

SARAH VIEIRA NOVAIS

**DESGASTE DOS EXTRATORES MEHLICH-1 E FOSFATO
MONOCÁLCICO E FATORES QUE CONTROLAM A
SOLUBILIZAÇÃO DO FOSFATO DE BAYÓVAR**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de Magister Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2014

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

N935d
2014 Novais, Sarah Vieira, 1989-
Desgaste dos extratores Mehlich-1 e Fosfato Monocálcico e
fatores que controlam a solubilização do fosfato de Bayóvar /
Sarah Vieira Novais. – Viçosa, MG, 2014.
ix, 37f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Edson Marcio Mattiello.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Química do solo. 2. Solos - Teor de fosforo. 3. Fosfato de
Bayóvar. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Solos. Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22 ed. 631.41

SARAH VIEIRA NOVAIS

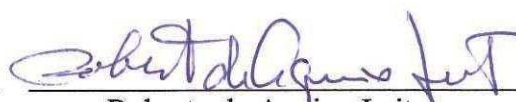
**DESGASTE DOS EXTRATORES MEHLICH-1 E FOSFATO
MONOCÁLCICO E FATORES QUE CONTROLAM A
SOLUBILIZAÇÃO DO FOSFATO DE BAYÓVAR**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Solos e
Nutrição de Plantas, para obtenção do título de
Magister Scientiae.

APROVADA: 07 de julho de 2014.



Igor Rodrigues de Assis



Roberto de Aquino Leite



Leonardus Vergutz
(Coorientador)



Edson Marcio Mattiello
(Orientador)

Ao meu pai Roberto Novais, pelo apoio, incentivo e presença em todas as minhas etapas acadêmicas e pessoais.

À minha mãe Magda Novais, pelas orações e cuidados constantes.

À minha filha Isabel, por ser a força de cada dia.

Aos meus irmãos Manuela e Fernando, que além de padrinhos foram conselheiros.

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos, por possibilitarem a realização deste curso.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro.

Ao professor Edson Marcio Mattiello pela orientação. Aos professores Leonarus Vergutz e Roberto Novais pela coorientação, Leônidas Melo, Victor Hugo Alvarez, Igor Rodrigues e Roberto Aquino, pelas contribuições.

Aos funcionários do Departamento de Solos, especialmente Irio Fernando, Lula, Denise Machado, Denise Cardoso, Cintia Fontes e Luciana Freitas pela ajuda.

À Laís Rodrigues pelas contribuições na execução dos experimentos.

Aos colegas da pós-graduação e amigos, Letícia D'Agosto e Damiana Almeida, especialmente pela amizade e pelos bons momentos.

Aos professores do Departamento de Solos, especialmente João Ker, Raphael Fernandes, Genelício Cruzoé, Maurício Fontes, Reinaldo Cantarutti e Emanuelle Soares, pela participação na minha formação.

Ao pessoal do Grupo de Estudos de Fertilizantes (GeFert), pela iniciativa e amizade.

Ao pessoal dos laboratórios de Fertilidade do Solo, Rotina, Isótopos Estáveis, Física do Solo, pela colaboração na avaliação dos experimentos.

A todos os professores presentes na minha formação, pela dedicação.

BIOGRAFIA

Sarah Vieira Novais, nascida em Belo Horizonte – MG em 24 de outubro de 1989, filha de Roberto Ferreira de Novais e Magda Vieira Novais, concluiu o ensino médio em dezembro de 2006 pelo colégio Equipe de Viçosa e em março de 2007 matriculou-se em agronomia na Universidade Federal de Viçosa concluindo o curso em outubro de 2012. Em Novembro de 2012 ingressou no mestrado em Solos e Nutrição de Plantas, também na Universidade Federal de Viçosa o qual concluiu em julho de 2014 sob orientação do Professor Edson Marcio Mattiello.

Sumário

RESUMO	vi
ABSTRACT.....	viii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
REFERÊNCIAS.....	2
CAPÍTULO I	4
DESGASTE DOS EXTRATORES MEHLICH-1 E FOSFATO MONOCÁLCICO EM ÁCIDO ACÉTICO COMO VARIÁVEL DO PODER TAMPÃO DE FOSFATO DE SOLOS E SUA RELAÇÃO COM OS NÍVEIS CRÍTICOS DE FÓSFORO E DE ENXOFRE DISPONÍVEIS	4
RESUMO	4
INTRODUÇÃO	5
MATERIAL E MÉTODOS	9
RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
Desgaste da acidez dos extratores.....	12
Desgaste de ânions dos extratores	14
CONCLUSÕES	18
REFERÊNCIAS.....	19
CAPÍTULO II	23
SOLUBILIZAÇÃO DE FOSFATO NATURAL DE BAYÓVAR SOB EFEITO DOS DRENOS DE CÁLCIO E FÓSFORO E NÍVEIS DE ACIDEZ.....	23
RESUMO	23
INTRODUÇÃO	24
MATERIAL E MÉTODOS	26
RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
CONCLUSÕES	30
REFERÊNCIAS.....	32
CONCLUSÕES GERAIS.....	35
APÊNDICE	36

RESUMO

NOVAIS, Sarah Vieira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho, 2014. **Desgaste dos extratores Mehlich-1 e Fosfato Monocálcico e fatores que controlam a solubilização do fosfato de Bayóvar.** Orientador: Edson Marcio Mattiello. Coorientadores: Leonardus Vergutz e Roberto Ferreira Novais.

A baixa disponibilidade de fósforo (P) em solos tropicais o torna um dos nutrientes para as plantas mais pesquisados no mundo. A adubação com P é prática essencial para a obtenção de produtividades economicamente satisfatórias e a avaliação de sua disponibilidade ao longo dos anos tem sido imprescindível para o manejo desse nutriente nos sistemas agrícolas. Assim, para este trabalho, foram conduzidos dois experimentos, um (experimento I) com o objetivo de avaliar o desgaste do extrator Mehlich-1 (M-1), utilizado em análises de rotina do P disponível de solos, e a consequente alteração dos níveis críticos deste nutriente atualmente utilizado. Comparativamente, foi conduzido um estudo semelhante com o enxofre (S) disponível, com o mesmo objetivo, utilizando as mesmas amostras de solos. Vinte amostras de solos foram escolhidas de modo a cobrir a faixa de amplitude do P remanescente (P-rem), de 0 a 60 mg L⁻¹ de P, como uma medida do Poder Tampão de Fosfato (PTF) do solo. Nas determinações de rotina de P e de S, foram utilizados os extratores M-1 e fosfato monocálcico em ácido acético (FMCa), respectivamente, segundo protocolos adotados no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa. A variação do pH dos dois extratores, de SO₄²⁻ do M-1 e de H₂PO₄⁻ do FMCa, foram determinados no extrato solo-extrator após um período de repouso de 16 h. O desgaste da acidez (aumento dos valores de pH) ocorreu com o aumento do PTF (diminuição do P-rem), embora pouco expressiva, mas significativa. Por outro lado, houve o desgaste do SO₄²⁻ do M-1 com o aumento do PTF, segundo um modelo linear-plateau. Este fato indica a necessidade de adoção de um modelo igualmente descontínuo para a interpretação do P-disponível de solos com diferentes valores de P-rem ou de PTF. Por outro, lado o desgaste do extrator de S foi contínuo, linear, com a diminuição do P-rem ou aumento do PTF, o que mostra ser correta a relação entre S disponível e PTF, atualmente adotada. Para o experimento II, amostras do fosfato natural reativo de bayóvar (FN), em uma suspensão aquosa, foram colocadas em um compartimento de diálise (Slide-A-Lyzer G2 Dialysis Cassette) e este em um becker de 200 mL com 150 mL de uma suspensão aquosa com os drenos de P e, ou, de Ca: resina aniônica (RA), resina catiônica (RC), resina mista (RM), goethita (Goe), Goe+RA, Goe+RC e um tratamento controle (FN natural

apenas), com todos estes tratamentos com os valores de pH ajustados em 4,5 ou 6,0, em cinco repetições. Esses tratamentos foram agitados por 12 h diárias, durante 18 dias, em agitador horizontal a 130 opm e não mais até completar 30 dias de equilíbrio, devido a deterioração mecânica (rompimento) das membranas. Foram determinados P-solução, P-lábil, P-residual, e P-total (este como somatória das frações anteriores) de cada tratamento. A Goe, como dreno-P, causou a maior solubilização do FN, em comparação aos demais drenos, a pH 4,5, e aos demais drenos que não continham RA ou RC adicionalmente. De modo semelhante, a RA (dreno-P) causou solubilização semelhante à da RC (dreno Ca), indicando ser o dreno-P tão efetivo na solubilização do FN quanto o dreno- Ca. As presenças das RA e RC inibiram fortemente a ação da Goe, a pH 4,5, como agente solubilizador do FN. A maior solubilização causada, de modo geral, pela Goe causou os menores teores de P-lábil. O efeito da maior acidez solubilizando o FN mostrou-se, de modo geral, menos efetivo que os drenos individualmente ou combinados.

ABSTRACT

NOVAIS, Sarah Vieira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2014. **Wear of Mehlich-1 and monocalcium phosphate and factors controlling solubilization of Bayóvar phosphate.** Advisor: Edson Marcio Mattiello. Co-advisers: Leonardus Vergutz and Roberto Ferreira Novais.

