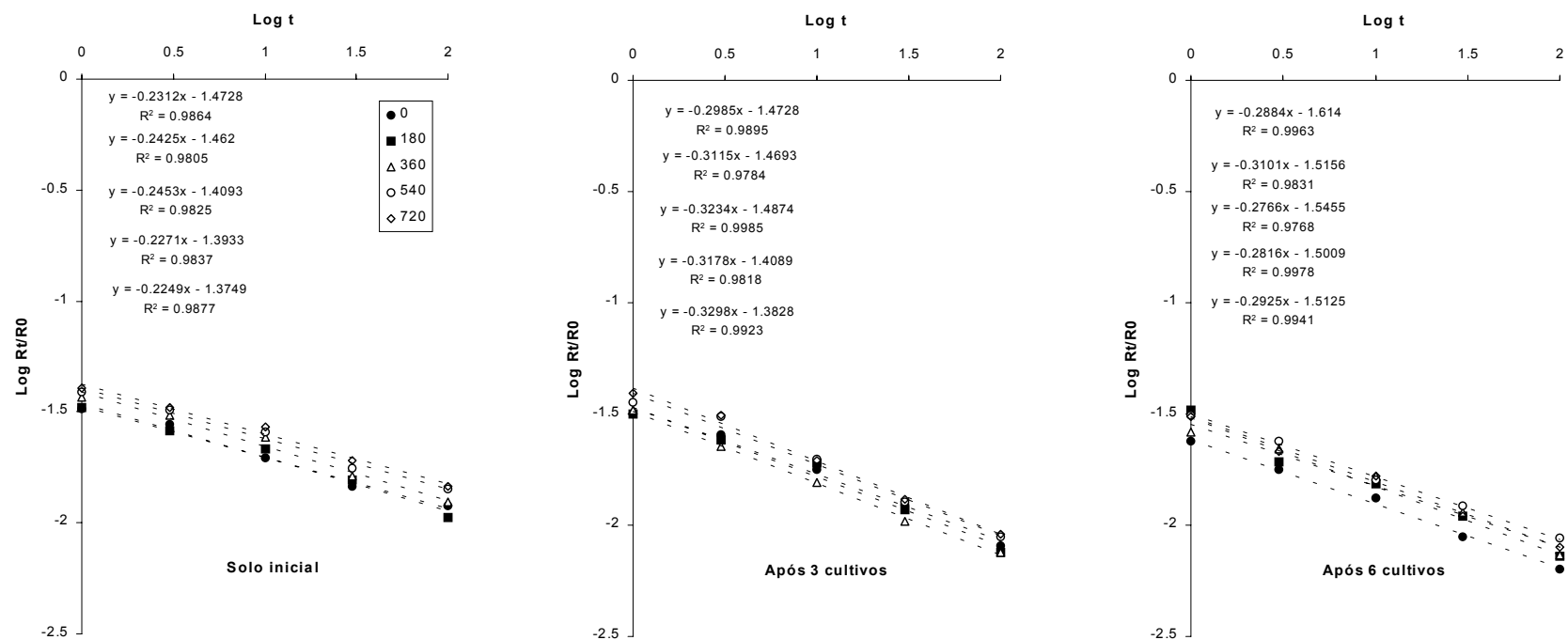


Figura 21 Decréscimo da radioatividade na solução do solo em função do tempo da adição de ^{32}P , em um Latossolo Vermelho Distroférico típico antes e após três e seis cultivos sucessivos com plantas.

Os valores da razão R1/R0 permaneceram inalterados após três cultivos e diminuíram após seis, indicando que a sortividade do solo aumentou após seis cultivos em relação ao solo original (Tabela 44). Isso, aliado ao comportamento do valor n (Figura 21), causou a diminuição dos teores de E_{1min} após três cultivos e aumento após seis cultivos (Tabela 44). Esse comportamento é concordante com os obtidos pelo fracionamento de fósforo (Capítulo 1), onde os teores de fósforo inorgânico nas frações mais lábeis (Pi_{RTA} , Pi_{bic} e Pi_{hid}) diminuíram após três cultivos e aumentaram após seis devido ao tamponamento pelas frações de menor labilidade.

Tabela 44 Fósforo disponível por Mehlich 1, Mehlich 3, RTA e E_{1min} , $^{31}P_{ss}$, valor n e R1/R0 no solo antes e após três e seis cultivos sucessivos com plantas em casa de vegetação.

Cultivo	P_2O_5	Meh 1	Meh 3	RTA	E_{1min}	$^{31}P_{ss}$	n	R1/R0
	kg ha ⁻¹	mg kg ⁻¹			mg l ⁻¹			
Antes dos cultivos	0	6,1	5,5	8,6	5,6	0,0188	0,23	0,034
	180	8,9	8,3	11,4	3,3	0,0133	0,24	0,033
	360	10,8	9,7	13,3	4,2	0,0162	0,25	0,039
	540	20,0	22,8	21,0	6,1	0,0211	0,23	0,035
	720	27,1	32,3	30,0	7,2	0,0298	0,23	0,042
Após três cultivos	0	8,1	5,0	5,0	2,4	0,0081	0,30	0,034
	180	7,6	5,4	6,6	2,2	0,0075	0,31	0,034
	360	7,9	5,7	7,4	2,8	0,0090	0,32	0,033
	540	16,5	16,1	12,6	3,8	0,0150	0,32	0,039
	720	19,8	19,8	19,3	4,3	0,0179	0,33	0,041
Após seis cultivos	0	5,5	4,9	5,7	3,5	0,0084	0,29	0,024
	180	7,0	6,2	7,3	2,5	0,0075	0,31	0,031
	360	7,2	5,4	8,7	3,6	0,0104	0,28	0,029
	540	12,0	12,1	15,6	5,1	0,0162	0,28	0,032
	720	16,8	15,9	21,2	5,1	0,0156	0,29	0,031

Com isso, os teores disponíveis por E_{1min} apresentaram o mesmo comportamento detectado pela RTA, porém foram discordantes dos observados pelos métodos Mehlich 1 e Mehlich 3, que diminuíram com os cultivos (Tabela 44). Isso reforça que os métodos RTA e E_{1min} são mais seletivos que o Mehlich 1 e Mehlich 3, detectando pequenas variações na disponibilidade, enquanto os últimos, pela sua agressividade, não são hábeis neste diagnóstico.

Os valores de R1/R0 ficaram, com uma exceção, ligeiramente acima do limite de 0,03 estimado no experimento 1, a partir do qual pode não haver superestimação do Valor E. Porém, foi observado que no tratamento sem adição de fertilizantes ($0 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$), em todos cultivos estudados, o E_{1min} foi um pouco maior que no tratamento $180 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$, o que pode indicar um pequeno problema de superestimação do Valor E.

Na Tabela 45 são apresentadas as correlações entre os métodos de estimativa da disponibilidade de fósforo e os teores absorvidos pelas plantas. Todos os métodos foram eficientes na previsão da disponibilidade de fósforo às plantas e as correlações semelhantes para todos os métodos, sendo de 0,676, 0,745, 0,763, 0,717 e 0,707 para os métodos Mehlich 1, Mehlich 3, RTA, E_{1min} e $^{31}\text{P}_{ss}$, respectivamente. Com isso, qualquer um dos métodos poderia ser utilizado para prever a biodisponibilidade de fósforo. Similarmente ao observado nos experimentos anteriores, houve alta correlação dos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA entre si (acima de 0,94), havendo também entre estes e o E_{1min} (variando de 0,72 a 0,84).

Tabela 45 Coeficientes de correlação simples entre os teores de fósforo absorvidos pelas plantas e o disponível pelos métodos.

	Meh 1	Meh 3	RTA	E _{1min}	³¹ P _{ss}
P abs. parte aérea	0,632*	0,706**	0,734**	0,702**	0,685**
P abs. raízes	0,816**	0,854**	0,823**	0,709**	0,736**
P total abs.	0,676**	0,745**	0,763**	0,717**	0,707**
Meh 1		0,989**	0,946**	0,725**	0,833**
Meh 3			0,955**	0,782**	0,875**
RTA				0,840**	0,893**
E_{1min}					0,942**

* significativo com $p > 0,05$; ** significativo com $p > 0,01$. (n = 15).

Nos três experimentos, os teores de fósforo na solução (³¹P_{ss}) apresentaram boa sensibilidade, acompanhando o comportamento dos parâmetros da cinética de troca isotópica. Além disso, foram hábeis na detecção da diminuição dos teores de fósforo com o aumento da profundidade do solo (experimento 2) e apresentaram correlações com a absorção das plantas similares aos métodos de rotina (experimento 3). Por isso, foi construída a Figura 22, onde os teores de ³¹P_{ss} foram plotados em relação aos valores de R1/R0, que representa a sortividade do solo. Os resultados mostraram que os teores na solução foram crescentes com a diminuição da sortividade do solo, parecendo serem menos sensíveis ao poder tampão do solo do que os métodos convencionais de diagnóstico da disponibilidade de fósforo. Com isso, o ³¹P_{ss} pode ser uma ferramenta útil para estudos de disponibilidade de fósforo, além de possuir a vantagem de não modificar o solo durante a extração. Porém, deve-se ressaltar que devido aos baixos teores, há dificuldade de determinação do fósforo presente na solução.

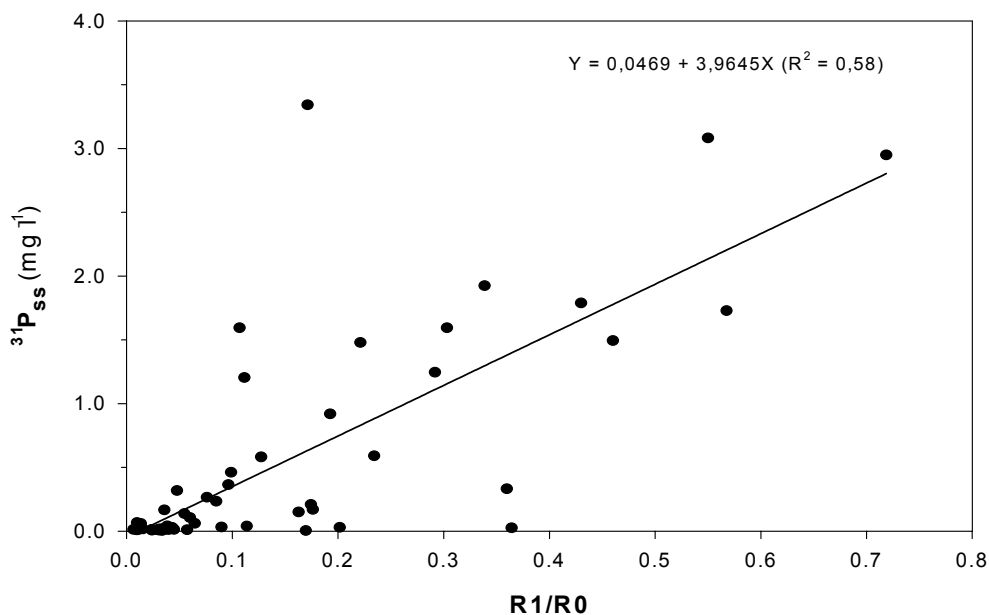


Figura 22 Relação entre os valores de R1/R0 e os teores de fósforo na solução do solo, nos três experimentos realizados.

Pelos resultados obtidos nos três experimentos, é possível afirmar que a técnica da diluição isotópica com ³²P é uma ferramenta importante para estudo da cinética de troca de fósforo entre a fase sólida e a solução do solo, sendo extremamente sensível às modificações provocadas no solo, trazendo informações importantes sobre a reatividade do solo e previsão de seu comportamento quando da adição de fosfatos. Por outro lado, a utilização do Valor E para fins de diagnóstico da disponibilidade de fósforo às plantas, mesmo no âmbito da pesquisa, é limitada, pois em solos de alta sortividade podem ocorrer problemas que comprometem a validade dos resultados. Assim, quando se trabalha com grupos de solos heterogêneos, com ampla variação de suas características químicas, a probabilidade de erro aumenta. Adicionalmente, quando se trabalha com solos de características homogêneas, a capacidade diagnóstica do Valor E é similar aos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA, não apresentando vantagens aparentes em sua utilização.

5.6 CONCLUSÕES

- a. Em um grupo de solos heterogêneo, houve superestimação do Valor E naqueles com valores de $R1/R0$ menores que 0,03. Com isso, houve variabilidade dos resultados, comprometendo a eficiência do método da diluição isotópica na estimativa da disponibilidade de fósforo no grupo de solos estudados.
- b. A cinética de troca isotópica se mostrou mais eficiente que os métodos de rotina na detecção da diminuição da disponibilidade de fósforo após 30 dias da adição de fosfatos.
- c. Em solos com as mesmas características e com $R1/R0$ maiores que 0,03, a técnica da diluição isotópica teve capacidade de previsão da disponibilidade de fósforo semelhante aos métodos de rotina, independente do sistema de cultivo adotado.

6 CONCLUSÕES GERAIS

- 1 – A absorção de fósforo pelas plantas desencadeou um processo contínuo de depleção do fósforo do solo, que ao decorrer do tempo incluiu as formas de maior recalcitrância, ou o fósforo residual do solo. Porém, o fornecimento de fósforo pelas formas menos lábeis ocorreu em taxas inferiores às necessárias para as plantas.
- 2 – O fósforo adicionado ao solo se acumulou principalmente na fração inorgânica, a qual tamponou a absorção pelas plantas. As formas de fósforo orgânico somente contribuíram no suprimento às plantas quando a disponibilidade na forma inorgânica era muito baixa.
- 3 – Os métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA tiveram capacidade similar na predição da disponibilidade de fósforo às plantas, embora tenham modos de ação diferentes. Por isso, podem apresentar teores diferentes para representar a mesma faixa de disponibilidade.
- 4 – O método da diluição isotópica foi útil no estudo da cinética de troca de fósforo entre a fase sólida e a solução do solo, porém a capacidade de previsão da disponibilidade de fósforo do valor E foi semelhante aos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA.

7 – BIBLIOGRAFIA CITADA

- ADAMS, M. A. ^{31}P -NMR identification of phosphorus compounds in neutral extracts of mountain ash (*Eucalyptus regnans* F. Muell.) soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 22, p. 419-421, 1990.
- ADAMS, M. A.; BYRNE, L. T. ^{31}P -NMR analysis of phosphorus compounds in extracts of surface soils from selected karri (*Eucalyptus regnans* F. Muell.) forests. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 21, p. 523-528, 1989.
- ADEPETU, J. A.; COREY, R. B. Organic phosphorus as a predictor of plant-available phosphorus in soils of southern Nigeria. **Soil Science**, Baltimore, v 122, p. 159-164, 1976.
- ANGHINONI, I.; VOLKWEISS, S. J. Recomendações de uso de fertilizantes no Brasil. In: SIMPÓSIO SOBRE FERTILIZANTES NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 1984, Brasília: EMBRAPA, 1984. p. 179-204.
- AMER, F.; BOULDIN, D. R.; BLACK, C. A. et al. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and P^{32} equilibration. **Plant and Soil**, The Hague, v 6, p. 391-408, 1955.
- AQUINO, B. F.; HANSON, R. G. Soil phosphorus suppling capacity by plant removal and available phosphorus extraction. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 48, p. 1091-1096, 1984.
- ARAUJO, M. S. B.; SALCEDO, I. H.; SAMPAIO, E. V. S. B. Efeito de fertilizações fosfatadas anuais em solo cultivado com cana-de-açúcar. I. intensidade e formas de acumulação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v 17, p. 389-396, 1993a.
- ARAUJO, M. S. B.; SALCEDO, I. H.; SAMPAIO, E. V. S. B. Efeito de fertilizações fosfatadas anuais em solo cultivado com cana-de-açúcar. II. formas disponíveis e efeito residual do P acumulado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v 17, p. 397-403, 1993b.
- BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M. Fósforo em latossolos do estado de Minas Gerais. I. Intensidade e capacidade tampão de fósforo. **Experientiae**, Viçosa, v. 19, p. 17-32, 1975.
- BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M.; RIBEIRO, A. C.; NOVAIS, R. F. Sensibilidade de extratores químicos à capacidade tampão de fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v. 7, p. 243-249, 1983.