The low availability of phosphorus (P) in tropical soils makes it one of the most studied plant nutrients in the world. Phosphorus fertilization is essential for economically satisfactory yields and the assessment of its long-term availability has become indispensable for the management of this nutrient in agricultural systems. This study was based on two experiments: experiment I, to evaluate the wear of Mehlich-1 (M-1), used in routine analyses of soil available P, and the resulting changes in the currently used critical P levels. For comparison, extractor wear of available sulfur (S) was tested in the same way, using the same soil samples. Twenty soil samples were selected to cover the range of remaining P (P-rem) from 0 to 60 mg L⁻¹ P, as a measure of the phosphate buffering capacity (PBC) in the soil. The extractors M-1 and monocalcium phosphate in acetic acid (MCPa) were routinely applied to determine P and S, respectively, according to protocols used in the Department of Soil Science, Federal University of Viçosa. The pH variation of the two extractors, SO₄²⁻ of M-1 and of H₂PO₄⁻ of MCPa, was determined in the soil extract after a rest period of 16 h. A slight but significant wear of acidity (increase in pH) occurred with increasing PBC (decrease in P-rem). On the other hand, SO₄²⁻ of M-1 was exhausted with increasing PBC, according to a linear-plateau model. This fact indicates the need to adopt an equally discontinuous model for the interpretation of P-available soil with different values of P-rem or PBC. On the other hand, S extractor wear was continuous, linear, with decreased P-rem or increased PBC, which proves that the currently adopted relationship between available S and PBC is correct. For experiment II, samples of Bayovar Rock Phosphate (RP) in an aqueous suspension were placed in a dialysis cassette (Slide-A-Lyzer Dialysis Cassette G2) and this in a 200 mL beaker with 150 mL of an aqueous suspension with drains of P and/or Ca:anionic resin (AR), cationic resin (CR), mixed resin (MR), goethite (Goe), Goe+AR, Goe + RC, and a control treatment (only natural RP). The pH of all treatments was adjusted to 4.5 or 6.0, in five replications. These treatments were stirred for 12 h daily for 18 days, in a horizontal shaker at 130 rpm, and then left to stand until completing 30 days of equilibrium due to mechanical deterioration (breaking) of the membranes. In each treatment, solution P, labile P residual P, and total P (the sum of the previous and fractions) were determined. Goethite as P drain caused

greater RP solubilization than the other drains at pH 4.5 and than the other drains containing no additional AR or RC. Similarly, AR (P drain) caused similar solubilization to that of RC (Ca drain), indicating that the P drain was as effective in solubilizing RP as the Ca drain. The presence of AR and RC strongly inhibited the action of Goe at pH 4.5, as solubilizing agent of RP. The higher solubilization generally caused by Goe resulted in lower levels of labile P. The effect of higher acidity solubilizing RP was generally less effective than that of the separate or combined drains.

INTRODUÇÃO GERAL

Alguns aspectos do comportamento de extratores químicos de nutrientes disponíveis do solo permanecem, ainda, não adequadamente compreendidos, de modo especial para solos altamente intemperizados, como os Latossolos, em geral. Nessas condições, há, com frequência, alto poder tampão da acidez e do fósforo (P) do solo, caracterizados pelo baixo valor do P remanescente (P-rem), ou pelo alto Poder Tampão de Fosfato (PTF) (Alvarez V. et al., 1999; Novais & Smyth, 1999). De modo particular para esses solos, procura-se, também, compreender os atributos que lhes conferem poder variável de solubilização de fosfatos naturais (FN) utilizados como fertilizantes in natura, embora fartamente estudados em todo o mundo, com frequência também para outras condições que não as nossas (Raij & Diest, 1980; Hammond et al., 1986; Robinson & Syers, 1990; Robinson et al., 1992; 1994; Rajan et al., 1996).

O que se denomina desgaste do extrator, caracterizado pelo consumo da acidez (de prótons) e de ânions como do sulfato do extrator Mehlich-1 (M1), faz com que os teores de P disponível sejam subestimados naqueles solos com menor P-rem ou maior PTF. Assim, tabelas de interpretação do disponível desse nutriente pelo M1 têm suas faixas de suficiência ou de níveis críticos variáveis com o P-rem do solo (Alvarez V. et al., 2000). Portanto, assume-se a existência de uma relação linear do desgaste do extrator, medida pelo P-rem, numa dependência direta, ou pelo PTF, numa dependência indireta e o P disponível para solos com valores semelhantes de P-lábil (Q) (Novais et al., 2007). A pergunta básica que se teve para o estabelecimento deste trabalho foi: o relacionamento entre o desgaste do extrator M1 e o P-rem de diferentes solos é linear ou não?

Em outro experimento, procurou-se compreender, em condições de laboratório, os fatores que interferem na solubilização de um Fosfato Natural reativo (FN), em que se tomou o bayóvar como amostra. Sabe-se que esta solubilização é governada pela acidez do meio e pela presença de drenos dos produtos da dissolução do FN. Dúvidas como sobre a utilização de um dreno para P (dreno-P), com menor energia de adsorção (eletrostática), como numa resina aniônica (RA), facilmente reversível, seria tão eficiente como a goethita (Goe), com uma ligação muito estável (covalente), e pouco reversível.

Adicionalmente, pergunta-se sobre a efetividade entre a RA (dreno-P) comparativamente à resina catiônica – RC (dreno-Ca), como causas para a solubilização de FN. Outras dúvidas sobre a combinação entre drenos, com características distintas como Goe + RA, Goe + RC ou resina mista (RM) quanto à grandeza e à característica do processo ainda persistem.

Portanto, este trabalho constitui-se de dois experimentos: o primeiro para estudar o modelo de desgaste de extratores e o segundo para estudar fatores que interferem na solubilização do FN de bayóvar.

REFERÊNCIAS

- ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F.; CANTARUTTI, R. B. & LOPES, A. S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO A. C.; GUIMARÃES P. T. G. & ALVAREZ V., V. H. eds. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação. Viçosa, MG, Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p. 25-32.
- ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F.; DIAS, L. E. & OLIVEIRA, J. A. Determinação e uso do fósforo remanescente. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 27-33, 2000 (Boletim Informativo, 25).
- HAMMOND, L. L.; CHIEN, S. H. & MOKWUNYE, A. U. Agronomic value of unacidulated and partially acidulated phosphate rocks indigenous to the tropics. *Adv. Agron.* 40:89-140, 1986.
- NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. & NUNES, F. N. Fósforo. In: SBCS, Viçosa, 2007. Fertilidade do Solo, 1017p. (eds. NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B. & NEVES, J. C. L.) p.471-550.
- NOVAIS, R. F. & SMYTH, T. J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 399p, 1999.
- RAIJ, B. VAN. & DIEST, A. V. Phosphate supplying power of rock phosphates in an Oxisol. *Plant Soil* 55:97-104, 1980.
- RAJAN, S. S. S.; WATKINSON, J. H. & SINCLAIR, A. G. Phosphate rocks for direct application to soils. *Adv. Agron.*, 57:77-159, 1996.

- ROBINSON, J. S. & SYERS, J. K. A critical evaluation of the factors influencing the dissolution of Gafsa phosphate rock. *J. Soil Sci.*, 41: 597-605, 1990.
- ROBINSON, J. S.; SYERS, J. K. & BOLAN, N. S. A simple conceptual model for predicting the dissolution of phosphate rock in soils. *J. Sci. Food Agric.*, 64:397-403, 1994.
- ROBINSON, J. S.; SYERS, J. K. & BOLAN, N. S. Importance of proton supply and calcium-sink size in the dissolution of phosphate rock materials of different reactivity in soil. *J. Soil Sci.*, 43: 447-459, 1992.

CAPÍTULO I

DESGASTE DOS EXTRATORES MEHLICH-1 E FOSFATO MONOCÁLCICO EM ÁCIDO ACÉTICO COMO VARIÁVEL DO PODER TAMPÃO DE FOSFATO DE SOLOS E SUA RELAÇÃO COM OS NÍVEIS CRÍTICOS DE FÓSFORO E DE ENXOFRE DISPONÍVEIS

RESUMO

O extrator Mehlich-1 (M-1), assim como o fosfato monocálcico em ácido acético (FMCa), tem na acidez e na troca de ligantes - seja do sulfato do extrator pelo fosfato do solo ou do fosfato do extrator pelo sulfato do solo - os mecanismos de extração do P e do S disponíveis. Em solos argilosos, com maior poder de adsorção de P, ou menor valor de P-remanescente (P-rem), o que corresponde a solos com maior Poder Tampão de Fosfato (PTF), mais tamponados para a acidez, o pH inicialmente baixo dos extratores é, durante a seu contato com o solo, aumentado em direção àquele do solo, e o sulfato do M-1 ou o fosfato do FMCa é adsorvido por sítios de adsorção ocupados ou não por estes ânions. Tal fato faz com que o extrator perca seu poder de extração, fenômeno conhecido como desgaste de extrator, objetivo de estudo deste trabalho. Escolheram-se 20 amostras de solos, de modo a cobrir a faixa do P-rem (0 a 60 mg L⁻¹). Como medida do PTF foi utilizado o P-rem. Os teores de P e de S disponíveis das amostras dos solos pelo M-1 e FMCa e de demais nutrientes e de MO foram determinados de acordo com os métodos utilizados no Laboratório de Rotina de Fertilidade do Solo da Universidade Federal de Viçosa. Para a determinação do desgaste dos extratores após o período de repouso (16h) mediram-se o pH e os teores de P e de S em ambos os extratos. Houve efeito pouco expressivo, embora significativo, do desgaste da acidez dos extratores M-1 e FMCa com a diminuição do valor de P-rem. Observou-se para o M-1 um modelo “linear plateau” para desgaste descontínuo do teor do P, com a diminuição da concentração do P-rem ou aumento do PTF, sugerindo que se deve adotar um modelo também descontínuo para a interpretação do P-disponível de solos com diferentes valores de P-rem. Por outro lado, observou-se resposta contínuo-linear entre as variáveis P no extrato-solo e P-rem para o extrator FMCa, o que mostra desgaste crescente deste extrator com o aumento do PTF do solo, indicando a validade da relação linear entre o S disponível do solo e o PTF, estimado pelo P-rem, como atualmente adotada.

Palavras chave: P-remanescente, adsorção de P, adsorção de S, nutriente disponível, poder tampão de fosfato, extratores.