- BALL-COELHO, B.; SALCEDO, I. H.; TIESSEN, H.; STEWART, J. W. B. Short- and long-term phosphorus dynamics in a fertilized ultisol under sugarcane. **Soil Science Society of American Journal**, madison, v. 57, p. 1027-1034, 1993.
- BARBER, S. A.; SILBERBUSH, M. Plant root morphology and nutrient uptake. In: BARBER, S. A.; BOULDIN, D. R. (Eds.) **Roots, nutrient and water influx, and plant growth**. SSSA, Madison, p. 65-88, 1984.
- BARROW, N. J. **Reactions with variable-charge soils**. Dordrecht: Martinus Nijhoff., 1987. 191 p.
- BARROW, N. J. On the reversibility of phosphate sorption by soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v 34, p. 751-758, 1983.
- BARROW, N. J. The four laws of soil chemistry: the Leeper lecture 1998. **Australian Journal of Soil Science**, Oxford, v 37, p. 787-829, 1999.
- BARROW, N. J.; BOLLAND, M. D. A.; ALLEN, D. G. Effect of previous additions of superphosphate on sorption of phosphate **Australian Journal of Soil Research**, Oxford, v 36, p. 359-372, 1998
- BAYER, C. **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas de manejo de solos**. 1996. 241f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
- BECK, M. A.; SANCHES, P. A. Soil phosphorus fraction dynamics during 18 years of cultivation on a typic paleudult. **Soil Science**, Baltimore, v 34, p. 1424-1431, 1994.
- BELDROCK, C. N.; CHESHIRE, M. V.; SHAND, C. A. The involvement of iron and aluminum in the bonding of phosphorus to soil humic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v 28, p. 961-971, 1997.
- BISHOP, M. L.; CHANG, A. C.; LEE, R. W. K. Enzymatic mineralization of organic phosphorus in a volcanic soil in Chile. **Soil Science**, Baltimore, v. 157, p. 238-243, 1994.
- BOWMAN, R. A.; COLE, C. V. Transformations of organic phosphorus substrates in soils as evaluated by NaHCO₃ extraction. **Soil Science**, Baltimore, v. 125, p. 49-54, 1978.
- BOWMAN, R. A.; MOIR, J. O. Basic EDTA as an extractant for soil organic phosphorus. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 57, p. 1516-1518, 1993.

- BOWMAN, R. A.; OLSEN, S. R.; WATANABLE, F. S. Greenhouse evaluation of residual phosphate by four phosphorus methods in neutral and calcareous soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 42, p. 451-454, 1978.
- BROOKES, P. C.; POWLSON, D. S. Preventing phosphorus losses during perchloric acid digestion of sodium bicarbonate soil extracts. **Journal of Science and Food Agriculture**, London, v 32, p. 671-674, 1981.
- BROOKES, P. C.; POWLSON, D. S.; JENKINSON, D. S. Phosphorus in the microbial biomass. **Soil Biology and Biochemistry**, Heidelberg, v. 16, p. 169-175, 1984.
- CABALA-ROSAND, P.; WILD, A. Direct use of low grade phosphate rock from Brazil as fertilizer. I. Effect of reaction time in soil. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 65, p. 351-362, 1982.
- CADE-MENUN, B. J.; PRESTON, C. M. A comparison of soil extraction procedures for ^{31}P NMR spectroscopy. **Soil Science**, Baltimore, v. 161, p. 770-785, 1996.
- CAJUSTE, L. J.; KUSSOW, W. R. Use and limitations of the North Carolina method to predict available phosphorus in some oxisols. **Tropical Agriculture**, Trinidad, v 51, p. 246-252, 1974.
- CAMPELLO, M. R.; NOVAIS, R. F.; FERNANDEZ, I. E. R.; FONTES, M. P. F.; BARROS, N. F. Avaliação da reversibilidade de fósforo não lábil para lábil em solos com diferentes características. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v 18, p. 157-165, 1994.
- CARDOSO, I. M. **Phosphorus in agroforestry systems: a contribution to sustainable agriculture in the zona da mata of Minas Gerais, Brazil**. 2002. 134f. Ph.D. Thesis – Wageningen University, The Netherlands, 2002.
- CASSOL, P. C.; GIANELLO, C.; COSTA, V. E. U. Frações de fósforo em estrumes e sua eficiência como adubo fosfatado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 635-644, 2001.
- CHANG, S. C.; JACKSON, M. L. Fractionation of soil phosphorus. **Soil Science**, Baltimore, v 84, p. 133-144, 1957.
- CHASE, G. D.; RABINOWITZ, J. L. **Principles of radioisotope methodology**. 3 ed. Minneapolis: Burgess Publishing Company, 1967, 633 p.
- CHEN, C. R.; CONDRON, L. M.; DAVIS, M. R.; SHERLOCK, R. R. Phosphorus dynamics in the rhizosphere of perennial ryegrass (*Lolium*

- perenne* L.) and radiata pine (*Pinus radiata* D. Don.). **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 34, p. 487-499, 2002.
- CLARHOLM, M. Microbial biomass P, labile P, and acid phosphatase activity in the humus layer of a spruce forest, after repeated additions of fertilizers. **Biology and Fertility of Soils**, Heidelberg, v. 16, p. 287-292, 1993.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO – RS/SC **Recomendação de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 3^o ed. Passo Fundo, SBCS/NRS/EMBRAPA/CNPT. 224 p., 1994.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO – CFS RS/SC **Alterações nas recomendações de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Porto Alegre: NRS/SBCS, 2001. 4p. (Circular Técnica, 2)
- CONDRON, L. M.; FROSSARD, E.; TIESSEN, H.; NEWMAN, R. H.; STEWART, J. W. R. Chemical nature of organic phosphorus in cultivated and uncultivated soils under different environmental conditions. **Journal of Soil Science**, Oxford, v 41, p.41-51, 1990.
- CONDRON, L. M.; GOH, K. M. Molecular weight distribution of soil organic phosphorus under irrigated pasture in New Zealand. **Journal of Soil Science**, Oxford, v 40, p.873-878, 1989.
- CONDRON, L.M.; GOH, K.M.; NEWMAN, R.H. 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, p.199-207, 1985.
- CONTE, E. **Atividade de fosfatase ácida e formas de acumulação de fósforo em solo no sistema plantio direto**. 2001. 65f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- COUTO, W.; LEITE, G. G.; KORNELIUS, E. The residual effect of P and lime on the performance of four tropical grasses in a high P-fixing oxisol. **Agronomy Journal**, Madison, v. 77, p. 539-542, 1985.
- CROSS, A. F.; SCHLESINGER, W. H. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. **Geoderma**, Amsterdam, v 64, p. 197-214, 1995.

- DAHNIKE, W. C.; MALCOLM, J. L.; MENÉNDEZ, M. Phosphorus fractions in selected soil profiles of El Salvador as related to their development. **Soil Science**, Baltimore, v. 98, p. 33-38, 1964.
- DAI, K. H.; DAVID, M. B.; VANCE, G. F.; KRZYSZOWSKA, A. J. Characterization of phosphorus in a spruce-fir Spodosol by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 60, p. 1943-1950, 1996.
- DALAL, R. C. Soil organic phosphorus. **Advances in Agronomy**, San Diego, v 29, p. 83-117, 1977.
- DAROUB, S. H.; PIERCE, F. J.; ELLIS, B. G. Phosphorus fractions and fate of phosphorus-33 in soils under plowing and no-tillage. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 64, p. 170-176, 2000.
- 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, 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 and Plant Analysis**, New York, v. 27, p. 2799-2814, 1996.
- EMBRAPA – CNPS. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: EMBRAPA. Rio de Janeiro. 412 p., 1999.
- EMBRAPA – CNPS. **Manual de métodos de análise de solo**. Brasília: EMBRAPA. Rio de Janeiro. 212 p., 1997.
- ESCUDEY, M.; GALINDO, G.; FÖSTER, J. E.; SALAZAR, I.; PAGE, A. L.; CHANG, A. ³¹Phosphorus-nuclear magnetic resonance analysis in extracts of a phosphorus-enriched volcanic soil of Chile. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 28, p. 727-737, 1997.
- FABRES, A. S.; NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L.; BARROS, N. F.; CORDEIRO, A. T. Níveis críticos de diferentes frações de fósforo em plantas de alface cultivadas em diferentes solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 11, p. 51-57, 1987.
- FARDEAU, J. C.; JAPPE, J. Nouvelle méthode de détermination du phosphore assimilable par les plantes: extapolation dès cinétiques de dilution isotopique. **CR Academic Science**, Paris, v 282, p. 1137-1140, 1976.

- FARDEAU, J. C.; MOREL, C.; JAPPE, J. Cinétique d'échange des ions phosphate dans les systèmes sol-solution. Verification expérimentale de l'équation théorique. **CR Academic Science**. Paris, v. 8, p. 371-376, 1985.
- FARDEAU, J. C.; MOREL.; BONIFACE, R. Cinétiques de transfert des ions phosphate du sol vers la solution du sol: paramètres caractéristiques. **Agronomie**, Paris, v. 11, 787-797, 1991.
- FARDEAU, J. C.; GUIRAUD, G.; MAROL, C. Bioavailable soil P as a key to sustainable agriculture. In: NUCLEI TECHNIQUES IN SOIL-PLANT STUDIES FOR SUSTAINABLE AGRICULTURE AND ENVIRONMENT PRESERVATION, 1994, Viena. **Proceedings...**Viena: IDEA/FAO, 1994. p. 131-144.
- FERREIRA, T. N.; FARIAS, A. D.; SCHWARTZ, R. A. Sistema plantio direto no Rio Grande do Sul – 1999. **Informativo EMATER**. Porto Alegre, v. 17, 04 p. 1999.
- FIXEN, P. E.; GROVE, J. H. Testing soils for phosphorus. In: WESTERMAN, R. L. (Ed) **Soil Testing and Plant Analysis**, 3 ed. Madison. p. 141-180, 1990.
- FIXEN, P. E.; LUDWICK, A. E. Residual available phosphorus in near-neutral and alkaline soils: I. Solubility and capacity relationships. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v 46, p. 332-334, 1982.
- FOSTER, J. C.; ZECH, W. Phosphorus status of a soil catena under liberian evergreen rain Forest: Results of ³¹P NMR spectroscopy and phosphorus adsorption experiments. **Z. Pflanzenernähr, Bodenk**, v. 156, p. 61-66, 1993.
- FRANCO, A. A.; NEVES, M. C. P. Fatores limitantes à fixação biológica de nitrogênio. In: CARDOSO, E. J. N. B.; TSAI, S. M.; NEVES, M. C. P. (Eds.) **Microbiologia do solo**. SBCS. Campinas, 1992, p. 219-230.
- FRIED, M. “E”, “L” and “A” values. In: INTERNACIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE. Bucharest, 1964, Bucharest. **Proceedings...** Bucharest, 1964. p. 29-39.
- FRIESEN, D. K.; RAO, I. M.; THOMAS, R. J.; OBERSON, A.; SANZ, J. I. Phosphorus acquisition and cycling in crop and pasture systems in low fertility tropical soils. **Plant and Soil**, Dordrecht, v 196, p. 289-294, 1997.

- FROSSARD, E.; BROSSARD, M.; HEDLEY, M. J.; MERTHERELL, A. Reactions controlling the cycling of P in soils. In: TIESSEN, H. (Ed) **Phosphorus in the global environment**. SCOPE 54. John Wiley & Sons, New York, p. 107-138, 1995.
- 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, p. 15-23, 2000.
- FROSSARD, E.; FELLER, C.; TIESSEN, H.; STEWART, J. W. D.; FARDEAU, J. C.; MOREL, J. L. Can an isotopic method allow for the determination of the phosphate-fixing capacity of soils? **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 24, p. 367-377, 1993.
- GIL-STORES, F.; ZECH, W.; ALT, H. G. Characterization of phosphorus fractions in surface horizons of soils from Galicia (N. W. Spain) by ^{31}P -NMR spectroscopy. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 22, p. 75-79, 1990.
- GOLDBERG, S.; SPOSITO, G. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: a review. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 16, p. 801-821, 1985.
- GORING, C. A. I.; BARTHOLOMEW, W. V. Microbial products and soil organic matter: III. Adsorption of carbohydrate phosphates by clays. **Soil Science Society of American Proceedings**, Madison, v. 14, p. 189-194, 1950.
- GUERRA, J. G. M.; ALMEIDA, D. L.; SANTOS, G. A.; FERNANDES, M. S. Conteúdo de fósforo orgânico em amostras de solos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 31, p. 291-299, 1996.
- GUGGENBERGER, G.; CHRISTENSEN, B. T.; RUBAEK, G et al.. Land-use and fertilization effects on P forms in two European soils: resin extraction and ^{31}P -RMN analysis. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v 47, p. 605-614, 1996b.
- GUGGENBERGER, G.; HAUMAIER, L.; THOMAS, R. J. Assessing the organic phosphorus status of an oxisol under tropical pastures following native savanna using ^{31}P NMR spectroscopy. **Biology and Fertility of Soils**, Heidelberg, p. 332-339, 1996a.
- GUO, F.; YOST, R. S. Partitioning soil phosphorus into three discrete pools of differing availability. **Soil Science**, Baltimore, v 163, p. 822-833, 1998.

- GUO, F.; YOST, R. S.; HUE, N. V.; EVENSEN, C. I.; SILVA, J. A. Changes in phosphorus fractions under intensive plant growth. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 64, p. 1681-1689, 2000.
- HAWKES, G. E.; POWSON, D. S.; RANDALL, E. W. et al. A ^{31}P - nuclear magnetic resonance study of the phosphorus species in alkali extracts of soils from long-term field experiments. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 35, p. 35-45, 1984.
- 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 American Journal**, Madison, v 46, p. 970-976, 1982.
- HINEDI, Z. R.; CHANG, A. C.; LEE, R. W. K. Characterization of phosphorus in sludge extracts using phosphorus-31-nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 18, p. 323-329, 1989.
- HINEDI, Z. R.; CHANG, A. C.; LEE, R. W. K. Mineralization of phosphorus in sludge-amended soils monitored by phosphorus-31-nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 52, p. 1593-1596, 1988.
- HOLFORD, I. C. R. Greenhouse evaluation of four phosphorus soil tests in relation to phosphate buffering and labile phosphate in soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 44, p. 555-559, 1980.
- HUE, N. V. Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. **Soil Science**, Baltimore, v 152, p. 463-471, 1991.
- IYAMUREMYE, F.; DICK, R. P.; BAHAM, J. Organic amendments and phosphorus dynamics: I. phosphorus chemistry and sorption. **Soil Science**, Baltimore, v 161, p. 426-435, 1996.
- KAMINSKI, J.; PERUZZO, G. **Eficácia de fosfatos naturais reativos em sistemas de cultivo**. SBCS/NRS. Santa Maria, 1997, 31 p. (Boletim técnico, 3).
- KAMINSKI, J.; XAVIER, F. M. Recuperação de fósforo em solo arenoso pelo método Carolina do Norte. **Revista do Centro de Ciências Rurais**, Santa Maria, v. 4. p. 253-256, 1974.