INTRODUÇÃO

O extrator Mehlich-1 – M-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) – tem na sua acidez (pH 1,2) e na troca de ligantes de seu sulfato pelo fosfato do solo os mecanismos de extração do P disponível. Em solos argilosos e naqueles com maiores teores de matéria orgânica (MO), mais tamponados para a acidez, o pH inicialmente baixo do M-1 é, durante a sua agitação com a amostra do solo, aumentado em direção àquele do solo. Semelhantemente, o sulfato é adsorvido por sítios de adsorção contem fosfato e também por aqueles ainda não ocupados por este ânion. Tal fato faz com que o extrator perca seu poder de extração, fenômeno conhecido como desgaste de extrator (Novais & Smyth, 1999; Freitas et al., 2013).

De modo semelhante, o fosfato monocálcico em ácido acético (FMCa), que tem em sua composição 500 mg L^{-1} de P, preparado pela mistura de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ em HOAC $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,2, extrai o S disponível do solo pela sua troca de ligante entre o sulfato adsorvido com o fosfato deste extrator. Assim, com o aumento do poder de adsorção de P do solo em condições de maior teor de argila ou menor valor de P-remanescente (P-rem), o que corresponde a solos com maior Poder Tampão de Fosfato (PTF), o fosfato do extrator é também consumido por sítios de adsorção, incluindo aqueles ainda não ocupados por S, diminuindo o poder de extração deste nutriente, tendo como consequência o desgaste do extrator.

A importância prática desse desgaste é compreendida quando se observam resultados de análises de rotina de fertilidade do solo, que utilizam o P-rem (Bedin et al., 2003; Bonfim et al., 2004; Corrêa et al., 2008; Fernández R., et al., 2008; Bastos et al., 2010) ou o teor de argila (Donagemma et al., 2008) como medida do PTF, essencial à interpretação dos teores de P e S disponíveis obtidos. Porém, de modo geral, o decréscimo do Nível Crítico (NC) desses nutrientes com o decréscimo do P-rem não tem sido convenientemente entendido ou descrito na literatura.

Algumas desvantagens, como dificuldades laboratoriais das análises texturais, a frequente incompleta dispersão de argila de solos tropicais em geral (Donagemma et al.,

2003; Vitorino et al., 2003) e a não determinação da qualidade de argila nos laboratórios de rotina, dificultam o uso do teor de argila como medida do PTF, tornando a análise do P-rem, de fácil e rápida execução, uma medida conveniente e mais exata do PTF para esse objetivo (Alvarez et al., 2000; Corrêa et al., 2011).

De modo semelhante à essencialidade de uma medida do poder tampão da acidez do solo para a determinação da necessidade de calagem, o comportamento do P no solo é dependente de uma medida do PTF deste solo para a interpretação de resultados de sua disponibilidade e a consequente recomendação da dose ótima de um fertilizante fosfatado para o cultivo de uma planta.

Entre as medidas do PTF, há diversas com forte fundamentação teórica, numa visão dos modelos científicos ou mecanísticos e outras mais práticas, numa visão dos modelos funcionais ou matemáticos (Novais & Smyth, 1999), estes mais adequados aos laboratórios de rotina de análise de fertilidade do solo. Nesta abordagem funcional ou prática da rotina, quanto à aplicabilidade e menor custo, com a necessária exatidão de uma medida de PTF, desenvolveu-se o método do P-rem ou utilizou-se o teor de argila, apesar de todas as limitações práticas, já discutidas, deste atributo, como uma medida do PTF (Broggi et al., 2011).

Para esse fim, Bache & Williams (1971) desenvolveram uma primeira aproximação (“índice de adsorção de fosfato” ou “adsorção de uma concentração única”) do que é hoje denominado P-rem. Esses autores estabeleceram a dose de P adicionada ao solo para se ter uma concentração definida de P na solução de equilíbrio. Esse “índice”, portanto, correlaciona-se positivamente com o PTF enquanto o P-rem que mede o que “remanesce” na solução de equilíbrio de uma concentração constante de P adicionada ao solo, correlaciona-se negativamente com o PTF.

Novais (1977) utilizou apenas umas das concentrações (30 mg L^{-1}) de P, entre aquelas utilizadas para a obtenção de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, em equilíbrio por 6 h de agitação com amostras de solos, que foi denominada concentração de P-rem (“Remaining P in solution”) como uma medida do PTF. Foram encontradas correlações negativas e altamente significativas entre esta característica e medidas como a Capacidade Máxima de Adsorção de P de Langmuir (CMAP) bem como outras variáveis do solo intimamente relacionadas ao PTF.

Posteriormente, Delazari (1979) comparou, individualmente, as concentrações de equilíbrio de 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg L^{-1} com 1 h de agitação e estas mesmas concentrações acrescidas de 80 e 100 mg L^{-1} com 24 h de agitação utilizadas nos ajustes

da isoterma de adsorção de Langmuir. As correlações com a CMAP ou com as declividades entre doses de P aplicadas aos solos e os teores de P recuperado pelo extrator M-1 tenderam a um aumento de seus valores absolutos com até 30 mg L⁻¹ com 1 h de agitação e até 60 mg L⁻¹ com 24 h de agitação.

Diversos trabalhos mostraram a conveniência pela exatidão e simplicidade da utilização do P-rem 60 (60 mg L⁻¹) (Alvarez et al., 2000; Corrêa et al., 2008; Bastos et al., 2010), tanto para interpretações dos resultados de P (Ribeiro et al., 1999; Bedin et al., 2003; Côrrea et al., 2011) como de S disponíveis do solo (Ribeiro et al., 1999; Souza, 1999; Rampim et al., 2013).

O P-rem apresenta também algumas dificuldades quanto à compreensão de algumas de suas relações com atributos do solo: a provável relação direta com o teor de MO (e este com o tampão da acidez do solo), uma vez que maiores teores de MO podem resultar em menor adsorção de P e maiores níveis críticos (NC) para este nutriente, dado o menor desgaste do extrator (exaustão do sulfato) nessa condição (Novais & Smyth, 1999; Rheinheimer & Anghinoni, 2001), ao contrário do que ocorre na condição de solos com maiores teores de argila – com maior desgaste - (Bahia Filho et al., 1983; Neves et al., 1987) (e este, teor de argila, também diretamente relacionado com o tampão da acidez do solo). Por outro lado, considerando as possíveis dificuldades quanto às relações entre P-rem e teor de MO, Eberhardt et al. (2008) encontraram correlação negativa entre esta duas variáveis, em amostra de Latossolos de Cerrado, o que foi justificado pelo aumento linear do estoque de C com o teor de argila do solo.

Em um exemplo hipotético em que, com o aumento dos anos de cultivo encontram-se maiores teores de P e S disponíveis no solo, tendendo a saturar seus sítios de adsorção com estes nutrientes, o P-rem deverá aumentar (PTF diminuir), enquanto o teor de argila deverá manter-se constante (PTF estável), o que exemplifica a inconveniência do teor de argila como medida do PTF e a essencialidade do P-rem para a interpretação de seus teores de P e de S disponíveis.

Também com a mudança do manejo do solo (plantio direto, por exemplo), que leve à produção de mais resíduos como consequência de maiores produtividades, faz com que, pela adição de mais C orgânico ao solo, o seu teor de MO aumente e, com isto, o P-rem aumente (Andrade et al., 2003; Silva & Mendonça, 2007; Fontana et al., 2008). Isto sugere que com o tempo (maiores teores de MO), as tabelas de interpretação de resultados de análises de solos e recomendação de adubação deverão mudar no sentido de perda da dependência do NC ao PTF (modelo “b” e “c” da Figura 1); o

mesmo pode ser dito quanto ao aumento do teor de P disponível no solo com os anos de cultivo (residual) ou quando se consideram solos com argilas 2:1 (NC pouco sensível ou independente do teor de argila), o modelo “c” da figura 1 torna-se mais representativo do fenômeno.

Portanto, as curvas da figura 1 deverão mudar para a direita (de “a” para “c”), ou mesmo para a esquerda (de “c” para “a”), neste caso com consequência de um manejo de solo que cause diminuição do teor de MO e não tanto P residual de cultivos anteriores, de modo a compensar o efeito negativo da perda de MO. Por exemplo, com os anos de cultivo sustentável nos solos de Cerrado, as tabelas de interpretação de análise de solo para P e S deverão tornar-se independentes do PTF, diferentemente do que ocorre atualmente com P-rem ou mesmo teor de argila.

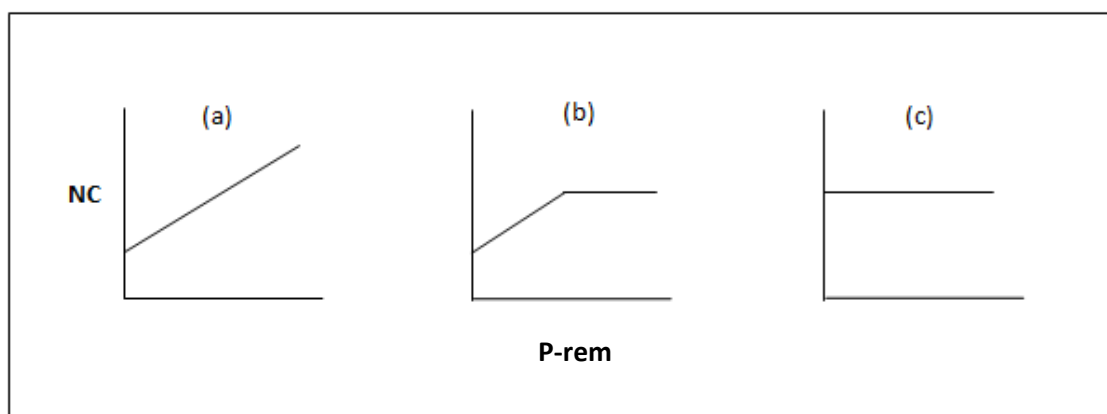


Figura 1. Relação entre nível crítico (NC) de P disponível pelo extrator Mehlich-1 e P-remanescente (P-rem) em solos, para uma condição de solos de grande desgaste (a), para desgaste intermediário (b) e para não-desgaste do extrator (c). Fonte: Novais & Smyth (1999).