- KROTH, P. L. **Disponibilidade de fósforo no solo para plantas e fatores que afetam a extração por resina de troca em membrana.** Porto Alegre: UFRGS, 1998. 168 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- LARSEN, S. Soil phosphorus. **Advances in Agronomy**, New York, v.19, p. 151-210, 1967.
- LINDO, P. V.; TAYLOR, R. W.; ADRIANO, D. C.; SHUFORD, J. W. Fractionation of residual phosphorus in a highly weathered sludge-treated soil: organic phosphorus. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v 26, p. 2639-2653, 1995.
- LINDSAY, W. L.; VLEK, P. L. G.; CHIEN, S. H. Phosphate minerals. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.) **Minerals in soil environments.** SSSA, Madison, 1989, p. 1089-1130.
- LINQUIST, B. A.; SINGLETON, P. W.; CASSMAN, K. G. Inorganic and organic phosphorus dynamics during a build-up decline of available phosphorus in a ultisol. **Soil Science**, Baltimore, v 162, p. 254-264, 1997.
- MACHADO, L. C. **Isotermas e cinética de adsorção de fósforo (32P) em solos de Pernambuco.** 1996. 45f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 1996.
- MACHADO, M. I. C. S.; BRAUNER, J. L.; VIANNA, A. C. T. Formas de fósforo na camada arável de solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 17, p. 331-336, 1993.
- MAGID, J.; TIESSEN, H.; CONDRON, L. M. Dynamics of organic phosphorus in soils under natural and agricultural ecosystems. In: PICCOLO, A. (Ed.) **Humic substances.** Elsevier. Amsterdam. p. 429-466, 1996.
- MAKAROV, M. I. Phosphorus compounds of soil humic acids. **Eurasian Soil Science**, Moscow, v. 30, p. 395-402, 1997.
- MAKAROV, M. I.; HAUMAIER, L.; ZECH, W. Nature of soil organic phosphorus: an assessment of peak assignments in the diester region of ³¹P-NMR spectra. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 34, 1467-1477, 2002.
- MAROKO, J. B.; BURESH, R. J.; SMITHSON, P. C. Soil phosphorus fractions in unfertilized fallow-maize systems on two tropical soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 63, p. 320-326, 1999.

- MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. Academic Press. San Diego, 1995. 889 p.
- McGILL, W. B.; COLE, C. V. Comparative aspects of cycling of organic C, N, S and P through soil organic matter. **Geoderma**, Amsterdam, v. 26, p. 267-286, 1981.
- McKEAN, S. J.; WARREN, G. P. Determination of phosphate desorption characteristics in soils using successive resin extractions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 27, p. 2397-2417, 1996.
- McKENZIE, R. H.; STEWART, J. W. B.; DORMAAR, J. F.; SCHAALJE, G. B. Long-term crop rotation and fertilizer effects on phosphorus transformations: I. in a chernozemic soil. **Canadian Journal of Soil Science**, Oxford, v 72, p. 569-579, 1992a.
- McKENZIE, R. H.; STEWART, J. W. B.; DORMAAR, J. F.; SCHAALJE, G. B. Long-term crop rotation and fertilizer effects on phosphorus transformations: I. in a luvisolic soil. **Canadian Journal of Soil Science**, Oxford, v 72, p. 581-589, 1992b.
- MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina Soil Testing Laboratoris**. Raleigh: University of North Carolina, 1953. (mimeografado).
- MEHLICH, A. New extractant for soil test evaluation of phosphorus, potassium, magnesium, calcium, sodium, manganese and zinc. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v 9, p. 477-492, 1978.
- MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v 15, p. 1409-1416, 1984.
- MESQUITA FILHO, M. V.; TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the cerrado region (Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v 58, p. 107-123, 1993.
- MILTNER, A.; HAUMAIER, L.; ZECH, W. Transformations of phosphorus during incubation of beech leaf litter in the presence of oxides. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 49, p. 471-475, 1998.
- MIOLA, G. R. **Extração de P, K, Ca, e Mg do solo por diferentes métodos e avaliação da disponibilidade de P às plantas**. 1995. 127f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1995.

- MOREIRA, A.; MALAVOLTA, E.; VIRGENS FILHO, A. C.; SILVEIRA, R. L. V. A.; ABREU, J. B. R. Avaliação da disponibilidade de fósforo no solo por método isotópico, químicos e biológico. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 54, p 1-11, 1997.
- MOREL, C.; TIESSEN, H.; MOIR, J. O.; STEWART, J. W. B. Phosphorus transformations and availability under cropping and fertilization assessed by isotopic exchange. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 58, p. 1439-1445, 1994.
- MOREL, C.; TUNNEY, H.; PLÉNET, D.; PELLERIN, S. Transfer of phosphate ions between soil and solution: Perspectives in soil testing. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 29, p. 50-59, 2000.
- MUNIZ, A. S.; NOVAIS, R. F.; FREIRE, F. M.; NEVES, J. C. L.; BARROS, N. F. Disponibilidade de fósforo e recomendação de adubação avaliadas por meio de extratores químicos e do crescimento de soja em amostras de solo com diferentes valores do fator capacidade. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 34, p. 125-151, 1987.
- MURPHY, J. RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, Oxford, v 27, p. 31-36, 1962.
- NEPTUNE, A. M. L.; TABATABAI, M. A.; HANWAY, J. J. Sulfur fractions and carbon-nitrogen-phosphorus-sulfur relationships in some Brazilian and Iowa soils. **Soil Science Society of American Proceedings**, Madison, v. 39, p. 51-55, 1975.
- NEPTUNE, A. M. L.; MURAOKA, T. Uso de isótopos em química e fertilidade do solo. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Campinas, v. 2, p. 151-163, 1978.
- NEVES, M. C. P. Como os microrganismos do solo obtêm energia e nutrientes. In: CARDOSO, E. J. N. B.; TSAI, S. M.; NEVES, M. C. P. (Eds.) **Microbiologia do solo**. SBCS. Campinas, 1992, p. 17-31.
- NEWMAN, R. H.; TATE, K. R. Soil phosphorus characterization by ^{31}P nuclear magnetic resonance. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v 11, p. 835-842, 1980.
- NOVAIS, R. F.; KAMPRATH, E. J. Phosphorus supplying capacities of previously heavily fertilized soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 42, p. 931-935, 1978.
- NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Ed. UFV, Viçosa-MG. 399 p., 1999.

- NZIGUHEBA, G.; PALM, C. A.; BURESH, R. J.; SMITHSON, P. C. Soil phosphorus fractions and adsorption as affected by organic and inorganic sources. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 198, p. 159-168, 1998.
- OBERSON, A.; BESSON, J. M.; MAIRE, N.; STICHER, H. Microbiological processes in soil organic phosphorus transformations in conventional and biological cropping systems. **Biology and Fertility of Soils**, Heilderber, v 21, p. 138-148, 1996.
- OLSEN, S. R.; SOMMERS, L. E.; Phosphorus. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, Q. R. (Eds.) **Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties**. 2. ed. SSSA. Madison, 1982 p. 403-430.
- OTABBONG, E.; PERSSON, J.; IAKIMENKO, O., SADOVNIKOVA, L. The ultuna long-term soil organic matter experiment. **Plant and Soil**, Dordrecht, v 195, p. 17-93, 1997.
- PARFITT, R. L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, San Diego, v 30, p. 01-46, 1978.
- PARFITT, R. L. Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. **Journal of Soil Science**, Oxford, v 40, p. 359-369, 1989.
- PARFITT, R. L.; ATKINSON, R. J.; SMART, R. C. The mechanism os phosphate fixation by iron oxides. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v 39, p. 837-841, 1975.
- PAVAN, M. A.; CHAVES, J. C. D. Alterações nas frações de fósforo no solo associadas com a densidade populacional de cafeeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v 20, p. 251-256, 1996.
- PIRES, L. F. S. **Avaliação do fósforo "disponível" por dois extratores químicos em solos submetidos a fertilização com diferentes fosfatos**. 1983. 31f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1983.
- RAIJ, B. V. Seleção de métodos de laboratório para avaliar a disponibilidade de fósforo em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 2, p. 1-9, 1978.
- REIN, T. A. **Estimativa do fluxo difusivo de fósforo no solos e avaliação de sua disponibilidade às plantas**. 1991. 137 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991.

- RHAGHOTAMA, K. G. Phosphate acquisition. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Stanford, v. 50, p. 665-693, 1999.
- RHEINHEIMER, D. S. **Dinâmica do fósforo em sistemas de manejo de solos**. 2000. 210f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I. Distribuição do fósforo inorgânico em sistemas de manejo de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, p. 151-160, 2001.
- RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I.; CONTE, E. Fósforo da biomassa microbiana em solos sob diferentes sistemas de manejo. **Revista brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 589-597, 2000.
- RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I.; CONTE, E.; KAMINSKI, J.; GATIBONI, L. C. Dessorção de fósforo em sistemas de manejo de solo avaliado por extrações sucessivas com resina trocadora de ânions. **Ciência Rural**, Santa Maria. Aceito para publicação, 2004.
- RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I.; FLORES, A. F. Organic and inorganic phosphorus as characterized by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance in subtropical soils under management systems. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 33, p. 1853-1871, 2002.
- RICHARDS, J. E.; BATES, T. E.; SHEPPARD, S. C. Changes in the forms and distribution of soil phosphorus due to long-term corn production. **Canadian Journal of Soil Science**, Oxford, p. 311-318, 1995.
- ROBINSON, J. S.; JOHNSTON, C. T.; REDDY, K. R. Combined chemical and ³¹P-NMR spectroscopic analysis of phosphorus in wetland organic soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 163, p. 705-713, 1998.
- ROBINSON, J. S.; SYERS, J. K. A critical evaluation of the factors influencing the dissolution of Gafsa phosphate rock. **Journal of Soil Science**, Oxford, p. 597-605, 1990.
- RUBAEK, G. H.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W.; CHRISTENSEN, B. T. Organic phosphorus in soil size separates characterized by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance and resin extraction. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 63, p. 1123-1132, 1999.
- RUBAEK, G. H.; SIBBEESEN, E. Soil phosphorus dynamics in a long-term field experiment at Askow. **Biology and Fertility of Soils**, Heidelberg, v. 20, p. 86-92, 1995.

- RYDEN, C. J.; McLAUGHLIN, J. R.; SYERS, J. K. Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 28, p. 72-92, 1977.
- SALCEDO, I. H., BERTINO, F.; SAMPAIO, E. V. S. B. Reactivity of P in northeastern Brazilian soils assessed by isotopic dilution. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v 55, p. 140-145, 1991.
- SANCHES, P. A.; LOGAN, T. J. Myths and science about the chemistry and fertility of soils in the tropics. In: LAL, R. ; SANCHES, P. A. (Eds.) **Myths and science of soils of the tropics**. SSSA, Madison, p. 35-46, 1992.
- SANYAL, S. K.; DATTA, S. K. Chemistry of phosphorus transformations in soil. In: STEWART, B. A. (ed) **Advances in soil science**, New York, v 16, p. 01-120, 1991.
- SATTELL, R. R.; MORRIS, R. A. Phosphorus fractions and availability in Sri Lankan alfisols. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v 56, p. 1510-1515, 1992.
- SCHIMIDT, J. P.; BUOL, S. W.; KAMPRATH, E. J. Soil phosphorus dynamics during seventeen years of continuous cultivation: fractionation analyses. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v 60, p. 1168-1172, 1996.
- SCHULZE, D. G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.) **Minerals in soil environments**. SSSA, Madison, 1989, p. 1-34.
- SCHWERTMANN, U.; KOMADA, H.; RISCHER, W. R. Mutual interaction between organics and iron oxides. In: HUANG, P. M.; SCHNITER, M. (Eds.) **Interaction of soil minerals with natural organics and microbes**. Madison: SSSA, 1986. Special publication n^o 17. p. 223-250.
- SCHELEGEL, H. G. **General Microbiology**. 7. ed. Cambridge University Press. Cambridge, 1993. 682 p.
- SELBACH, P. A. Acidez dos solos e atividade microbiana. In: KAMINSKI, J.; VOLKWEIS, S. J.; BECKER, F. C. (Eds.) **Corretivos da acidez do solo**. Santa Maria, 1989. p. 62-73.
- 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 Tillage Research**, Amsterdam, v 44, p. 23-34, 1997.

- SENGER, C. C. D.; SANCHEZ, L. M. B.; PIRES, M. B. G. et al. Teores minerais em pastagens do Rio Grande do Sul. I. cálcio, fósforo, magnésio e potássio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 31, p. 897-904, 1996.
- SFREDO, G. J.; BORKERT, C. M.; CORDEIRO, D. S.; PALHANO, J. B.; DITTRICH, R. C. Comparação de cinco extratores de fósforo do solo, considerando-se o tempo de incorporação de três adubos fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 3, p. 111-115, 1979.
- SHARPLEY, A. N. Phosphorus cycling in unfertilized and fertilized agricultural soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v 49, p. 905-911, 1985.
- SHARPLEY, A. N.; SMITH, S. J. Fractionation of inorganic and organic phosphorus in virgin and cultivated soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v 49, p. 127-130, 1985.
- SHARPLEY, A. N.; TIESSEN, H.; COLE, C. V. Soil phosphorus forms extracted by soil tests as a function of pedogenesis. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 51, p. 362-365, 1987.
- SHELTON, J. E.; COLEMAN, N. T. Inorganic phosphorus fractions and their relationship to residual value of large applications of phosphorus on high phosphorus fixing soils. **Soil Science Society of American Proceedings**, Madison, v. 32, p. 91-97, 1968.
- SIBRANDA, H, M.; YOUNG, S. D. Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gipsite and two tropical soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v 37, p. 197-204, 1986.
- SIMS, J. T. Comparison of Mehlich 1 and Mehlich 3 extractants for P, K, Ca, Mg, Mn, Cu and Zn in atlantic coastal plain soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. New York, v. 20, p. 1707-1726, 1989.
- SIMS, J. T.; ELLIS, B. G. Adsorption and availability of phosphorus following the application of limestone to an acid, aluminous soils. **Soil science Society of American Journal**, Madison, v. 47, p. 888-893, 1983.
- SILVA, F. C.; RAIJ, B. V. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v 34, p. 267-288, 1999.

- SILVA, F. C.; RAIJ, B. V. Avaliação da disponibilidade de fósforo por diversos extratores em amostras de solos cultivados com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 20, p. 83-90, 1996.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. LTC, Rio de Janeiro, 1994, 387 p.
- SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Microbial populations and activities in highly-weathered acidic soils: highlights of the Brazilian research. In: MONIZ, A. C.; FURLANI, A. M. C.; SCHAFFERT, R. E. et al. (Eds.) **Plant-soil interactions at low pH: sustainable agriculture and forestry production**. SBCS. Campinas, 1997, p. 139-156.
- SKOGLEY, O.; DOBERMANN, A. Synthetic Ion-exchange Resins: Soil and environmental studies. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, p. 13-24, 1996.
- SMECK, N. E. Phosphorus: An indicator of pedogenetic weathering processes. **Soil Science**, Baltimore, v. 115, p. 199-206, 1973.
- SMECK, N. E. Phosphorus dynamics in soils and landscapes. **Geoderma**, Amsterdam, v. 36, p. 185-199, 1985.
- SOUSA, D. M. G.; VOLKWEISS, S. J. Reações do superfosfato triplo em grânulos com solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 11, p. 133-140, 1987.
- STEWART, J. W. B.; SHARPLEY, A. N. Controls on dynamics of soil and fertilizer phosphorus and sulfur. In: FOLLETT, R. F.; STEWART, J. W. B.; COLE, C. V.; POWER, J. F. (Eds.) **Soil Fertility and organic matter as critical components of production systems**. SSSA. Madison, 1987, p. 101-121.
- STEWART, J. W. B.; TIESSEN, H. Dynamics of soil organic phosphorus. **Biogeochemistry**, Netherlands, v 4, p. 41-60, 1987.
- STRECK, E. V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R. S. D.; KLAMT, E. NASCIMENTO, P. C.; SCHNEIDER, P. **Solos do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: UFRGS, 2002. 107 p.
- SUI, Y.; THOMPSON, M. L.; SHANG, C. Fractionation of phosphorus in a mollisol amended with biosolids. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 63, p. 1174-1180, 1999.

- TABATABAI, M. A.; BREMNER, J. M. Use of p-nitrophenyl phosphate for assay of soil phosphatase activity. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 1, 301-307, 1969.
- TARANTO, M. T.; ADAMS, M. A.; POLGLASE, P. J. Sequential fractionation and characterization (^{31}P -RNM) of phosphorus-amended soils in *Bankia integrifolia* (L. f.) woodland and adjacent pasture. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 32, p. 169-177, 2000.
- TATE, K. R. The biological transformation of P in soil. **Plant and Soil**, Dordrecht, v 76, p. 245-256, 1984.
- TATE, K. R. NEWMAN, R. K. Phosphorus fractions of a climosequence of soils in New Zeland tussock gasland.. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v 14, p. 191-196, 1982.
- TATE, K. R.; SPEIR, T. W.; ROSS, D. J. et al. Temporal variations in some plants and soil P pools in two pasture soils of widely different P fertility status. **Plant and Soil**, Dordrecht, v 132, p. 219-232, 1991.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre. UFRGS/FA/DS, 1995. 174 p.
- THIEN, S. J.; MYERS, R. Determination of bioavailable phosphorus in soil. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 56, p. 814-818, 1992.
- TIESEN, H.; ABEKOE, M. K.; SALCEDO, I. H.; OWUSU-BENNOAH, E. Reversibility of phosphorus sorption by ferruginous nodules. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 153, p. 113-124, 1993.
- TIESEN, H.; SALCEDO, I. H.; SAMPAIO, E. V. S. B. Nutrient and soil organic matter dynamics under shifting cultivation in semi-arid northeastern Brazil. **Agriculture, Ecosystem and Environment**, Amsterdam, v 38, p 139-151, 1992.
- TIESEN, H.; STEWART, J. W. B.; COLE, C. V. Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v 48, p. 853-858, 1984.
- TITTERRINGTON, J. M.; KAMINSKI, J. Comparação de métodos de extração de fósforo em alguns solos do Rio Grande do Sul. **Revista do Centro de Ciências Rurais**. Santa Maria, v. 6, p. 203-209, 1976.

- TRAN, T. S.; FARDEAU, J. C.; MIROUX, M. Effects of soils properties on plant-available phosphorus determined by the isotopic dilution phosphorus-32 method. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 52, p. 1383-1390, 1988.
- TRAN, T. S.; N'DAYEGAMIYE, A. Long-term effects of fertilizers and manure application on the forms and availability of soil phosphorus. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 75, p. 281-285, 1995.
- TROLLDENIER, G. Techniques for observing phosphorus mobilization in the rhizosphere. **Biology and Fertility of Soils**, Heilderber, v. 14, p. 121-125, 1992.
- TSAI, S. M.; BARAIBAR, A. V. L.; ROMANI, V. L. M. Efeito de fatores do solo. In: CARDOSO, E. J. N. B.; TSAI, S. M.; NEVES, M. C. P. (Eds.) **Microbiologia do solo**. SBCS. Campinas, 1992, p. 59-72.
- TURNER, B. L.; McKELVIE, I. D.; HAYGARTH, P. M. Characterization of water-extractable soil organic phosphorus by phosphatase hydrolysis. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 34, p. 27-35, 2002.
- USEPA - *United States Environmental Protection Agency*. **Methods of chemical analysis for water and wastes**. Cincinnati: USEPA, 1971.
- VAN DER ZEE, S. E. A. T. M.; FOKKINK, L. G. J.; RIEMSDIJK, W. H. V. A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 51, p. 599-604, 1987.
- VETTORI, L. **Métodos de análise do solo**. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. Rio de Janeiro, 1969, 34 p. (Boletim técnico, 7).
- WALKER, T. W.; SYERS, J. K. The fate of phosphorus during pedogenesis. **Geoderma**, Netherlands, v 15, p. 01-19, 1976.
- WEIL, R. R.; BENEDETTO, P. W.; SIKORA, L. J.; BANDEL, V. A. Influence of tillage practices on phosphorus distribution and forms in three ultisols. **Agronomy Journal**, Madison, v. 80, p. 503-509, 1988.
- WESTIN, F. C.; BRITO, J. G. Phosphorus fractions of some Venezuelan soils as related to their stage of weathering. **Soil Science**, Baltimore, v. 107, p. 194-202, 1969.
- WILLIAMS, J. D. H.; WALKER, T. W. Fractionation of phosphate in a maturity sequence of New Zealand basaltic soil profiles: 1. **Soil Science**, Baltimore, v. 107, p. 22-30, 1969a.

- WILLIAMS, J. D. H.; WALKER, T. W. Fractionation of phosphate in a maturity sequence of New Zealand basaltic soil profiles: 2. **Soil Science**, Baltimore, v. 107, p. 213-219, 1969b.
- WOLF, A. M.; BAKER, D. E. Comparisons of soil test phosphorus by Olsen, Bray 1, Mehlich 1 and Mehlich 3 methods. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 16, p. 467-484, 1985.
- WOLF, A. M.; BAKER, D. E.; PIONKE, H. B. The measurement of labile phosphorus by the isotopic dilution and anion resin methods. **Soil Science**, Baltimore, v. 141, p. 60-70, 1986.
- YOST, R. S.; NADERMAN, G. C.; KAMPRATH, E. J.; LOBATO, E. Availability of rock phosphate as measured by an acid tolerant pasture grass and extractable phosphorus. **Agronomy Journal**, Madison, v. 74, p. 462-468, 1982.
- ZHANG, T. Q.; MACKENZIE, A. F. Changes of soil phosphorus fractions under long-term corn monoculture. **Soil science Society of American Journal**, Madison, v. 61, p. 485-493, 1997.
- ZECH, W.; ALT, H. G.; ZUCKER, A.; KÖGEL, I. ^{31}P NMR-spectroscopic investigations of NaOH-extracts from soils with different land use in Yucatan (Mexico). **Z. Pflanzenernähr**, Bodenk, v. 148, p. 626-632, 1985.

8 – ANEXOS

ANEXO 1 Coleta de solo do experimento instalado no Centro de Atividades Agrícolas e Florestais da COTRISA, Santo Ângelo – RS



ANEXO 2 Plantio e emergência das plantas de milho, no primeiro cultivo realizado em casa de vegetação.



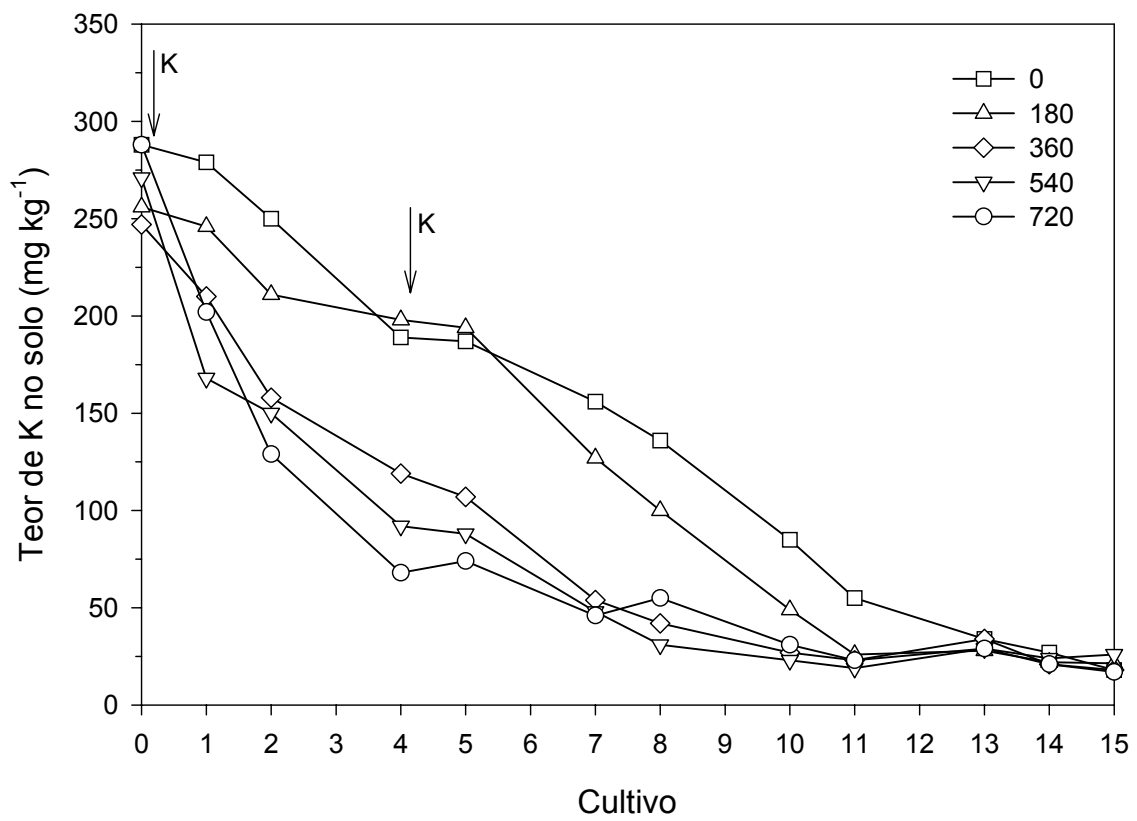
ANEXO 3 Atributos químicos relacionados à acidez do solo durante o sétimo cultivo em casa de vegetação.

Tratamento	pH – H ₂ O	H+ Al	Cálcio trocável	Magnésio trocável	Alumínio trocável	m ¹	NC ²
0	4,27	7,27	1,46	0,77	1,26	35,8	4,42
180	4,41	6,93	2,41	1,01	0,27	8,4	3,83
360	4,68	6,90	3,51	1,44	0,15	2,7	3,35
540	4,46	7,75	2,69	1,12	0,82	17,5	4,28
720	4,24	8,65	1,99	0,72	1,76	39,6	5,24

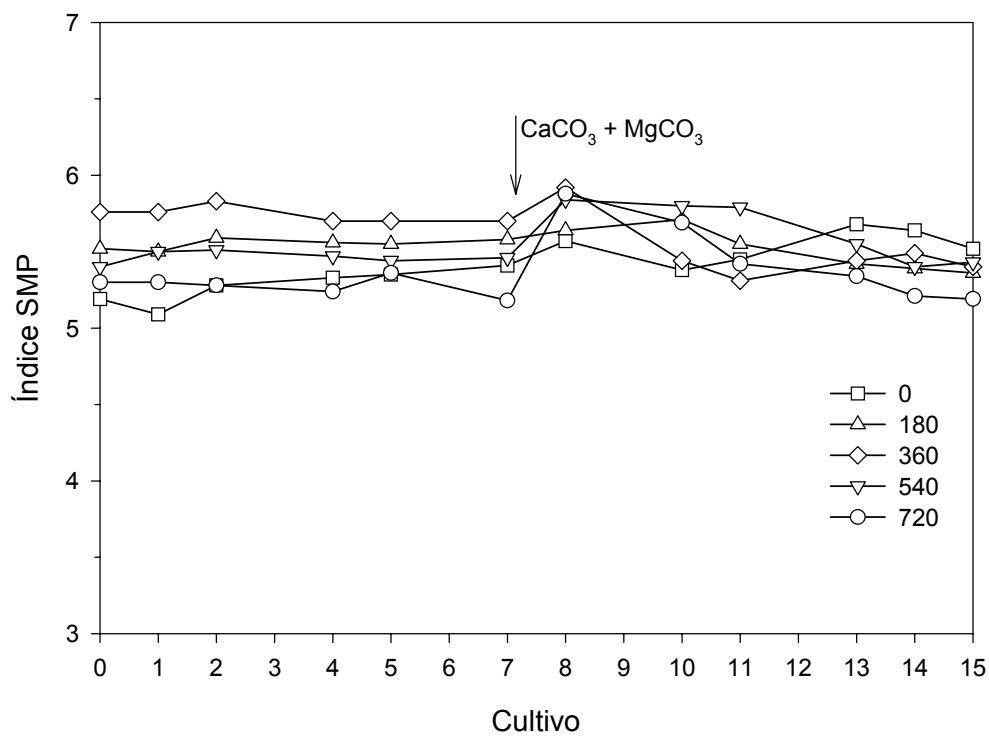
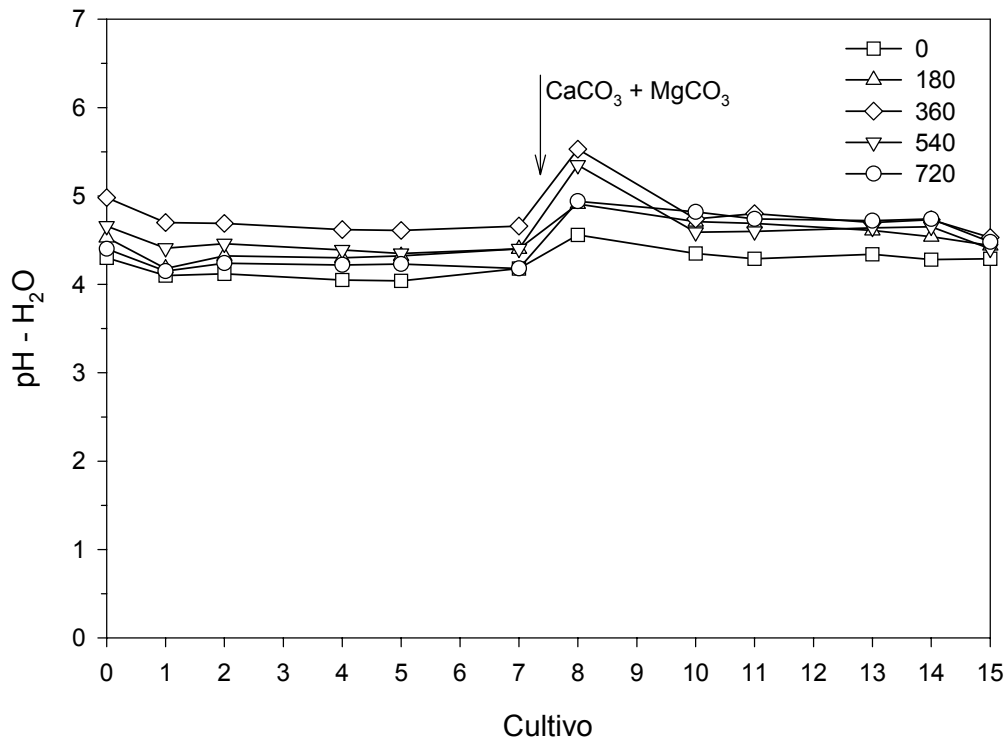
¹ m = Saturação com alumínio

² Necessidade de calcário para elevar a saturação com bases a 70% da CTC.