A curva “b” da figura 1 foi encontrada por Novais & Smyth (1999) ao disporem os resultados de NC de P pelo M-1 de amostras de nove solos como variável dependente de P-rem, como uma medida de PTF, obtidos por Muniz et al. (1987) em condições mais próximas do início da abertura dos Cerrados, indicando que a curva “a” dessa figura já não ocorria naquela época de menores residuais de P e de prováveis menores teores de MO nos solos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os desgastes químicos dos extratores Mehlich-1 e fosfato monocálcico em ácido acético, de P e S disponíveis de solos, respectivamente, como variáveis do aumento do poder tampão da acidez e do PTF de

solos e sugerir o pareamento desses desgastes com a variação de níveis críticos destes dois nutrientes em solos com diferentes valores de P-rem.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido no Laboratório de Rotina de Fertilidade do Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa. Para tal foram, utilizadas 20 amostras de solos, secas ao ar, passadas em peneira com malha de 2 mm e analisadas, escolhidas de modo a cobrir a faixa de P-remanescente (P-rem) - valores teóricos entre 0 a 60 mg L⁻¹, sem levar em consideração outra propriedade química ou física dos solos, como origem, textura, cor, etc.

Para as análises dos solos (Quadro 1), o P e K disponíveis foram extraídos por Mehlich-1 (M-1) - H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹ + HCl 0,05 mol L⁻¹ - numa relação solo-extrator de 1: 10, agitação por 5 min e repouso por 16 h. O S disponível foi extraído por uma solução de fosfato monocálcico, com 500 mg L⁻¹ de P, em ácido acético 2 mol L⁻¹ (FMCa), na relação solo – extrator de 1: 2,5, agitação por 5 min e repouso por 16 h. Para o Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ foi utilizada uma solução de KCl 1mol L⁻¹ e a acidez potencial (H + Al) foi determinada em uma solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹. O P-rem foi obtido após a agitação de 60 mg L⁻¹ de P em uma solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ com amostras de solo na relação solo:solução de 1:10, por 1h. O pH em água foi obtido numa relação solo: água de 1: 2,5. A MO – matéria orgânica – foi determinada pelo método de Walkley-Black.

Fósforo foi determinado por colorimetria do complexo fosfo-molibdico com redução com ácido ascórbico, K por fotometria de chama, Ca e Mg por absorção atômica, Al³⁺ e H + Al por titulometria e S por turbidimetria de sulfato (Alvarez V. et al., 2001).

Para a determinação do desgaste dos extratores – extrato no final de cada método de extração – após o período de repouso de cada extrator (16h), mediram-se o pH e os teores de S e de P para ambos os extratores (extrato-solo) M-1 e FMCa, respectivamente.

Ajustaram-se os valores de pH como variáveis do P-rem dos solos para quantificar o decréscimo (desgaste) da acidez original de cada extrator. O mesmo foi feito para as concentrações do extrato de S para o M-1 e de P para o FMCa como

variáveis do P-rem, que foram plotados e ajustados estatisticamente de modo a quantificar o desgaste dos extratores como variável dos valores de P-rem dos solos.

Esses resultados foram utilizados para verificar, também, a provável dependência do observado quanto ao desgaste dos dois extratores com o modelo de decréscimo dos níveis críticos (NC) de P e de S disponíveis dos solos, com o aumento do PTF (diminuição do P-rem).

Quadro 1. Resultados das análises químicas de rotina e do teor de argila dos solos

Solo	P-rem	pH _{H2O}	P	S	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	(t)	(T)	V	m	MO	Argila
	mg L ⁻¹		-----mg dm ⁻³ -----			-----cmol _c dm ⁻³ -----						-----%-----		-----g Kg ⁻¹ -----		
1	3,50	5,89	0,70	6,07	2,00	0,05	0,00	0,00	2,70	0,06	0,06	2,76	2,20	0,00	6,30	280
2	5,00	5,50	0,40	11,26	4,00	0,08	0,00	0,00	7,70	0,10	0,10	7,80	1,30	0,00	33,90	530
3	5,10	5,56	0,90	12,46	7,00	0,07	0,01	0,00	6,90	0,10	0,10	7,00	1,40	0,00	25,10	280
4	8,00	5,29	0,60	18,80	14,00	0,08	0,03	0,00	7,70	0,15	0,15	7,85	1,90	0,00	23,90	450
5	11,00	4,74	1,10	30,61	32,00	0,09	0,06	0,39	9,30	0,24	0,63	9,54	2,50	61,90	28,90	260
6	14,30	5,12	0,50	23,62	13,00	0,13	0,02	2,44	3,90	0,19	2,63	4,09	4,60	92,80	7,50	260
7	17,30	4,90	0,80	22,41	11,00	0,47	0,16	0,88	7,40	0,66	1,54	8,06	8,20	57,10	32,60	600
8	19,00	4,43	1,60	29,96	17,00	0,20	0,06	1,66	5,80	0,31	1,97	6,11	5,10	84,30	2,30	740
9	22,50	3,72	1,60	25,69	33,00	0,19	0,11	1,56	8,70	0,39	1,95	9,09	4,30	80,00	41,40	600
10	24,00	4,68	1,50	25,80	53,00	1,65	0,45	0,20	7,60	2,24	2,44	9,84	22,80	8,20	3,84	610
11	25,70	5,15	0,90	19,24	12,00	0,67	0,16	0,49	6,30	0,87	1,36	7,17	12,10	36,00	26,40	480
12	27,30	3,89	23,50	31,16	30,00	0,19	0,10	1,27	5,60	0,37	1,64	5,97	6,20	77,40	24,90	490
13	31,60	4,08	2,00	22,19	39,00	0,59	0,33	0,78	5,20	1,02	1,80	6,22	16,40	43,30	36,40	500
14	33,40	4,46	0,70	26,46	6,00	0,09	0,10	0,78	3,90	0,21	0,99	4,11	5,10	78,80	11,30	150
15	36,30	4,87	1,20	16,51	55,00	0,26	0,27	1,76	8,70	0,68	2,44	9,38	7,20	72,10	41,80	560
16	38,20	6,29	3,80	10,82	91,00	4,08	0,95	0,00	6,00	5,27	5,27	11,27	46,80	0,00	5,63	440
17	43,30	4,75	1,90	17,38	66,00	1,26	0,61	0,59	5,30	2,04	2,63	7,34	27,80	22,40	16,30	150
18	48,30	5,63	4,50	20,01	16,00	0,71	0,14	0,00	2,40	0,90	0,90	3,30	27,30	0,00	0,13	100
19	53,00	5,05	9,10	15,74	165,00	2,09	1,50	0,49	6,90	4,01	4,50	10,91	36,80	10,90	64,60	640
20	56,10	7,18	156,10	5,03	765,00	4,02	2,27	0,10	1,40	8,26	8,36	9,66	85,50	1,20	52,00	390

P-rem = Fósforo remanescente; pH em água - Relação 1:2,5; P - Extrator Mehlich 1; Ca²⁺ - Mg²⁺ - Al³⁺ - Extrator: KCl - 1 mol L⁻¹; H + Al - Extrator acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ - pH 7,0; S - Extrator - Fosfato monocálcico em ácido acético; SB = Soma de bases trocáveis; CTC (t) - Capacidade de troca catiônica efetiva; CTC (T) - Capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V = Saturação por bases; m = Saturação por alumínio; Matéria Orgânica. (MO) - Walkley-Black.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Desgaste da acidez dos extratores

O solo 16, por ter pH alto (6,29), 440 g kg⁻¹ de argila e o segundo maior teor de MO dentre os solos estudados - 56,3 g kg⁻¹ - (Quadro 1) caracteriza-se por possuir elevado poder tampão da acidez, como também se observa para o solo 20 (Figura 2), com pH inicial de 7,18, maiores teores de MO (52,0 mg kg⁻¹) e de argila (390 mg kg⁻¹), o que lhes causou maior desgaste da acidez do extrato-solo para Mehlich-1 (M-1). Situação semelhante ocorre com o solo 19 que, embora com pH inicial menor (5,05), tem os maiores teores de MO (64,6 g kg⁻¹) e de argila (640 g kg⁻¹) dentre todos os solos. Assim, nessas condições de maior tamponamento da acidez do solo e, de modo particular, para os solos com maior pH inicial, o desgaste da acidez do extrator torna-se mais expressivo (Novais & Smyth, 1999; Nolla & Anghinoni, 2003; Viégas et al., 2010). Chama a atenção o fato de esses três solos apresentarem teores mais altos de MO como também de P-rem, o que sugere uma provável correlação negativa entre teor de MO e capacidade máxima de adsorção de P ou PTF desses solos, como também encontrado por Singh & Gilkes (1991) em amostras de 97 solos altamente intemperizados da Austrália.