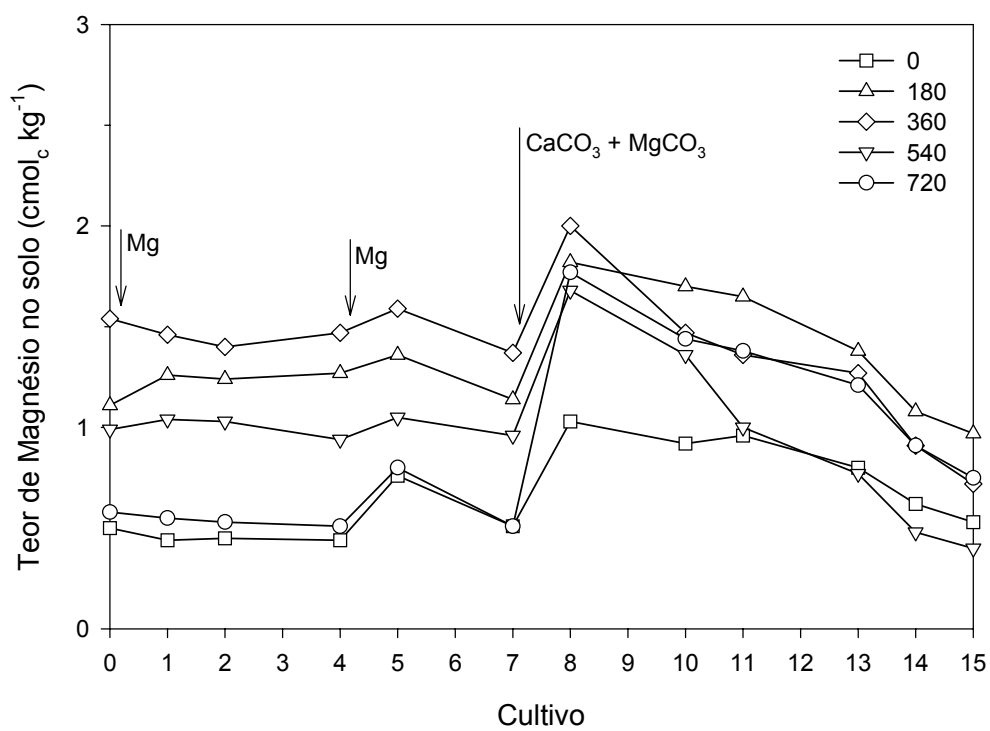
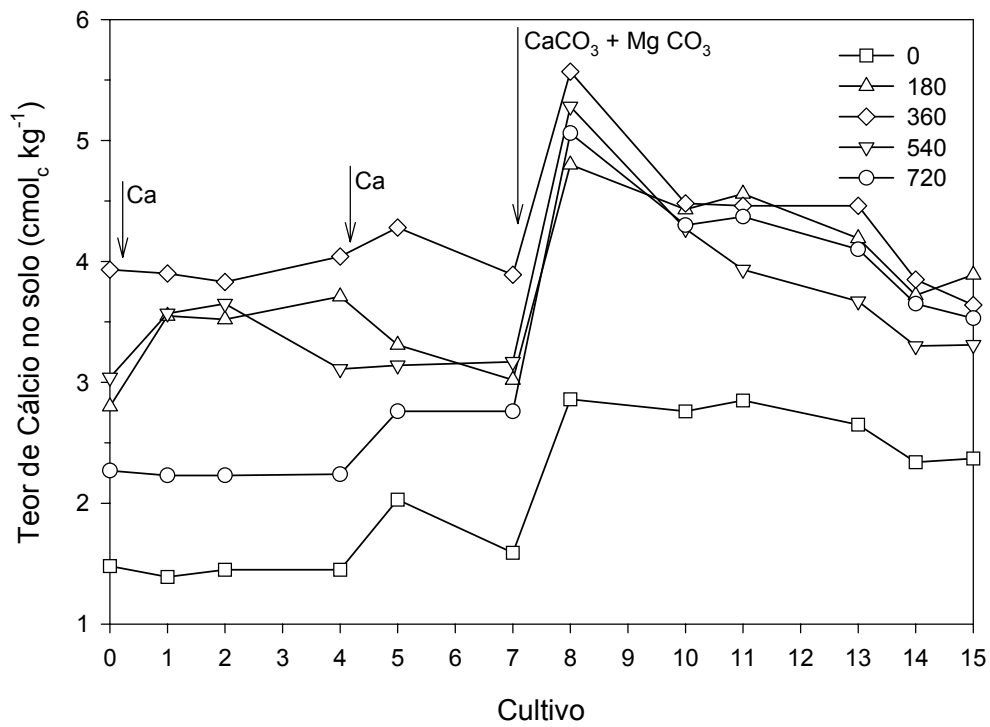
ANEXO 4 Teores de potássio no solo nos quinze cultivos realizados em casa de vegetação.



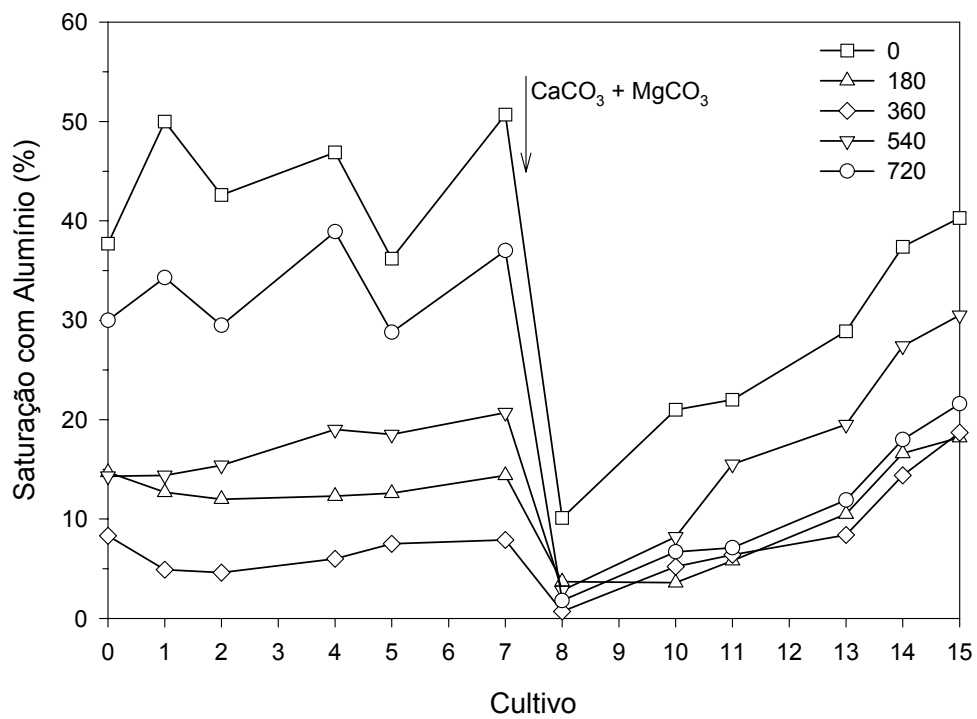
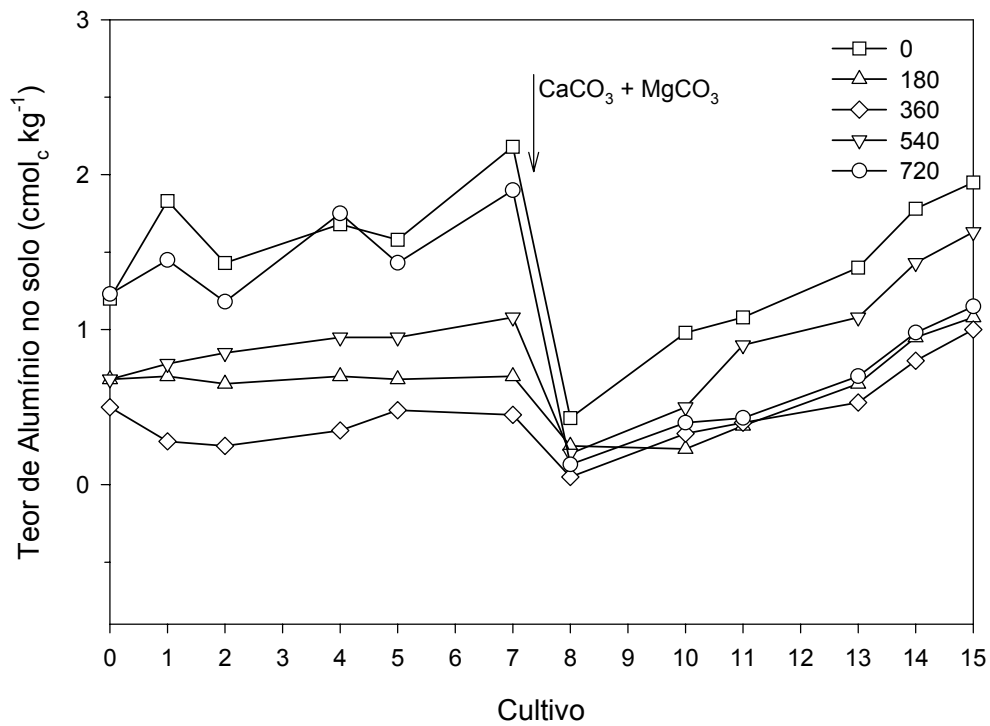
ANEXO 5 pH em água e índice SMP do solo nos quinze cultivos realizados em casa de vegetação.



ANEXO 6 Teores de cálcio e magnésio trocáveis do solo nos quinze cultivos realizados em casa de vegetação.



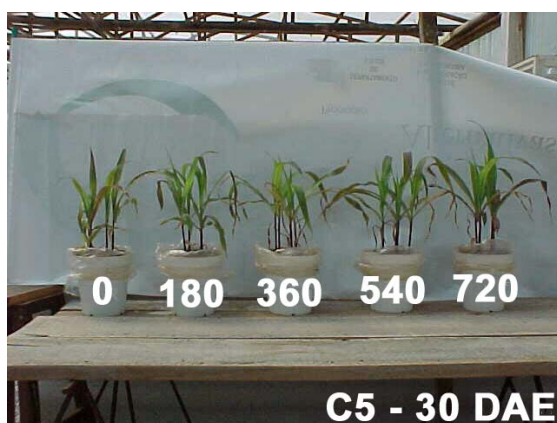
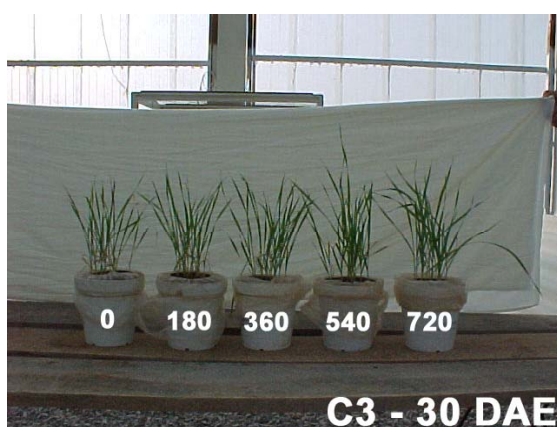
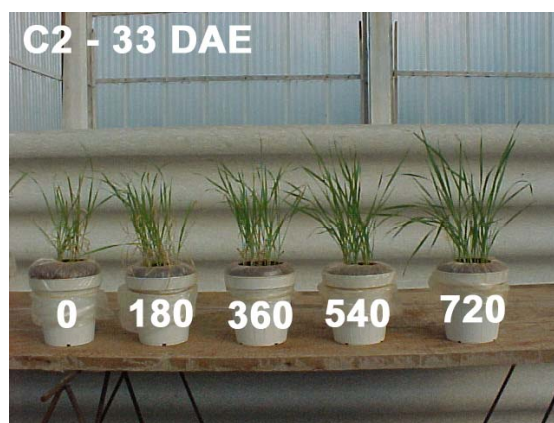
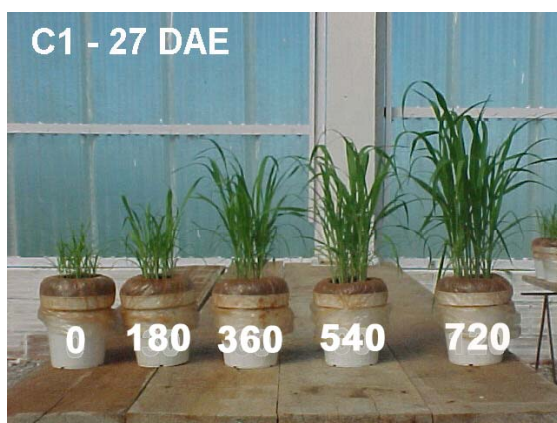
ANEXO 7 Teores de alumínio trocável e saturação com alumínio do solo nos quinze cultivos realizados em casa de vegetação.



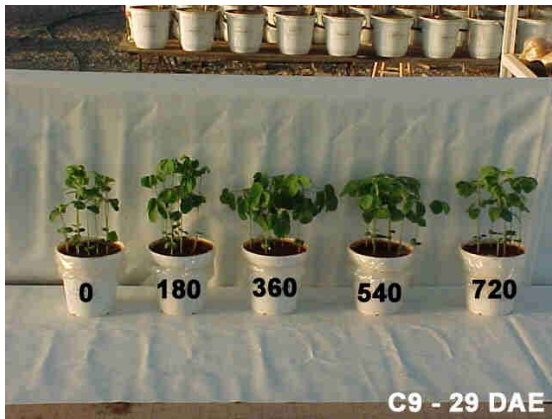
ANEXO 8 Procedimento de colheita da parte aérea e separação das raízes das plantas do experimento em casa de vegetação.



ANEXO 9 Registro fotográfico das plantas nos cultivos 1, 2, 3, 4, 5 e 7, realizados em casa de vegetação.



ANEXO 10 Registro fotográfico das plantas nos cultivos 9, 10, 12, 13, 14 e 15, realizados em casa de vegetação.



Anexo 11 Equações ajustadas para a produção de matéria seca das plantas nos quinze cultivos realizados em casa de vegetação em função da dose de fósforo aplicada antes dos cultivos sucessivos.

Cultivo	Equação	R ²
----- Parte aérea -----		
1	$Y = 0,314 + 0,0072X$	0,98
2	$Y = 0,650 + 0,0013X$	0,98
3	$Y = 0,560 + 0,0008X$	0,95
4	$Y = 0,592 - 0,0005X + 0,000002X^2$	0,98
5	$Y = 1,368 + 0,0035X - 0,000004X^2$	0,95
6	$Y = 2,389 + 0,0097X - 0,00001X^2$	0,86
7	$Y = 2,530 + 0,0055X - 0,000007X^2$	0,76
8	$Y = 2,769 + 0,0138X - 0,00002X^2$	0,88
9	$Y = 6,241 + 0,0125X - 0,00001X^2$	0,90
10	$Y = 0,818 + 0,001X$	0,87
11	$Y = 1,256 + 0,0003X$	0,92
12	$Y = 0,586 + 0,0006X$	0,63
13	NS	-
14	NS	-
15	$Y = 4,365 + 0,0035X - 0,000004X^2$	0,58
----- Raízes -----		
1	$Y = 0,028 + 0,0032X$	0,92
2	$Y = 0,410 + 0,0012X$	0,96
3	$Y = 0,398 + 0,0008X$	0,89
4	$Y = 0,630 - 0,0023X + 0,000005X^2$	0,96
5	NS	-
6	$Y = 0,3651 + 0,0048X - 0,00005X^2$	0,93
7	$Y = 1,095 + 0,0058X - 0,000007X^2$	0,67
8	$Y = 1,095 + 0,0156X - 0,00002X^2$	0,77
9	$Y = 1,685 + 0,0127X - 0,00001X^2$	0,77
10	NS	-
11	NS	-
12	$Y = 0,754 - 0,0015X + 0,000004X^2$	0,86
13	NS	-
14	$Y = 0,683 + 0,0125X - 0,00001X^2$	0,97
15	NS	-
----- Total -----		
1	$Y = 0,336 + 0,0104X$	0,97
2	$Y = 1,060 + 0,0025X$	0,97
3	$Y = 0,964 + 0,0015X$	0,92
4	$Y = 1,216 - 0,0027X + 0,000007X^2$	0,98
5	$Y = 2,866 + 0,0038X - 0,000004X^2$	0,89
6	$Y = 2,789 + 0,0143X - 0,00001X^2$	0,89
7	$Y = 3,625 + 0,0113X - 0,00001X^2$	0,72
8	$Y = 3,872 + 0,0294X - 0,00004X^2$	0,83
9	$Y = 7,928 + 0,0252X - 0,00002X^2$	0,84
10	NS	-
11	NS	-
12	$Y = 1,447 - 0,0021X - 0,000006X^2$	0,86
13	NS	-
14	$Y = 16,072 - 0,0159X - 0,00002X^2$	0,95
15	NS	-

Anexo 12 Equações ajustadas para a absorção de fósforo pelas plantas nos quinze cultivos realizados em casa de vegetação em função da dose de fósforo aplicada antes dos cultivos sucessivos.

Cultivo	Equação	R ²
----- Parte aérea -----		
1	$Y = 0,674 + 0,0173X$	0,99
2	$Y = 0,414 + 0,0019X$	0,96
3	$Y = 0,452 + 0,0050X - 0,000004X^2$	0,92
4	$Y = 0,553 - 0,0002X + 0,000003X^2$	0,90
5	$Y = 1,130 + 0,0024X - 0,000003X^2$	0,96
6	NS	-
7	$Y = 6,758 - 0,0025X$	0,88
8	NS	-
9	$Y = 10,125 + 0,0168X - 0,000003X^2$	0,84
10	$Y = 0,800 + 0,0013X - 0,000007X^2$	0,99
11	$Y = 2,158 + 0,0060X$	0,91
12	$Y = 0,825 - 0,0018X - 0,000006X^2$	0,86
13	NS	-
14	$Y = 6,888 + 0,0074X$	0,98
15	$Y = 6,858 + 0,0016X$	0,45
----- Raízes -----		
1	$Y = 0,036 + 0,0017X - 0,000004X^2$	0,97
2	$Y = 0,446 + 0,0005X - 0,000001X^2$	0,97
3	$Y = 0,317 + 0,0020X - 0,000002X^2$	0,92
4	$Y = 0,454 - 0,0019X + 0,000005X^2$	0,97
5	NS	-
6	$Y = 0,391 + 0,0028X - 0,000003X^2$	0,96
7	NS	-
8	$Y = 3,507 + 0,0272X - 0,000003X^2$	0,52
9	$Y = 2,546 + 0,0035X$	0,65
10	NS	-
11	$Y = 1,782 + 0,0016X$	0,68
12	$Y = 0,751 - 0,0022X + 0,000007X^2$	0,92
13	$Y = 1,612 - 0,0013X - 0,000003X^2$	0,92
14	$Y = 6,870 + 0,0109X$	0,96
15	NS	-
----- Total -----		
1	$Y = 1,179 + 0,0138X + 0,00001X^2$	0,99
2	$Y = 0,957 + 0,0013X - 0,000003X^2$	0,98
3	$Y = 0,759 + 0,0071X - 0,000006X^2$	0,93
4	$Y = 1,006 - 0,0021X + 0,000008X^2$	0,96
5	$Y = 1,570 + 0,0026X - 0,000003X^2$	0,96
6	NS	-
7	NS	-
8	$Y = 16,175 + 0,0274X - 0,000003X^2$	0,68
9	$Y = 12,269 - 0,0089X - 0,000002X^2$	0,97
10	$Y = 2,414 + 0,0073X$	0,83
11	$Y = 3,928 + 0,0076X$	0,89
12	$Y = 1,567 - 0,0040X - 0,000001X^2$	0,89
13	NS	-
14	$Y = 13,760 + 0,0183X$	0,98
15	NS	-

ANEXO 13 Teores de fósforo no tecido vegetal da parte aérea e raízes nos quinze cultivos realizados em casa de vegetação.

Cultivo	Espécie	Dose de P adicionada (kg ha ⁻¹)				
		0	180	360	540	720
-----P no tecido vegetal, %-----						
-----Parte aérea-----						
1	milheto	0,22	0,24	0,27	0,20	0,25
2	aveia	0,08	0,08	0,09	0,10	0,11
3	aveia	0,09	0,15	0,21	0,20	0,16
4	aveia	0,10	0,11	0,10	0,16	0,14
5	milho	0,08	0,08	0,08	0,07	0,08
6	soja	0,20	0,13	0,11	0,10	0,12
7	soja	0,27	0,20	0,14	0,17	0,18
8	soja	0,39	0,36	0,21	0,23	0,37
9	soja	0,15	0,12	0,07	0,09	0,12
10	crotalária	0,12	0,10	0,17	0,24	0,38
11	centeio	0,20	0,25	0,25	0,37	0,45
12	centeio	0,10	0,14	0,13	0,14	0,22
13	soja	0,09	0,10	0,09	0,10	0,11
14	soja	0,08	0,08	0,09	0,12	0,12
15	soja	0,14	0,16	0,15	0,16	0,16
-----Raízes-----						
1	milheto	0,06	0,06	0,12	0,12	0,13
2	aveia	0,10	0,10	0,09	0,10	0,11
3	aveia	0,08	0,11	0,12	0,11	0,10
4	aveia	0,07	0,08	0,07	0,12	0,10
5	milho	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
6	soja	0,09	0,08	0,07	0,08	0,08
7	soja	0,13	0,09	0,09	0,11	0,14
8	soja	0,31	0,20	0,23	0,20	0,33
9	soja	0,12	0,10	0,09	0,09	0,12
10	crotalária	0,10	0,10	0,11	0,12	0,13
11	centeio	0,16	0,17	0,17	0,23	0,24
12	centeio	0,09	0,11	0,14	0,13	0,17
13	soja	0,09	0,09	0,08	0,10	0,13
14	soja	0,09	0,10	0,13	0,13	0,18
15	soja	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10

Anexo 14 Equações ajustadas para os teores de fósforo disponível estimados pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA em função da dose de fósforo aplicada previamente aos quinze cultivos de casa de vegetação.

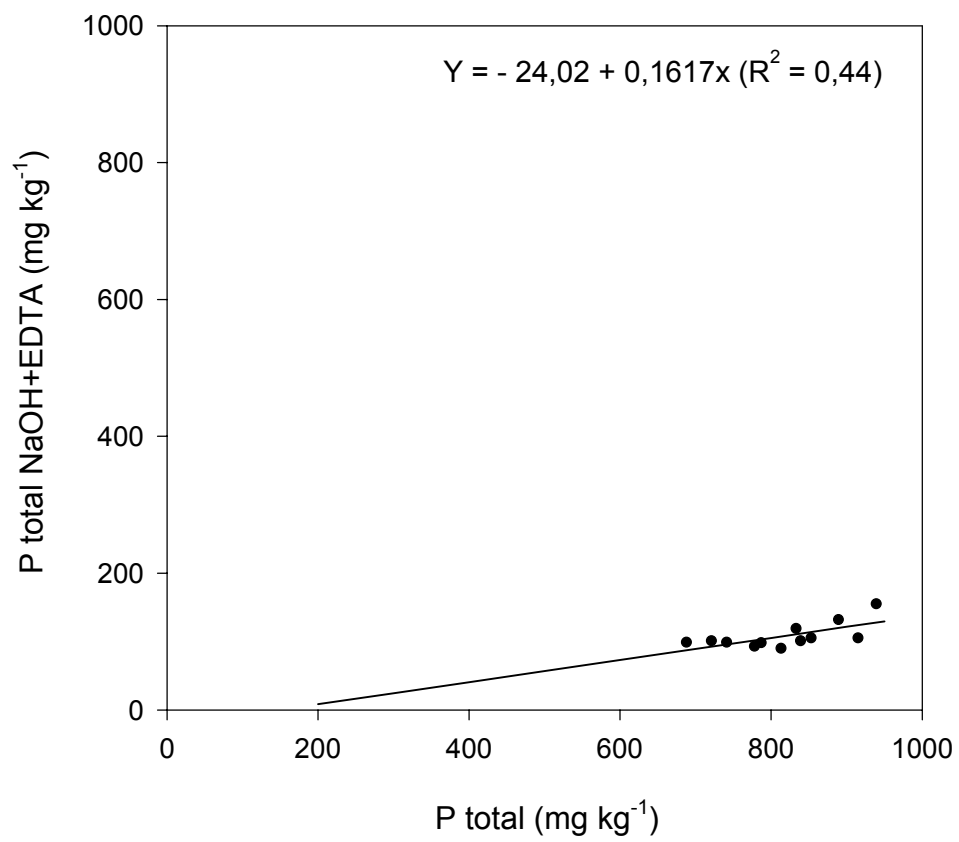
Cultivo	Equação	R ²
----- Mehlich 1 -----		
inicial	$Y = 6,244 + 0,0043X + 0,00003X^2$	0,99
1	$Y = 6,421 + 0,0026X + 0,00003X^2$	0,97
2	$Y = 5,004 + 0,0199X$	0,94
3	$Y = 7,903 - 0,0091X + 0,00004X^2$	0,95
4	$Y = 6,281 - 0,0031X + 0,00003X^2$	0,97
5	$Y = 5,378 + 0,0134X$	0,92
6	$Y = 5,839 - 0,0029X + 0,00003X^2$	0,98
7	$Y = 5,255 - 0,0070X + 0,00003X^2$	0,92
8	$Y = 5,936 - 0,0075X + 0,00003X^2$	0,98
9	$Y = 4,982 - 0,0030X + 0,00002X^2$	0,96
10	$Y = 4,465 - 0,0029X + 0,00002X^2$	0,98
11	$Y = 4,417 - 0,0024X + 0,00002X^2$	0,95
12	$Y = 5,100 - 0,0048X + 0,00002X^2$	0,95
13	$Y = 4,783 - 0,0038X + 0,00002X^2$	0,90
14	$Y = 4,819 - 0,0034X + 0,00002X^2$	0,94
15	$Y = 4,200 + 0,0032X$	0,57
----- Mehlich 3 -----		
inicial	$Y = 5,651 - 0,0021X + 0,00006X^2$	0,98
1	$Y = 6,041 - 0,0073X + 0,00005X^2$	0,96
2	$Y = 7,446 - 0,0244X + 0,00008X^2$	0,98
3	$Y = 4,705 - 0,0042X + 0,00004X^2$	0,93
4	$Y = 5,238 - 0,0149X + 0,00005X^2$	0,99
5	$Y = 4,453 - 0,0054X + 0,00003X^2$	0,97
6	$Y = 5,087 - 0,0041X + 0,00003X^2$	0,94
7	$Y = 4,254 - 0,0021X + 0,00002X^2$	0,96
8	$Y = 4,522 - 0,0044X + 0,00002X^2$	0,99
9	$Y = 3,729 - 0,0092X + 0,00004X^2$	0,98
10	$Y = 2,833 - 0,0040X + 0,00002X^2$	0,97
11	$Y = 2,580 - 0,0036X + 0,00002X^2$	0,98
12	$Y = 2,688 - 0,0013X + 0,00001X^2$	0,96
13	$Y = 2,584 - 0,0006X + 0,000008X^2$	0,97
14	$Y = 2,800 - 0,0037X + 0,00001X^2$	0,99
15	$Y = 2,304 - 0,0034X + 0,00001X^2$	0,98
----- RTA -----		
inicial	$Y = 8,895 + 0,0012X + 0,00004X^2$	0,99
1	$Y = 7,611 + 0,0013X + 0,00004X^2$	0,97
2	$Y = 6,540 - 0,0002X + 0,00004X^2$	0,98
3	$Y = 8,082 - 0,0049X + 0,00004X^2$	0,99
4	$Y = 6,883 - 0,0037X + 0,00004X^2$	0,98
5	$Y = 5,615 - 0,0006X + 0,00003X^2$	0,97
6	$Y = 6,064 - 0,0022X + 0,00003X^2$	0,99
7	$Y = 5,402 - 0,0054X + 0,00003X^2$	0,99
8	$Y = 6,124 + 0,0189X$	0,96
9	$Y = 5,687 + 0,0056X + 0,00002X^2$	0,97
10	$Y = 2,617 + 0,0051X + 0,00002X^2$	0,91
11	$Y = 2,957 + 0,0025X + 0,00002X^2$	0,98
12	$Y = 3,812 + 0,0041X + 0,00002X^2$	0,97
13	$Y = 2,450 + 0,0150X$	0,99
14	$Y = 3,962 + 0,0110X$	0,95
15	$Y = 4,817 + 0,0022X + 0,00001X^2$	0,95

Anexo 15 Equações ajustadas para o aumento do teor de fósforo detectado pelos extratores do fracionamento em função da dose de fósforo aplicada antes dos cultivos sucessivos.

Cultivo	Equação	R ²
----- P _{iRTA} -----		
0	Y = 8,939 + 0,0005X + 0,00004X ²	0,99
3	Y = 5,340 + 0,0040X + 0,00003X ²	0,99
6	Y = 5,797 + 0,0004X + 0,00003X ²	0,99
9	Y = 5,645 + 0,0049X + 0,00002X ²	0,98
12	Y = 3,234 + 0,0151X	0,96
15	Y = 4,378 + 0,0104X	0,94
----- P _{ibic} -----		
0	Y = 4,932 + 0,0010X + 0,00003X ²	0,97
3	Y = 5,151 - 0,0039X + 0,00003X ²	0,98
6	Y = 6,037 - 0,0023X + 0,00002X ²	0,97
9	Y = 5,453 + 0,0027X + 0,00001X ²	0,97
12	Y = 5,506 + 0,0088X	0,98
15	Y = 5,546 - 0,0003X + 0,000009X ²	0,95
----- P _{o_{bic}} -----		
0	NS	
3	NS	
6	NS	
9	NS	
12	NS	
15	Y = 25,372 + 0,0064X	0,87
----- P _{i_{hid}} -----		
0	Y = 55,739 - 0,0008X + 0,00009X ²	0,91
3	Y = 59,271 - 0,0364X + 0,00020X ²	0,98
6	Y = 67,651 - 0,0270X + 0,00010X ²	0,96
9	Y = 106,10 - 0,0038X + 0,00010X ²	0,93
12	Y = 103,86 + 0,0137X + 0,00010X ²	0,94
15	Y = 82,819 + 0,0245X + 0,00006X ²	0,96
----- P _{o_{hid}} -----		
0	Y = 93,414 + 0,0442X	0,91
3	Y = 78,168 + 0,0264X	0,89
6	NS	
9	NS	
12	NS	
15	Y = 45,81 + 0,0274X	0,79
----- P _{i_{HCl}} -----		
0	Y = 7,756 + 0,0052X	0,96
3	Y = 7,929 + 0,0029X + 0,000005X ²	0,95
6	Y = 8,748 + 0,0054X	0,96
9	Y = 12,12 + 0,0043X	0,86
12	Y = 12,20 + 0,0028X	0,70
15	Y = 8,994 + 0,0041X	0,90

Cultivo	Equação	R ²
----- P _{hid05} -----		
0	Y = 73,582 + 0,0267X	0,80
3	Y = 78,758 + 0,0239X	0,79
6	Y = 74,390 + 0,0236X	0,56
9	Y = 116,47 + 0,0251X	0,95
12	Y = 120,47 + 0,0227X	0,93
15	Y = 123,77 + 0,0379X	0,95
----- P _{hid05} -----		
0	NS	
3	NS	
6	NS	
9	NS	
12	Y = 13,086 + 0,0140X	0,71
15	Y = 13,31 + 0,0102X	0,87
----- P _{res} -----		
0	NS	
3	NS	
6	NS	
9	Y = 405,62 + 0,1296X - 0,00020X ²	0,90
12	NS	
15	Y = 343,30 + 0,0826X - 0,00020X ²	0,73
----- P _{geoquímico} -----		
0	Y = 570,28 + 0,1658X	0,94
3	Y = 571,62 + 0,1562X	0,94
6	Y = 560,28 + 0,1507X	0,93
9	Y = 652,78 + 0,1477X	0,91
12	Y = 616,76 + 0,1314X	0,87
15	Y = 578,99 + 0,0460X	0,33
----- P _{biológico} -----		
0	Y = 152,36 + 0,0423X	0,69
3	Y = 130,49 + 0,0272X	0,56
6	Y = 146,41 + 0,0768X - 0,00010X ²	0,89
9	Y = 87,228 + 0,0143X	0,47
12	Y = 88,838 + 0,0223X	0,62
15	Y = 82,70 + 0,0473X	0,89
----- P _{somatório} -----		
0	Y = 734,64 + 0,1859X	0,93
3	Y = 702,10 + 0,1835X	0,94
6	Y = 716,28 + 0,1214X	0,96
9	Y = 740,01 + 0,1620X	0,88
12	Y = 705,59 + 0,1573X	0,85
15	Y = 648,02 + 0,2452X - 0,00020X ²	0,83

Anexo 16 Relação entre o fósforo total do solo e o extraído por NaOH 0,5 mol l⁻¹ + EDTA 0,1 mol l⁻¹ para análise de ³¹P-RNM.



Anexo 17 Ajuste das equações de regressão para a quantidade extraída pelos métodos usados no fracionamento de fósforo do solo após extrações sucessivas, em função da dose de fósforo aplicada.