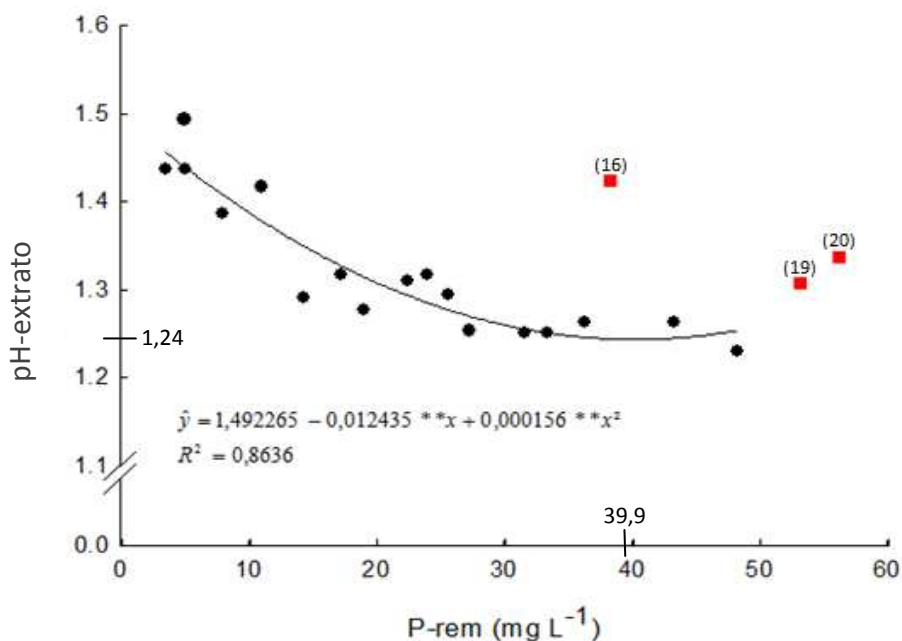


Figura 2. Valores de pH-H₂O do extrato-solo do Mehlich-1, como variável de valores de P remanescente (P-rem) dos solos. Os três pontos identificados para os solos (■) foram excluídos do ajuste. **Significativo a 1 % de probabilidade pelo teste t. (|) Valores de x e y que denotam ponto de mínimo.

Assim, espera-se ocorrer, com o aumento do teor de MO de solos, como pela adição de resíduos orgânicos, com teores de argila semelhantes, diminuição da adsorção de P (Yusran, 2010) ou, por conseguinte, aumento dos valores de P-rem, contrariamente ao que ocorre em solos com teores semelhantes de MO mas com teores crescentes de argila - condição correspondente a menores valores do P-rem - (Novais & Smyth, 1999; Rheinheimer & Anghinoni, 2001; Gatiboni et al., 2007). Situação semelhante à observada para o extrator M-1 nos três solos (16, 19 e 20 – Quadro 1) ocorre para o extrator fosfato monocálcico em ácido acético (FMCa) quanto ao desgaste da acidez, não coerente com a observada para os demais solos.

Enquanto o pH do extrato-solo estimado para a condição de desgaste mínimo do extrator M-1 ($P_{rem} = 39,9 \text{ mg L}^{-1}$) é de 1,24 (Figura 2), para o extrator FMCa esses valores são, respectivamente, $42,3 \text{ mg L}^{-1}$ e 2,32 (Figura 3), semelhantes aos encontrados nos extratores originalmente, 1,2 e 2,2, respectivamente. Por outro lado, na condição do desgaste máximo estimado ($P_{rem} = 0 \text{ mg L}^{-1}$ ou PTF máximo para a faixa de estudo), os valores de pH do extrato-solo para o M-1 é de 1,49 e para o FMCa é de 2,6. Observa-se que para ambos os extratores a amplitude máxima de variação do pH do extrato-solo é pequena e, provavelmente, não responsável pelos decréscimos esperados dos níveis críticos (NC) de P no solo, pelo M-1, com o aumento do PTF do solo (diminuição do P-rem) (Ribeiro et al., 1999).

Este tipo de informação tem importância prática para solos com teores altos de P-Ca, dado o material de origem ou a fertilização com fosfatos naturais (Raij & Diest, 1980), quando se poderia supor que o M-1 seria menos efetivo na extração de P-Ca (Silva & Raij, 1999) em solos com maiores teores de argila, condição teórica mais favorável ao desgaste da acidez do extrator (Bahia Filho et al., 1983; Neves et al., 1987; Eberhardt et al., 2008) mas não observada de maneira expressiva neste trabalho (Figuras 2).

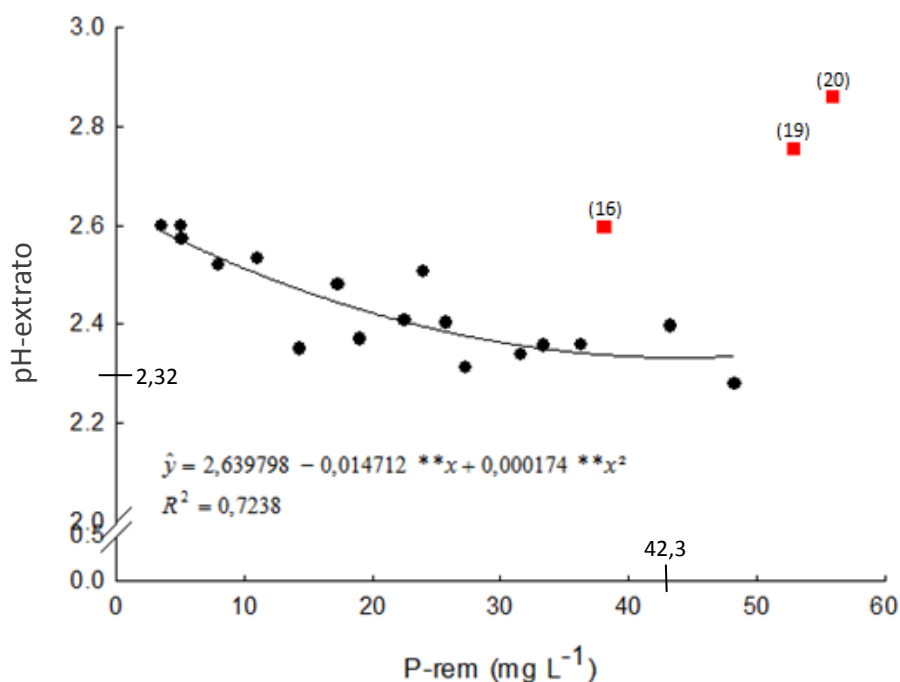


Figura 3. Valores de pH-H₂O do extrato-solo do fosfato monocálcico em ácido acético como variável dos valores de P remanescente (P-rem) dos solos. Os três pontos identificados para os solos (■) foram excluídos do ajuste. **Significativo a 1 % de probabilidade pelo teste t. (|) Valores de x e y que denotam ponto de mínimo.

Desgaste de ânions dos extratores

Quanto ao desgaste do M-1 pelo consumo (sorção) do sulfato (Figura 4), os três solos excluídos anteriormente (Figura 2 e 3) apresentam padrão mais coerente com os demais solos considerados na figura 4. Todavia, eles foram retirados da figura pelo comportamento anômalo observado para FMCa (Figura 5), como anteriormente observado no estudo do desgaste da acidez em ambos os extratores (Figura 2 e 3).

É interessante observar que mesmo para o solo 20, com 156,1 mg dm⁻³ de P disponível pelo M-1 e altos teores de MO e de argila, como já comentado, como também para os outros dois (16 e 19) (Quadro 1), o desgaste deste extrator segue o modelo geral apresentado para os demais solos (Figura 4).

O que chama a atenção quanto ao desgaste do sulfato no M-1 é o modelo descontínuo apresentado (Figura 4). Este modelo foi teoricamente apresentado por Novais & Smyth (1999) que indicava que para solos com valores de PTF intermediários (Figura 1b) entre os extremos de solos caracterizados por possuírem predominantemente cargas dependentes de pH (Figura 1a) e aqueles com carga permanente (Figura 1c), o desgaste do extrator, do sulfato no caso, ocorre até valores intermediários de PTF (P-rem) e não dá para frente, para solos menos tamponados (com maiores valores de P-rem).

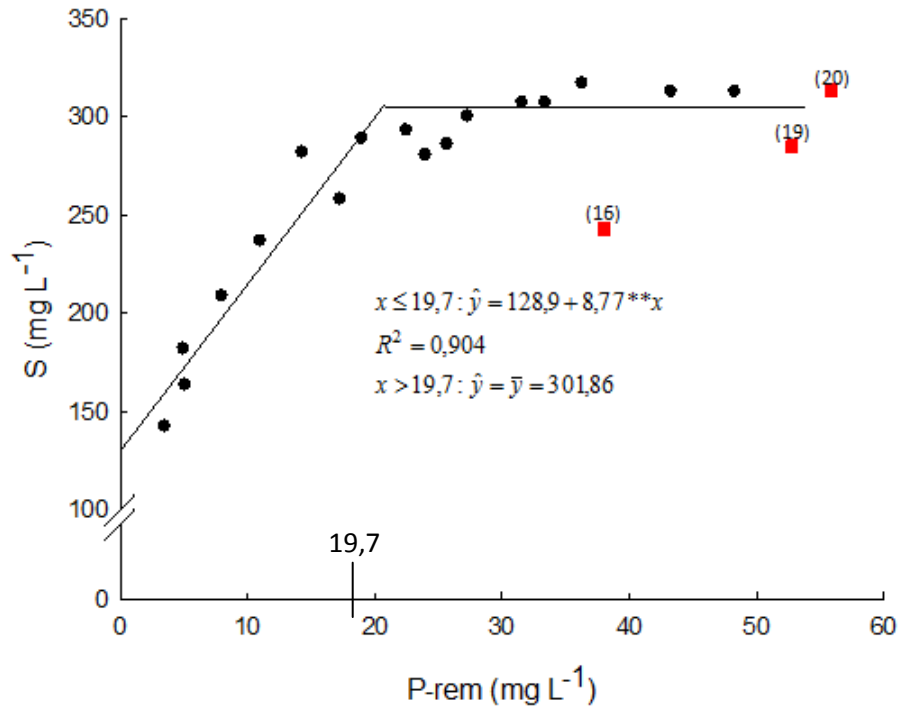


Figura 4. Teor de enxofre no extrato-solo do Mehlich-1, como variável dos valores de P remanescente (P-rem) dos solos. Os três pontos identificados para os solos (■) foram excluídos do ajuste. **Significativo a 1 % de probabilidade pelo teste t. (|) Indica o valor de P-rem para o início do platô.