Fração	método	Número de extrações	Equação de regressão	R ²
P _i RTA	Mehlich I	0	$Y = 8,0275 - 0,000723 X + 0,0000392 X^2$	0,98
		3	$Y = 0,7876 + 0,000204 X + 0,0000043 X^2$	0,97
		13	$Y = 0,5179 + 0,002032 X - 0,0000008 X^2$	0,80
	Mehlich III	0	$Y = 8,0275 - 0,000723 X + 0,0000392 X^2$	0,98
		3	$Y = 4,2223 + 0,000928 X + 0,0000130 X^2$	0,93
		13	$Y = 2,6261 + 0,013442 X - 0,0000159 X^2$	0,78
	RTA	0	$Y = 8,0275 - 0,000723 X + 0,0000392 X^2$	0,98
		3	$Y = 7,4620 + 0,023660 X - 0,0000109 X^2$	0,89
		13	$Y = 8,1860 + 0,018179 X - 0,0000101 X^2$	0,85
P _i bic	Mehlich I	0	$Y = 5,046 + 0,00229 X + 0,0000226 X^2$	0,97
		3	$Y = 7,598 + 0,007723 X + 0,0000122 X^2$	0,95
		13	$Y = 7,502 + 0,006275 X + 0,0000045 X^2$	0,94
	Mehlich III	0	$Y = 5,046 + 0,00229 X + 0,0000226 X^2$	0,97
		3	$Y = 8,786 + 0,003663 X + 0,0000172 X^2$	0,91
		13	$Y = 9,501 + 0,00390 X + 0,0000041 X^2$	0,70
	RTA	0	$Y = 5,046 + 0,00229 X + 0,0000226 X^2$	0,97
		3	$Y = 0,063 - 0,001522 X + 0,0000030 X^2$	0,56
		13	NS	-
P _o bic	Mehlich I	0	NS	-
		3	$Y = 30,791 + 0,03116 X - 0,000038 X^2$	0,66
		13	$Y = 30,640 + 0,01196 X - 0,0000048 X^2$	0,75
	Mehlich III	0	NS	-
		3	NS	-
		13	$Y = 24,299 + 0,004115 X + 0,0000012 X^2$	0,57
	RTA	0	NS	-
		3	$Y = 22,148 + 0,003325 X + 0,000012 X^2$	0,91
		13	$Y = 19,685 + 0,00041 X + 0,000012 X^2$	0,81
P _i hid	Mehlich I	0	$Y = 53,527 - 0,004843 X + 0,000114 X^2$	0,97
		3	$Y = 75,205 + 0,01595 X + 0,0000607 X^2$	0,90
		13	$Y = 65,565 + 0,03350 X + 0,0000048 X^2$	0,94
	Mehlich III	0	$Y = 53,527 - 0,004843 X + 0,000114 X^2$	0,97
		3	$Y = 80,417 + 0,036217 X$	0,84
		13	$Y = 53,956 + 0,09587 X - 0,000095 X^2$	0,92
	RTA	0	$Y = 53,527 - 0,004843 X + 0,000114 X^2$	0,97
		3	$Y = 44,763 + 0,02059 X$	0,85
		13	$Y = 39,593 + 0,01858 X$	0,57
P _o hid	Mehlich I	0	$Y = 90,588 - 0,015592 X + 0,0000466 X^2$	0,73
		3	$Y = 68,906 - 0,121651 X - 0,0000915 X^2$	0,79
		13	NS	-
	Mehlich III	0	$Y = 90,588 - 0,015592 X + 0,0000466 X^2$	0,73
		3	$Y = 61,356 + 0,08239 X - 0,000094 X^2$	0,57
		13	NS	-
	RTA	0	$Y = 90,588 - 0,015592 X + 0,0000466 X^2$	0,73
		3	$Y = 81,811 + 0,0293 X$	0,85
		13	$Y = 80,0435 + 0,07152 X$	0,88

P_{iHCl}	Mehlich I	0	$Y = 8,556 + 0,007534 X$	0,93	
		3	$Y = 9,951 + 0,008132 X$	0,94	
		13	$Y = 9,554 + 0,004636 X$	0,92	
	Mehlich III	0	$Y = 8,556 + 0,007534 X$	0,93	
		3	$Y = 12,404 + 0,00800 X$	0,84	
		13	$Y = 9,557 + 0,007578 X - 0,0000053 X^2$	0,81	
		RTA	0	$Y = 8,556 + 0,007534 X$	0,93
			3	$Y = 9,945 + 0,01813 X + 0,00001117 X^2$	0,94
			13	$Y = 9,604 + 0,01781 X - 0,0000151 X^2$	0,94
P_{hid05}	Mehlich I	0	$Y = 80,317 + 0,00193 X + 0,000052 X^2$	0,86	
		3	$Y = 116,743 - 0,0425 X$	0,73	
		13	$Y = 91,170 + 0,04914 X - 0,000045 X^2$	0,61	
	Mehlich III	0	$Y = 80,317 + 0,00193 X + 0,000052 X^2$	0,86	
		3	$Y = 91,318 + 0,055096 X$	0,79	
		13	$Y = 109,436 + 0,043221 X - 0,000029 X^2$	0,73	
		RTA	0	$Y = 80,317 + 0,00193 X + 0,000052 X^2$	0,86
			3	$Y = 105,817 + 0,07196 X - 0,0000585 X^2$	0,89
			13	$Y = 106,768 - 0,001559 X + 0,000042 X^2$	0,72
P_{hid05}	Mehlich I	0	$Y = 36,147 + 0,07759 X - 0,000127 X^2$	0,81	
		3	$Y = 20,317 + 0,083298 X$	0,74	
		13	NS	-	
	Mehlich III	0	$Y = 36,147 + 0,07759 X - 0,000127 X^2$	0,81	
		3	NS	-	
		13	$Y = 11,478 + 0,02756 X - 0,0000491 X^2$	0,58	
		RTA	0	$Y = 36,147 + 0,07759 X - 0,000127 X^2$	0,81
			3	NS	-
			13	$Y = 29,803 + 0,02616 X - 0,0000489 X^2$	0,34
P_{res}	Mehlich I	0	$Y = 437,58 + 0,0258 X$	0,65	
		3	$Y = 357,08 + 0,2469 X - 0,0002 X^2$	0,95	
		13	$Y = 337,59 + 0,2640 X - 0,0002 X^2$	0,95	
	Mehlich III	0	$Y = 437,58 + 0,0258 X$	0,65	
		3	NS	-	
		13	$Y = 409,28 + 0,0464 X$	0,69	
		RTA	0	$Y = 437,58 + 0,0258 X$	0,65
			3	NS	-
			13	NS	-
P_{geoquímico}	Mehlich I	0	$Y = 592,374 + 0,03615 X + 0,000217 X^2$	0,96	
		3	$Y = 569,415 + 0,190865 X$	0,96	
		13	$Y = 511,508 + 0,366022 X - 0,000248 X^2$	0,90	
	Mehlich III	0	$Y = 592,374 + 0,03615 X + 0,000217 X^2$	0,96	
		3	$Y = 645,532 + 0,09431 X$	0,77	
		13	$Y = 590,772 + 0,25347 X - 0,000198 X^2$	0,66	
		RTA	0	$Y = 592,374 + 0,03615 X + 0,000217 X^2$	0,96
			3	$Y = 586,261 + 0,199675 X$	0,49
			13	NS	-
P_{biológico}	Mehlich I	0	$Y = 140,999 + 0,06115 X - 0,000079 X^2$	0,31	
		3	$Y = 120,001 + 0,23611 X - 0,000174 X^2$	0,84	
		13	$Y = 144,957 + 0,02722 X$	0,29	
	Mehlich III	0	$Y = 140,999 + 0,06115 X - 0,000079 X^2$	0,31	
		3	$Y = 128,448 + 0,07515 X + 0,000121 X^2$	0,31	
		13	$Y = 114,973 + 0,0344 X$	0,45	
		RTA	0	$Y = 140,999 + 0,06115 X - 0,000079 X^2$	0,31
			3	$Y = 124,988 + 0,034548 X + 0,0000488 X^2$	0,93
			13	$Y = 129,533 + 0,09811 X$	0,86
P_{somatório}	Mehlich I	0	$Y = 733,374 + 0,09729 X + 0,000138 X^2$	0,94	
		3	$Y = 689,416 + 0,42699 X - 0,000218 X^2$	0,96	
		13	$Y = 656,466 + 0,39322 X - 0,000226 X^2$	0,87	
	Mehlich III	0	$Y = 733,374 + 0,09729 X + 0,000138 X^2$	0,94	
		3	$Y = 773,974 + 0,169436 X$	0,58	
		13	$Y = 705,744 + 0,287913 X$	0,75	
		RTA	0	$Y = 733,374 + 0,09729 X + 0,000138 X^2$	0,94
			3	$Y = 708,247 + 0,234231 X$	0,72
			13	$Y = 693,695 + 0,172107 X$	0,52

9 – APÊNDICES

APÊNDICE A - FRACIONAMENTO DO FÓSFORO DO SOLO
(Hedley et al., 1982 com modificações de Condron et al., 1985)

SOLUÇÕES:

NaHCO_3 0,5 mol l^{-1} : Pesar 42,00 g de NaHCO_3 para Becker de 1000 ml e adicionar 900 ml de H_2O dest. 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 H_2O dest. 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 H_2O dest. 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 H_2O dest. 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 H_2O dest. Transferir para balão de 1000 ml e completar o volume.

PROCEDIMENTO:

- a) pesar 0,5 gramas de solo para tubo de centrífuga com tampa rosca;
- b) adicionar 10 ml de água destilada;
- c) **adicionar 1 lamina de 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 em recipiente 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 6000 rpm por 15 min e descartar o sobrenadante;
- l) determinar P_i no extrato de HCl 0,5 mol l^{-1} (Apêndice C);

- m) adicionar 10 ml de NaHCO₃ 0,5 mol l⁻¹;**
- n) agitar manualmente para soltar o solo do fundo do tubo;
- o) agitar por 16 horas no "end-over-end";
- p) centrifugar à 6000 rpm por 15 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;
- s) centrifugar à 6000 rpm por 5 min e adicionar o sobrenadante ao extrato;

- t) adicionar 10 ml de NaOH 0,1 mol l⁻¹;**
- u) agitar manualmente para soltar o solo do fundo do tubo;
- v) agitar por 16 horas no "end-over-end";
- w) centrifugar à 6000 rpm por 15 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;
- z) centrifugar à 6000 rpm por 5 min e adicionar o sobrenadante ao extrato anterior;

- aa) adicionar 10 ml de HCl 1,0 mol l⁻¹;**
- bb) agitar manualmente para soltar o solo do fundo do tubo;
- cc) agitar por 16 horas no "end-over-end";
- dd) centrifugar à 6000 rpm por 15 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;
- gg) centrifugar à 6000 rpm por 5 min e adicionar o sobrenadante ao extrato anterior;

- hh) adicionar 10 ml de NaOH 0,5 mol l⁻¹;**
- ii) agitar manualmente para soltar o solo do fundo do tubo;
- jj) agitar por 16 horas no "end-over-end";
- kk) centrifugar à 6000 rpm por 15 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;
- nn) centrifugar à 6000 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.**

APENDICE B: SATURAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE RESINAS TROCADORAS DE ÂNIONS (adaptado de Miola, 1995)

1) PREPARO DA RTA

a) Lavagem com HCl 0,5 mol l⁻¹;

- contato com 500 ml de HCl mol l⁻¹ por **10** min , jogar fora o líquido;
- contato com 500 ml de HCl mol l⁻¹ por **30** min (agitar de 10 em 10 min), jogar fora o líquido;
- contato com 500 ml de HCl mol l⁻¹ por **30** min (agitar de 10 em 10 min), jogar fora o líquido;

b) Lavagem com água destilada

- lavar com bastante H₂O dest. e descartar o líquido;
- contato com 500 ml de H₂O dest. por **30** min (agitar de 10 em 10 min), jogar fora o líquido;
- contato com 500 ml de H₂O dest. por **30** min (agitar de 10 em 10 min), jogar fora o líquido;
- contato com 500 ml de H₂O dest. por **30** min (agitar de 10 em 10 min), jogar fora o líquido;

c) Saturação com NaHCO₃ 0,5 mol l⁻¹

- contato com 500 ml de NaHCO₃ 0,5 mol l⁻¹ por **10** min , jogar fora o líquido;
- contato com 500 ml de NaHCO₃ 0,5 mol l⁻¹ por **30** min (agitar de 10 em 10 min), jogar fora o líquido;
- contato com 500 ml de NaHCO₃ 0,5 mol l⁻¹ por **120** min (agitar de 10 em 10 min), jogar fora o líquido;

d) Lavagem do excesso de NaHCO₃ 0,5 mol l⁻¹ com água destilada

- lavar com bastante H₂O dest. e descartar o líquido;
- contato com 500 ml de H₂O dest. por **30** min (agitar de 10 em 10 min), jogar fora o líquido;
- contato com 500 ml de H₂O dest. por **30** min (agitar de 10 em 10 min), jogar fora o líquido;
- contato com 500 ml de H₂O dest. por **30** min (agitar de 10 em 10 min), 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

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.
b) o NaHCO₃ deve ser preparado na hora do uso e o pH deve ser regulado à 8,5 com uso de NaOH ou HCl.

APENDICE C: DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM EXTRATOS ÁCIDOS DO SOLO
(Murphy & Riley, 1977)

SOLUÇÕES:

Solução A: dissolver **15,35** g 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 destilada em Becker de 200 ml. Colocar 300 ml de H_2O destilada em becker de 1000 ml 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 destilada.

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

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

p-nitrofenol 0,25%: pesar 0,25 g de p-nitrofenol e dissolver em 100 ml de H_2O destilada em balão volumétrico. Armazenar em geladeira em frasco escuro.

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE:

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

APENDICE D: DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO INORGÂNICO EM EXTRATOS ALCALINOS DO SOLO (Dick & Tabatabai, 1977)

SOLUÇÕES:

Solução A: dissolver **8,80** g de $C_6H_8O_6$ (ácido ascórbico) e **41,00** g de ácido tricloroacético com 400 ml de H_2O destilada em Becker de 500 ml. Transferir para balão volumétrico de 500 ml e ajustar o volume com H_2O destilada. Esta solução deve ser preparada no momento do uso.

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

Solução C: dissolver **29,40** g 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.

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE:

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

APENDICE 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 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**.

APENDICE 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 conc.;
- 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 conc.;
- 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 **apendice C**.

APENDICE G: FÓSFORO ORGÂNICO TOTAL
(Olsen & Sommers, 1982)

SOLUÇÕES:

Solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$: Adicionar, vagarosamente, 27,75 ml de H_2SO_4 concentrado em um Becker de 1000 ml contendo 700 ml de água destilada. Após frio, transferir para balão volumétrico de 1000 ml e completar o volume.

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE:

- a) pesar 1 g de solo em duplicata: Conjunto A para cadinho de porcelana e o Conjunto B para snap-cap de 100 ml;
- b) levar o Conjunto A para mufla e ignificar a 550°C por 2 horas (elevar a temperatura gradualmente);
- c) transferir o solo ignificado para snap-cap de 100 ml e adicionar 50 ml de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$;
- d) adicionar 50 ml de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ ao Conjunto B;
- e) agitar os conjuntos A e B por 2 horas em agitador horizontal;
- f) centrifugar o sobrenadante a 6000 rpm por 10 minutos;

- g) Determinar fósforo conforme **apendice C**.

Obs: Fósforo orgânico total = P ignificado – P não ignificado

APENDICE H: FÓSFORO TOTAL
(modificado de Olsen & Sommers, 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 0,05 g de solo para tubo de digestão;
- b) adicionar 1 ml de $MgCl_2$ saturado;
- c) adicionar 7,5 ml de H_2SO_4 conc.;
- d) aquecer por 1,5 horas no bloco digestor à 200 °C;
- e) deixar esfriar e adicionar 3 ml de H_2O_2 conc.;
- f) aquecer por 1 hora no bloco digestor à 100 °C;
- g) deixar esfriar e transferir para balão de 100 ml e completar o volume;
- h) Determinar fósforo conforme **apêndice C**.

APENDICE I: FÓSFORO DISPONÍVEL POR MEHLICH 1
(Mehlich, 1953)

SOLUÇÕES:

Solução extratora: Adicionar 8,10 ml de HCl conc. e 1,40 ml de H₂SO₄ conc. em Becker de 1000 ml contendo 800 ml de H₂O dest. Transferir para balão volumétrico de 2000 ml e completar o volume.

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE:

- a) Pesar 1 g de solo para tubo de centrífuga com tampa rosca;
- b) adicionar 10 ml de solução extratora;
- c) agitar por 5 minutos em agitador horizontal;
- d) deixar em repouso por 16 horas;
- e) entrar a 2500 rpm por 4 minutos;
- i) Determinar fósforo conforme **apêndice C**.

APENDICE J: FÓSFORO DISPONÍVEL POR MEHLICH 3
(Mehlich, 1984)

SOLUÇÕES:

Solução extratora (CH_3COOH 0,2 mol l⁻¹; NH_4NO_3 0,25 mol l⁻¹; NH_4F 0,015 mol l⁻¹; HNO_3 0,013 mol l⁻¹; EDTA 0,001 mol l⁻¹): Em um Becker de 2000 ml, adicionar 1000 ml de H₂O destilada, 24,1 ml de CH_3COOH , 40,02 g de NH_4NO_3 , 1,11 g de NH_4F , 2,37 ml de HNO_3 e 0,58 g de EDTA. Passar para um balão de 2000 ml e completar o volume.

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE:

- a) Pesar 1 g de solo para tubo de centrífuga com tampa rosca;
- b) adicionar 10 ml de solução extratora;
- c) agitar por 5 minutos em agitador horizontal;
- d) deixar em repouso por 16 horas;
- e) centrifugar à 2500 rpm por 4 minutos;
- f) Determinar fósforo conforme **apêndice C**.

APENDICE K: FÓSFORO POR NaOH 0,1 mol l⁻¹
(adaptado de Hedley et al., 1982)

SOLUÇÕES:

NaOH 0,1 mol l⁻¹: Pesar 4,00 g de NaOH para Becker de 1000 ml e adicionar 900 ml de H₂O dest. Transferir para balão de 1000 ml e completar o volume.

NaCl 0,5 mol l⁻¹: Pesar 29,25 g de NaCl para Becker de 1000 ml e adicionar 900 ml de H₂O dest. Transferir para balão de 1000 ml e completar o volume.

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE:

- a) Pesar 0,5 g de solo para tubo de centrifuga com tampa rosca;
- b) adicionar 10 ml de NaOH 0,1 mol l⁻¹;
- c) agitar manualmente para soltar o solo do fundo do tubo;
- d) agitar por 16 horas no "end-over-end";
- e) centrifugar à 6000 rpm por 15 min;
- f) reservar o sobrenadante para análise;
- g) adicionar 10 ml de NaCl 0,5 mol l⁻¹ com cuidado para não mexer o solo;
- h) centrifugar à 6000 rpm por 5 min e adicionar o sobrenadante ao extrato anterior;
- i) Determinar fósforo inorgânico segundo o Apêndice D.

APENDICE L: FÓSFORO NA BIOMASSA MICROBIANA
(Hedley & Stewart, 1982; Brookes et al., 1982; Morel et al., 1996)

SOLUÇÕES:

NaHCO₃ 0,5 mol l⁻¹: Pesar 42,00 g de NaHCO₃ para Becker de 1000 ml e adicionar 900 ml de H₂O dest. 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.

NaHCO₃ 0,5 mol l⁻¹ + 50 mg l⁻¹ de P: Pesar 42,00 g de NaHCO₃ para Becker de 1000 ml e adicionar 900 ml de H₂O dest. Adicionar 50 ml de uma solução estoque de 1000 mg l⁻¹ de P. 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.

HCl 0,5 mol l⁻¹: Adicionar 42 ml de HCl conc. em Becker de 1000 ml contendo 700 ml de H₂O dest. Transferir para balão de 1000 ml e completar o volume.

CHCl₃ concentrado.

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE:

- a) Incubar o solo com umidade equivalente a 80% da CC por 30 dias à temperatura ambiente
- b) pesar 0,5 gramas de solo úmido, em triplicata (conjuntos a, b, c), para tubo de centrífuga com tampa rosca;
- c) adicionar 10 ml de água destilada;
- d) adicionar 1 lamina de RTA preparada segundo apêndice B;
- e) agitar por 16 horas no "end-over-end" (rotação de 33 rpm);
- f) retirar a RTA do tubo com auxílio de uma pinça (pode-se medir o Pi analogamente ao apêndice A.;
- j) centrifugar o tubo a 6000 rpm por 15 minutos e descartar o sobrenadante;
- k) no conjunto A, adicionar 0,5 ml de CHCl₃ conc. e nos conjuntos B e C 0,5 ml de H₂O dest.;
- l) deixar o solo em repouso por 24 horas;
- m) Nos conjuntos A e B adicionar 10 ml de NaHCO₃ 0,5 mol l⁻¹ e no conjunto C 10 ml de NaHCO₃ 0,5 mol l⁻¹ + 50 mg l⁻¹ de P;
- n) agitar por 16 horas no "end-over-end"
- o) centrifugar à 6000 rpm por 15 min e reservar o sobrenadante para análise;
- p) determinar o Pi segundo o Apêndice D.

$$P_{mic} = 50 \cdot (P_a - P_b) / 0,40 \cdot (P_c - P_b)$$

APENDICE M: FÓSFORO ISOTOPICAMENTE TROCÁVEL
(Fardeau & Jappe, 1976)

SOLUÇÕES:

Solução de $H_2^{32}PO_4$ (5 – 10 KBg): Adicionar uma alíquota de $H_2^{32}PO_4$ carrier-free (volume dependente da atividade inicial) em um frasco plástico e diluir com água destilada e deionizada até atingir uma atividade de 10 kBq ml^{-1} .

HCl $0,5\text{ mol l}^{-1}$: Adicionar 42 ml de HCl conc. em Becker de 1000 ml contendo 700 ml de H_2O dest. Transferir para balão de 1000 ml e completar o volume.

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE:

- a) Pesar, em duplicata (conjuntos A e B), 5 gramas de solo moído e peneirado em tamiz de 0,5 mm para frascos plásticos de tampa rosca de 250 ml;
- b) adicionar 50 ml de água destilada e deionizada;
- c) agitar em agitador de pulsos (60 pulsos por minuto) por 24 horas;
- d) transferir os frascos para agitador magnético;
- e) após 1 hora de agitação adicionar no conjunto A 1 ml de solução de $H_2^{32}PO_4$ com atividade entre 5 e 10 KBg;
- f) após 1, 3, 10, 30 e 100 minutos retirar 1 ml da solução e filtrar à vácuo imediatamente (filtro milipore $0,22\ \mu\text{m}$) para recipientes de cintilação;
- g) adicionar 9 ml de água destilada e deionizada e tampar o recipiente;
- h) determinar a atividade do $^{32}PO_4$ na solução por medida da radiação Cerenkov em um cintilador líquido;
- i) no conjunto B, após 1 hora de agitação no agitador magnético, filtrar à vácuo toda amostra com milipore de $0,22\ \mu\text{m}$ de diâmetro de poro;
- j) transferir 40 ml do filtrado do conjunto B para tubo de centrifuga com tampa rosca e adicionar $7,5\text{ cm}^2$ de RTA saturada com HCl $0,5\text{ mol l}^{-1}$;
- k) agitar por 1 hora em agitador de pulsos (60 pulsos por minuto);
- l) transferir a resina para tubo de centrifuga de tampa rosca contendo 10 ml de HCl $0,5\text{ mol l}^{-1}$ e agitar por 1 hora em agitador de pulsos;
- m) retirar a resina e determinar o fósforo no extrato segundo Apêndice C.

$E_{1\text{min}} = 10 \cdot Pb / (R1/R0) \cdot 1^{-n}$, onde:

$E_{1\text{min}}$ = P isotopicamente trocável em 1 minuto;

Pb = quantidade de ^{31}P na solução (determinada no conjunto B);

$R1/R0$ = relação entre a atividade de $^{32}PO_4$ adicionada e a remanescente após 1 minuto de adição ao solo (determinada no conjunto A);

n = coeficiente angular da equação $\log t$ vs $\log Rt$ (determinada no conjunto A).

APENDICE N: ATIVIDADE DE FOSFATASES ÁCIDAS
(Tabatabai & Bremner, 1969)

SOLUÇÕES:

MUB pH 6,5: Em um Becker de 1000 ml, adicionar 12,1 g de TRIS, 11,6 g de ácido maleico, 14 g de ácido cítrico e 6,3 g de ácido bórico. Adicionar 500 ml de NaOH 1 mol l⁻¹ e ajustar o pH para 6,5 com HCl. Transferir para balão volumétrico de 1000 ml e ajustar o volume com água destilada.

p-nitrofenyl fosfato: Adicionar 1,927 g de *p*-nitrofenyl fosfato disódico tetrahidratado em um balão volumétrico de 50 ml e completar o volume com MUB (preparar no momento do uso).

CaCl₂ 0,5 mol l⁻¹: Pesar 55,5 g de cloreto de cálcio, transferir para balão de 1000 ml e completar o volume com água destilada.

NaOH 0,5 mol l⁻¹: Pesar 20,00 g de NaOH, transferir para balão de 1000 ml e completar o volume com água destilada.

Tolueno.

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE:

- a) Incubar o solo com umidade equivalente a 80% da CC por 30 dias à temperatura ambiente
- b) pesar 1 g de solo úmido para erlenmeyers de 50 ml com rolha de silicone;
- c) em capela de exaustão, adicionar 1 ml da solução de *p*-nitrofenyl fosfato + 4 ml de MUB + 0,25 ml de tolueno e tampar o erlenmeyer;
- c) incubar por 1 hora a 37 °C no escuro;
- d) adicionar 1 ml de CaCl₂ 0,5 mol l⁻¹ + 4 ml de NaOH 0,5 mol l⁻¹ e agitar manualmente;
- e) filtrar com Whattman 2v;
- f) ler a absorbância no fotocolorímetro em 400 nm.

Para regulagem do aparelho, construir uma curva utilizando *p*-nitrofenol (para síntese), e submetê-la aos passos "c" a "f", exceto a adição de *p*-nitrofenyl fosfato.

$$p\text{-nitrofenol } (\mu\text{g g}^{-1} \text{ solo seco h}^{-1}) = C \cdot V / Ss \cdot Su \cdot t$$

onde, C = concentração de *p*-nitrofenol (μg ml⁻¹ filtrado);
V = volume da suspensão (em ml);
Ss = quantidade de solo seco incubada;
Su = quantidade de solo úmido utilizada (1 g);
t = tempo de incubação (1 hora).

APENDICE O: ANÁLISE DE RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA DE ^{31}P
(Rheinheimer, 2002)

SOLUÇÕES:

NaOH $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ + EDTA $0,1 \text{ mol l}^{-1}$: Pesar 37,22 g de Na-EDTA e 20,00 g de NaOH e diluir a 1000 ml em balão volumétrico.

Água deuterada (D_2O).

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE:

- a) Pesar 1 g de solo, com nove repetições, e colocar em tubos de centrífuga com tampa rosca;
- b) Realizar a extração do fósforo inorgânico com RTA segundo Apêndice A (passos "a" a "l");
- c) adicionar 10 ml de NaOH $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ + EDTA $0,1 \text{ mol l}^{-1}$;
- d) agitar por 16 horas no "end-over-end" (rotação de 33 rpm);
- e) centrifugar o tubo a 6000 rpm por 15 minutos e recolher o sobrenadante das nove repetições em um snap-cap de 100 ml;
- f) agitar por 6 horas no end-over-end adicionar ao snap-cap 5 cm^3 de resina Chelex-100 saturada com cloro;
- g) agitar por 6 horas no "end-over-end" (rotação de 33 rpm);
- h) filtrar em Whatman 42, recuperar a resina, transferir o filtrado para becker de 100 ml e congelá-lo;
- i) liofilizar o extrato congelado até secagem completa (16 – 24 horas);
- j) recuperar o extrato liofilizado para tubo de centrífuga com tampa rosca e adicionar 3 ml de NaOH $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ + EDTA $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ e 0,5 ml de D_2O ;
- k) deixar em repouso por 2 horas;
- l) agitar por 5 min em vortex, centrifugar e recolher o sobrenadante para tubos de RNM;
- m) realizar a leitura no espectrômetro de RNM.

APENDICE P: ESPINHAÇO DE OVELHA MODIFICADO

(Kaminski, 2000 – comunicação pessoal)

REAGENTES:

- 1 espinhaço de cordeiro mamão picado em pedaços de até 5 cm;
- 4 dentes de alho picados;
- 2 cebolas grandes picadas;
- 3 tomates, obrigatoriamente gaúchos (isto dará o *it* do gauchismo), picados;
- 6 tarugos de mandioca em pedaços de 5 cm que amoleçam facilmente (por cozimento);
- 1 pimentão verde picado;
- 5 colheres de óleo de soja;
- Sal e pimenta preta a gosto;

- 2 colheres de sopa de soyo*;
- 3 colheres de massa de tomate*.

*Acessórios somente para os fanáticos por natureza.

SOLUÇÕES EXTRATORAS:

- 1 copo de vinho tinto de alta pureza (equivalente a um Merck);
- 2 copos de suco de laranja recém espremidas;

PROCEDIMENTO ANALÍTICO:

- a) Refogar o espinhaço no óleo de soja, regando com soyo, até dourar os seis lados;
- b) Retirar o espinhaço da panela e reservar;
- c) Refogar, no mesmo molho, o pimentão e o alho juntos;
- d) Após, adicionar a cebola e continuar o processo até que esta fique translúcida;
- e) Adicionar o tomate descascado e picado;
- f) Adicionar uma colher de sopa de sal;
- g) Adicionar a massa de tomate e deixar ferver até formar molho consistente;
- h) Adicionar o espinhaço reservado e o vinho;
- i) Cozinhe até levantar fervura;
- j) Adicionar os tarugos de mandioca e o suco de laranja;
- k) Esparja a pimenta preta e aproveite para corrigir o sal;
- l) Deixe ferver até amolecer a mandioca.

OBS. 1) Preparar uma curva quantitativa (de 0 a 1 garrafa) de vinho de alta pureza para calibrar o aparelho (digestivo).

2) Cuide para não queimar, caso seja necessário, adicione água em pequenas porções.

3) A ingestão deve ser feita com arroz branco e salada de rúcula ou alface.

VITA

Luciano Colpo Gatiboni, filho de Higino Gatiboni e Marlena Colpo Gatiboni, nasceu em 23 de junho de 1975 em Santiago, Rio Grande do Sul.

Cursou o primeiro grau de 1981 a 1988 em Manoel Viana – RS, sendo da 1ª a 4ª séries na Escola Estadual Salgado Filho e da 5ª a 8ª séries na Escola Estadual Rui Ramos.

Em 1989 ingressou na Escola Agrotécnica Federal de Alegrete, em Alegrete – RS, para realização do segundo grau, obtendo o título de Técnico em Agropecuária em 1991.

Em 1992 ingressou no Curso de Agronomia da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), trabalhou como bolsista de iniciação científica no Departamento de Solos a partir de 1994, e recebeu o título de Engenheiro Agrônomo em 1996.

Realizou o curso de Mestrado em Agronomia – área de concentração Biodinâmica do Solo no Curso de Pós-graduação em Agronomia da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) de março de 1997 a fevereiro de 1999, sob a orientação do professor João Kaminski, cuja dissertação de mestrado versou sobre adubação fosfatada e calagem no melhoramento de pastagens naturais.

Em março de 1999 iniciou seus estudos de Doutorado em Agronomia – Área de concentração Biodinâmica do Solo no Programa de Pós-graduação em Agronomia da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), sob orientação do professor João Kaminski e co-orientação dos professores Danilo dos Santos Rheinheimer (UFSM) e Ibanor Anghinoni (UFRGS). Realizou parte de seu trabalho de Doutorado junto ao Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco em Recife, Pernambuco, de fevereiro a maio de 2001, sob orientação do Professor Ignacio Hérnan Salcedo.

Luciano Colpo Gatiboni é casado com Marisa Kelling Filipetto.