Descontinuidade semelhante para NC de P pelo M-1 de diferentes solos obtidos por Muniz et al. (1987), quando plotados por Novais & Smyth (1999), mostraram uma curva de resposta do tipo “linear-plateau” ($R^2 = 0,90^{**}$), semelhante à da figura 1b e à curva de desgaste deste extrator em função do P-rem (Figura 4). Nessa nova disposição gráfica dos resultados de Muniz et al. (1987), Novais & Smyth (1999) observaram a significativa dependência do NC ao PTF em solo com $P\text{-rem-}30^{(1)} < 5,33 \text{ mg L}^{-1}$ (que corresponde a um teor de argila de 370 g kg^{-1}) [$PM\text{-}1 = 5,31 + 3,51 (P\text{-rem-}30)$] e um “linear plateau” para menores teores de argila ($PM\text{-}1 = 24,02 \text{ mg dm}^{-3}$). É interessante ressaltar que no trabalho de Muniz et al. (1987) encontrou-se uma correlação linear entre NC e P-rem-30 com o ajustamento $NC = 11,2 + 0,9550 (P\text{-rem-}30)$, com $r = 0,775^{**}$ e com $r = -0,873^{**}$ com a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), utilizada em substituição do P-rem, como medida do PTF dos solos.

A informação atual obtida no presente trabalho reforça o modelo “b” da figura 1 e indica, ao compará-lo com o desgaste do M-1 observado (Figura 4), uma expressiva

⁽¹⁾P-remanescente obtido após agitação de 30 mg L^{-1} de P em $\text{CaCl}_2 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ por uma hora, numa relação solo-solução de 1:10

relação entre o PTF de solos e os NC de P disponível, como consequência do desgaste do extrator, fartamente discutido e adequadamente embasado no texto de Novais & Smyth (1999).

Depreende-se de tudo isto que a relação linear entre NC de P no solo pelo M-1 e medidas do PTP como P-rem (modelo “a” na Figura 1), embora estatisticamente significativa, não retrata o que de fato ocorre, teoricamente neste relacionamento, ou seja, a adequação do modelo “b” e não do “a” da figura 1, como considerado nas pesquisas desenvolvidas em nossas condições, ao longo de décadas (Côrrea et al., 2008, 2011; Simões Neto et al., 2009). Com o aumento do teor de MO dos solos, como consequência de práticas conservacionistas adotados (Rheinheimer & Anghinoni, 2001; Gatiboni et al., 2007) e, ou, aumento do teor de P residual ao longo dos cultivos, o provável modelo “atual” deverá tender para o modelo “c” (Figura 1).

Assim, pode-se especular que na “5ª aproximação” (Ribeiro et al., 1999), a tabela de interpretação das classes de disponibilidade de P em solos que têm seus valores aumentados linearmente com o aumento do P-rem (condição para menor desgaste) não é satisfatoriamente correta, mesmo que o modelo “a” da figura 1 adotado possa ser significativo; valores maiores de R^2 bem como melhor suporte teórico com a adoção do modelo “b” seriam obtidos. A partir dos resultados de desgaste do M-1 na extração do P-disponível de solos (Figura 4), pode-se indicar a necessidade de mudanças das classes de disponibilidade de P de modo que, para valores de P-rem maiores que $19,7 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 4), os valores de NC de P mantenham-se constantes, independentes de valores de P-rem. O teor de argila correspondente a esse valor do P-rem não pôde ser estimado dada a correlação não significativa entre estas duas variáveis, para as condições deste trabalho.

Outras tabelas, de outros Estados como: Recomendações para o Uso de Corretivos e Fertilizantes em Minas Gerais – 5ª Aproximação (Ribeiro et al., 1999), Manual de Adubação e de Calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (Sociedade..., 2004), Sugestão de Adubação e Calagem para Culturas de Interesse Econômico no Estado do Paraná – Circular Técnica 128 (Oliveira, 2003), dentre outras, deverão merecer tratamento semelhante. No manual de recomendação para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (Sociedade...,2004), embora para a classificação do teor de P disponível pelo M-1 como variável do teor de argila estabeleça-se uma dependência negativa entre essas duas variáveis, mas positiva com P-rem (modelo “a” da Figura 1), para o caso de solos alagados considera-se apenas uma

classe de argila (entre 41 e 60 % de argila), sugerindo, para estas condições, a adequação do modelo “c”.

A adição de sacarose em amostras de solo em meio aquoso inundado causou diminuição do pontencial redox (Eh) do valor inicial médio de 495 para – 183 mv depois de 15 dias do início do tratamento. Este efeito levou a um aumento médio do P-rem de 3,6 para 33,0 mg L⁻¹, sendo que num LVd de Patrocínio (MG), com 540 g kg⁻¹ de argila, 177 g kg⁻¹ de goethita e 304 g kg⁻¹ de gibsitita houve aumento do P-rem de 1,8 para 32,1 mg L⁻¹. Provavelmente, produtos da fermentação da sacarose, como ácidos orgânicos, bloqueiam os óxidos e seus sítios de adsorção, diminuindo a CMAP e aumentando o P-rem (Fernandez R. et al., 2008). Provavelmente, nos solos alagados, com P-rem acima de 30 mg L⁻¹, a dependência dos NC de P a uma medida do PTF deixa de existir, como já discutido. Também nesse caso dos solos alagados dessa região, dada a provável condição mineralógica de argilas silicatadas com menor PTF, maior disponibilidade de P, provável maior teor de MO, disponibilidade de água não limitante (difusão plena ao longo do ciclo) o modelo “c” é teoricamente esperado, como observado.

Quanto ao desgaste do extrator FMCa (adsorção de seu fosfato durante a extração do S disponível), observa-se sua adequação ao modelo “a” da figura 1. Este modelo indica que com a ocorrência de menores valores do PTF (maiores valores do P-rem) há um desgaste, linear, menor do fosfato durante a extração (Figura 5). Como consequência deste comportamento, a tabela de interpretação do S disponível de solos, como a da “5ª aproximação” (Ribeiro et al., 1999), para esse extrator, estabelece NC maiores deste nutriente com o aumento do P-rem do solo, coerente com a curva de desgaste do extrator (Figura 5). Um valor médio da classe de disponibilidade desse nutriente considerada como adequada, inicia-se com 4,6 mg dm⁻³ de S para solos com P-rem entre 0 e 4 mg L⁻¹ e chega-se ao seu valor máximo de 22,6 mg dm⁻³ naqueles solos menos tamponados, com P-rem entre 44 e 60 mg L⁻¹ (Alvarez V. et al., 1999). Desta maneira, o modelo descontínuo “b” (Figura 1) que retrata o desgaste (consumo do sulfato durante a extração) do M-1 com o aumento do PTF (diminuição dos valores de P-rem) não se aplica ao FMCa. Pode-se, assim, indicar a adequação das tabelas atuais de interpretação do S disponível, quanto ao seu modelo teórico linear de dependência ao desgaste do extrator mas não do P disponível pelo M-1, como já discutido.

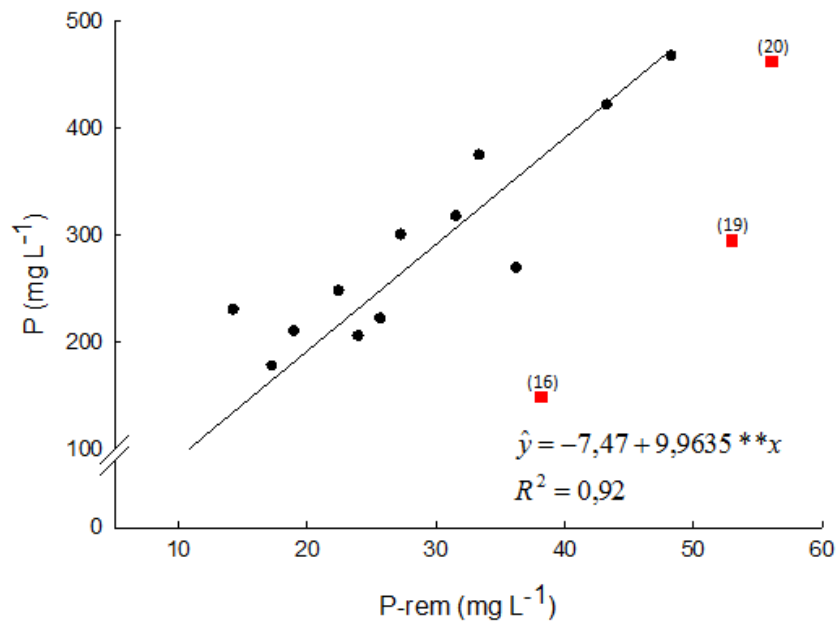


Figura 5. Concentração de fósforo no extrato-solo do fosfato monocálcico em ácido acético como variável dos valores de P remanescente (P-rem) dos solos. Os três pontos identificados para os solos (■) foram excluídos do ajuste. **Significativo a 1 % de probabilidade pelo teste t.

CONCLUSÕES

1. O desgaste da acidez dos extratores Mehlich-1 (M-1) e fosfato monocálcico em ácido acético (FMCa) é pouco expressivo, indicando o pequeno efeito prático deste desgaste na análise de P e S disponíveis do solo.
2. O desgaste descontínuo do SO_4^{2-} do M-1 ocorre em solos com valores intermediários do PTF num modelo “linear-plateau”. Por outro lado, o desgaste do H_2PO_4^- do FMCa é linear, contínuo, em toda a amplitude de variação do P-rem.
3. O modelo descontínuo para o desgaste do M-1 indica um modelo também descontínuo para a interpretação do P-disponível de solos. Por outro lado, o modelo linear observado para o FMCa indica relacionamento também linear entre os níveis críticos de S e os valores de P-rem dos solos, como adotado atualmente.

REFERÊNCIAS

- ALVAREZ V., V. H.; DIAS, L. E.; RIBEIRO Jr. E.S.; SOUZA, R.B. & FONSECA, C. A. Métodos de análises de enxofre em solos e plantas. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2001. 131p.
- ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F.; CANTARUTTI, R. B. & LOPES, A. S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO A. C.; GUIMARÃES P. T. G. & ALVAREZ V., V. H. eds. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação. Viçosa, MG, Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p. 25-32.
- ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F.; DIAS, L. E. & OLIVEIRA, J. A. Determinação e uso do fósforo remanescente. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 27-33, 2000. (Boletim Informativo, 25)
- ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ V, V. H., & NOVAIS, R. F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. R. Bras. Ci. Solo, 27:1003-1011, 2003.
- BACHE, B. W. & WILLIAMS, E. G. A phosphate sorption index for soils. J. Soil Sci., 22:289-301, 1971.
- BAHIA FILHO, F. C.; BRAGA, J. M.; RESENDE, M. & RIBEIRO, A. C. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do planalto central com diferentes características texturais e mineralógicas. R. Bras. de Ci. Solo, 7:221-226, 1983.
- BASTOS, A. L.; COSTA, J. P. V.; SILVA, I. F.; RAPOSO, R. W. C.; OLIVEIRA, F. A. & ALBUQUERQUE, A. W. Resposta do milho a doses de fósforo. R. Bras. Eng. Agri. Amb.,14:485-491, 2010.
- BEDIN, I; FURTINI NETO, A. E.; RESENDE, A. V.; FAQUIN, V.; TOKURA, A. M. & SANTOS, J. Z. L. Fertilizantes fosfatados e produção da soja em solos com diferentes capacidades tampão de fosfato. R. Bras. Ci. Solo, 27:639-646, 2003.
- BONFIM, E. M. S.; FREIRE, F. J.; SANTOS, M. V. F.; SILVA, T. J. A. & FREIRE, M. B. G. S. Níveis críticos de fósforo para *Brachiaria brizantha* e suas relações com características físicas e químicas em solos de Pernambuco. R. Bras. Ci. Solo, 28:281-288, 2004.
- BROGGI, F.; OLIVEIRA, A. D.; FREIRE, F. J.; FREIRE, M. D. S. & NASCIMENTO, C. D. Fator capacidade de fósforo em solos de Pernambuco mineralogicamente diferentes e influência do pH na capacidade máxima de adsorção. Ci. Agrotec., 35:77-83, 2011.

- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS – 5ª APROXIMAÇÃO. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizante e fertilizantes em Monas Gerais, 1999. 259p.
- CORRÊA, R. M., NASCIMENTO, D. C., & ROCHA, D. A. Adsorção de fósforo em dez solos do Estado de Pernambuco e suas relações com parâmetros físicos e químicos. *Acta Scientiarum Agronomy*, 33:153-159, 2011.
- CORRÊA, R. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; FREIRE, F. J.; SOUZA, S. K. S. C. & FERRAZ, G. B. Disponibilidade e níveis críticos de fósforo em milho e solos fertilizados com fontes fosfatadas. *R. Bras. Ci. Agrárias*, 3:218-224, 2008.
- DELAZARI, P. C. Disponibilidade de fósforo em solos do Estado do Espírito Santo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1979. 42p. (Tese de Mestrado)
- DONAGEMMA, G. K.; RUIZ, H. A.; ALVAREZ, V. H. V.; KER, J. C. & FONTES, M. P. F.; Fósforo remanescente em argila e silte retirados de Latossolos após pré-tratamentos na análise textural. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:1785-1791, 2008.
- DONAGEMMA, G. K.; RUIZ, H. A.; FONTES, M. P. F.; KER, J. C. & SCHAEFER, C. E. G. R. Dispersão de Latossolos em resposta à utilização de pré-tratamentos na análise textural. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:765-772, 2003.
- EBERHARDT, D. N; VENDRAME, P. R. S.; BECQUER, T. & GUIMARÃES, M. F. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em Latossolos sob pastagens no Cerrado. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:1009-1016, 2008.
- FERNÁNDEZ R., I; NOVAIS, R. F.; NUNES, F. N.; & KER, J. C. Reversibilidade de fósforo não-lábil em solos submetidos à redução microbiana e química. II - extrações sucessivas do fósforo pela resina de troca aniônica. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:2319-2330, 2008.
- FONTANA, A.; PEREIRA M. G.; SALTON, J. C.; LOSS, A. & CUNHA, T. J. F. Fósforo remanescente e correlação com as substâncias húmicas em um Latossolo Vermelho sob diferentes sucessões de cultura em plantio direto. *R. Bras. Agrociência*, 14:161-166, 2008.
- FREITAS, I. F. D., NOVAIS, R. F., VILLANI, E. M. D. A., & NOVAIS, S. V. Phosphorus extracted by ion exchange resins and Mehlich-1 from Oxisols (Latosols) treated with different phosphorus rates and sources for varied soil-source contact periods. *R. Bras. Ci. Solo*, 37:667-677, 2013.
- GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D. S. & FLORES, J. P. C. Biodisponibilidade de formas de fósforo acumuladas em solo sob sistema plantio direto. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:691-699, 2007.

- 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. *R. Ceres*, 34:125-151, 1987.
- NEVES, J. C. L.; NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F. & MUNIZ, A. S. Níveis críticos de fósforo em diferentes solos e extratores químicos para o crescimento de mudas de eucalipto. *Acta For. Bras.*, 2:64-80, 1987.
- NOLLA, A., & ANGHINONI, I. Atividade e especiação química na solução afetadas pela adição de fósforo em Latossolo sob plantio direto em diferentes condições de acidez. *R. Bras. Ci Solo*, 30:955-963, 2006.
- NOVAIS, R. F. Phosphorus supplying capacity of previously heavily fertilized soils. Raleigh, North Carolina State University, 1977.153p. (Tese de Ph.D.)
- NOVAIS, R. F. & SMYTH, T. J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 399p, 1999.
- OLIVEIRA, E. L. Sugestões de adubação e calagem para culturas de interesse econômico no Estado do Paraná, 2003. 31p. (Circular, 128)
- PEREIRA, M. G.; LOSS, A.; BEUTLER, S. J. & TORRES, J. L. R. Carbono, matéria orgânica leve e fósforo remanescente em diferentes sistemas de manejo do solo. *Pesq. Agropec. Bras.*, 45:508-514, 2010.
- RAIJ, B. VAN.& DIEST, A. V. Phosphate supplying power of rock phosphates in an Oxisol. *Plant Soil*, 55:97-104, 1980.
- RAMPIM, L.; LANA, M. C. & FRANDOLOSO, J. F. Fósforo e enxofre disponível, alumínio trocável e fósforo remanescente em Latossolo Vermelho submetido ao gesso, cultivado com trigo e soja. *Ci. Agrárias*, 34:1623-1638, 2013.
- RHEINHEIMER, D. S. & ANGHINONI, I. Distribuição do fósforo inorgânico em sistemas de manejo de solo. *Pesq. Agropec. Bras.*, 36:151-160, 2001.
- RIBEIRO A. C.; GUIMARÃES P. T. G. & ALVAREZ V., V. H. eds. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação. Viçosa, MG, Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. 259.
- SILVA, F. C., & RAIJ VAN, B. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. *Pesq. Agropec. Bras.*, 34:267-288, 1999.
- SILVA, I. R. & MENDONÇA, E. S. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V. V.H; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; &

NEVES, J. C. L. eds. Fertilidade do Solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007, p.275-374.

SIMÕES NETO, D. E.; OLIVEIRA, A. C.; FREIRE, F. J.; FREIRE, M. B. G. S.; NASCIMENTO, C. W. A. & ROCHA, A. T. Extração de fósforo em solos cultivados com cana-de-açúcar e suas relações com a capacidade tampão. R. Bras. Eng. Agríc. Amb., 13:840-848, 2009.

SINGH, B. & GILKES, R. J. Phosphorus sorption in relation to soil properties for the major soil types of South-western Australia. Aust. J. Soil Res., 29:603-618, 1991.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO – NÚCLEO REGIONAL SUL. Comissão de Química e Fertilidade do Solo dos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 10.ed. Porto Alegre, 2004. 400p.

SOUZA, R. B. Níveis críticos de enxofre em solos e em folhas de cultivares de café. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 86p. (Tese de Doutorado)

VITORINO, A. C. T.; FERREIRA, M. M.; CURI, N.; LIMA, J. M.; SILVA, M. L. N. & MOTTA, P. M. F. Mineralogy, chemistry and stability of silt-size aggregates of soils from the Southeast Region of Brazil. Pesq. Agropec. Bras., 38:133-141, 2003.

VIÉGAS, R. A.; NOVAIS, R. F. & SCHULTHAIS, F. Availability of a soluble phosphorus source applied to soil samples with different acidity levels. R. Bras. Ci. Solo, 34:1125-1136, 2010.

YUSRAN, F. H. The relationship between phosphate adsorption and soil organic carbon from organic matter addition. J. Trop. Soils.,15:2010-2021, 2010.

CAPÍTULO II

SOLUBILIZAÇÃO DE FOSFATO NATURAL DE BAYÓVAR SOB EFEITO DOS DRENOS DE CÁLCIO E FÓSFORO E NÍVEIS DE ACIDEZ

RESUMO

A solubilização de fosfatos naturais (FN) em solo é dependente do pH deste solo e de seu poder de retirar (efeito dreno) fósforo (P) e Cálcio (Ca) da solução no entorno do FN, provenientes de sua dissolução. A compreensão deste mecanismo permite a previsão do comportamento de FNs em solos quanto à sua solubilização. Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da acidez e dos drenos-P e Ca sobre a solubilização do FN reativo de bayóvar. Amostras do FN, em solução aquosa, foram colocadas em um compartimento de diálise tipo cassette (Slide – A – Lyzzer G2 Dialysis Cassette) e este em um becker contendo 150 mL de uma solução aquosa com pH ajustado em 4,5 ou 6,0, onde drenos de P e de Ca, individualmente ou em suas combinações foram colocados. Os drenos testados foram: resina aniônica (RA); resina catiônica (RC); resina mista (RM); goethita (Goe); Goe+RA e Goe+RC; e um controle (FN apenas), em cinco repetições. Os valores de pH foram ajustados a cada dois dias. Os beckers (tratamentos) foram agitados po 12h diárias, durante 18 dias a 130 rpm e não mais até completar 30 dias de equilíbrio, devido a deterioração mecânica (rompimento) das membranas em alguns tratamentos. A suspensão foi filtrada, medindo-se no filtrado o P-solução, do resíduo sobre o papel de filtro extraiu-se o P-lábil, utilizando como extrator NH_4Cl 0,8 mol L^{-1} em HCL 2 mol L^{-1} ; o restante do resíduo e o papel de fitro foram submetidos a uma digestão nítrico-perclórica, determinando-se, no extrato, o P-residual. A Goe causou maior solubilização do FN, indicando ser o dreno-P, de modo geral semelhante ou de maior importância que o dreno-Ca. A RA, como dreno-P apenas causou semelhante ou maior solubilização do FN que a RC. A Goe+RA foi semelhante à Goe+RC, indicando a importância também do dreno-P como mecanismo de solubilização do FN. As RA e RC, semelhantemente, restringiram, de modo intenso, a característica dreno da Goe a pH 4,5 na solubilização do FN. Embora a Goe tenha causado, de modo geral, a maior solubilização do FN, ela causou, também, a menor formação de P-lábil, dada a provável formação posterior de P não-lábil. A RC apresentou, de modo geral, os maiores teores de P-solução, por ter causado solubilização do FN sem a retirada do P em solução, contrariamente ao ocorrido com

RA que, quando presente, adsorveu o P-solução. Na condição de pH menor (4,5), a solubilização do FN tendeu a ser maior que a pH 6,0, embora de maneira pouco efetiva, comparativamente aos efeitos dos drenos.

Palavras-chaves: Resina aniônica, resina catiônica, goethita, dreno-P, dreno-Ca.

INTRODUÇÃO

Formas iônicas do ácido ortofosfórico em solução do solo são, quimicamente, as mesmas, independente de suas origens, mineral ou orgânica, naturalmente existentes ou advindas da aplicação de fontes externas de P, com diferentes reatividades.

Concentrações ou atividades dessas formas iônicas de P em solução, em equilíbrio com suas fontes, em um solo, são dependentes do pH do meio e dos drenos para os produtos catiônicos e aniônicos que acompanham a dissolução (Novais et al., 2007; Ghosal & Chakraborty, 2012). Quando se consideram as fontes orgânicas de P, essa dependência vai ser variável com a temperatura, umidade e teores de nutrientes que qualificam a fertilidade do solo e governam a constante de decomposição de seus resíduos orgânicos (Guppy, et al., 2005; Habte & Osorio, 2012; Verma et al., 2012).

Para aplicação de uma mesma dose de P na forma de um fosfato natural (FN) em diferentes solos, o efeito do tempo (Freitas et al., 2013), do teor de argila (Sibanda et al., 2006; Freitas et al., 2013), do predomínio de argilas com cargas dependentes de pH ou silicatadas (Ker, 1995; Novais et al., 2007), revolvimento do solo de modo a renovar o dreno de seus produtos da dissolução (Novais et al., 1985; Kirk & Nye, 1986), acidez variável que irá alterar a cinética de solubilização (Hammond et al., 1986; Rajan et al., 1996; Compaore et al., 2011), teor de matéria orgânica, como um dreno preferencial para o Ca solubilizado (Robinson & Syers, 1990; Corrêa et al., 2005) irá, em essência, alterar a concentração do P em solução, aumentando-a, como no caso da acidez, ou diminuindo-a, como consequência do efeito dos drenos de P como um produto da dissolução do FN (Novais et al., 2007).

As concentrações de Ca e P no entorno das partículas do FN comandam o equilíbrio da dissolução de FN; portanto, espera-se que ao retirar algum desses produtos, o equilíbrio se desloque no sentido de uma maior solubilização do FN. Esses dois drenos (para Ca ou para P), em condições naturais nos solos, tendem a ser

excludentes, isto é, solos com maior dreno-Ca – maior CTC e menor Poder Tampão do Fosfato (PTF) – possuem normalmente menor dreno-P. Sendo assim, em solos mais jovens, com maior proporção de argilas 2:1 e, conseqüentemente, maior concentração de cargas negativas e maior capacidade de deslocar o equilíbrio no sentido da dissolução, espera-se, como conseqüência do maior dreno-Ca, uma maior solubilização do FN (Khasawneh & Doll, 1978; Robinson & Syers, 1990; Robinson et al., 1994).

Ainda, no sentido do efeito dreno, a difusão dos elementos, produtos da dissolução, pode ser outro fator que contribui com a solubilização, sendo ela em um solo cultivado intensificada pela planta (dreno-planta) ou com uma cinética de solubilização reduzida em um solo não cultivado, onde não se tem um maior gradiente de concentração dos produtos da dissolução dada a não absorção de Ca e P pela planta, comparativamente à presença de apenas o dreno-solo. A contribuição da variável difusão na solubilização do FN tem importância especial para solos arenosos, tidos como inadequados para a utilização de FNs, dada a menor expressão dos drenos – Ca e P – nesta condição (Kaminski & Mello, 1984). Portanto, a difusão como um dreno efetivo para a solubilização, solos arenosos, que possuem este fator facilitado, são tidos também como apropriados para a aplicação de FNs (Novais & Smyth, 1999).

Esses mecanismos de solubilização podem ser oriundos tanto do dreno-solo quanto do dreno-planta, porém o que não é muito claro na literatura é o quanto esses drenos são antagônicos – normalmente o que favorece o dreno-solo e a solubilização do fosfato natural não favorece o dreno-planta, sua absorção de P, ou seja, o que gera uma maior solubilização do FN não implica, necessariamente, maior crescimento da planta (Novais et al., 2007). Compreende-se essa diversidade entre os drenos solo e planta como conseqüência dos produtos formados nesta fase de exaustão das formas iônicas do P da solução do solo. A retirada do Ca pelo solo (dreno-solo) via adsorção por eletrostática, reversível e não competitiva com as plantas, não é, portanto, diferente quanto à absorção deste nutriente pela planta (dreno-planta), diretamente da solução do solo (Robinson et al., 1992).

Assim, a passagem do Ca estrutural, mineral, ocorre, via solução, para a planta ou por um passo a mais via forma trocável e depois, novamente, em solução e, finalmente, planta. Por outro lado, a seqüência P iônico na solução do solo, adsorvido por covalência (troca de ligantes) na fase mineral do solo leva à sua conversão em forma não-lábil, agora em um equilíbrio com o P em solução desfavorável à planta (Sibanda et al., 2006). Efeito de dreno semelhante do dreno-P-planta causa a solubilização de FNs pelo consumo de P-iônico, mas com um retorno diferente do

dreno-P-solo, uma vez que no primeiro caso a solubilização acontece e a planta que a induziu absorve o P; no segundo não necessariamente (Khasawneh & Doll, 1978). Portanto, o dreno-P-solo causa solubilização de FNs e imobilização do P drenado em formas não mais disponíveis às plantas enquanto o dreno-P-planta, com efeito prático semelhante ao anterior, mas com o retorno do benefício à planta.

Questionamentos sobre qual dos dois drenos – Ca ou P – é o mais efetivo na solubilização de FNs têm indicado ser o dreno-Ca mais efetivo que o dreno-P, e ambos até mesmo mais efetivos que o efeito da acidificação do meio (Robinson & Syers, 1990; Corrêa et al., 2005; Freitas, et. al. 2013). Espera-se, assim, uma cinética de solubilização de FNs menos expressiva em solos tropicais, distrófico, com baixa CTC efetiva (condição para menor efetividade do dreno-Ca) que naqueles menos intemperizados, com elevada CTC efetiva (condição para maior efetividade do dreno-Ca) (Sibanda et al., 2006).

Barnes & Kamprath (1975) encontraram resultados muito mais efetivos para o suprimento de P para as plantas ao usar fosfato natural em solos orgânicos (elevada efetividade do dreno-Ca), quando comparados ao seu uso em solos minerais (menor efetividade deste dreno), sugerindo que o dreno – P de solos tropicais não é tão efetivo quanto o dreno de solos mais jovens.

A comparação de um dreno-P constituído por uma resina aniônica, com o P reversível, e que se assemelha à própria planta, ao absorver este o nutriente (Raij et al., 1986; Amer et al., 1995), e com o de um oxihidróxido de Fe com a formação de P não-lábil (Gonçalves et al., 1989; Sibanda et al., 2006), indica sobre possíveis diferenças entre estes dois drenos – P quanto à estabilidade menor ou maior do P retido e de sua efetividade para as plantas.

O objetivo deste trabalho foi verificar os efeitos de acidez e dos drenos P e Ca dos produtos da dissolução, sobre a solubilização do fosfato reativo de bayóvar.

MATERIAL E MÉTODOS

A fonte de P utilizada foi uma amostra do fosfato natural (FN) reativo de bayóvar, constituído de 29 % de P_2O_5 , de origem sedimentar, com elevada substituição isomórfica do fosfato por carbonato e de flúor por hidroxila e elevada superfície específica. A amostra foi passada em peneira de 100 mesh (0,254 mm) e seca em estufa à temperatura de 70 °C. O teor total de P deste material (17 % de P) foi determinado por

espectrofotometria em um extrato da digestão ácida com água régia na proporção de 3:1 de ácido nítrico e clorídrico (Braga & Defelipo, 1974).

Para avaliar a solubilização do FN em uma subamostra de 100 mg, foram utilizados três drenos individualmente ou com suas combinações, suspensos em solução aquosa: resina aniônica (RA) – IRA Amberlite-400 (dreno-P); resina catiônica (RC) – IRA Amberlite-120 (dreno-Ca); resina mista (RM) – 50 % RA e 50 % RC - (drenos-P e Ca); goethita sintética da Sigma-Aldrich® (Goe) (dreno-P) e as combinações Goe+RA (drenos-P) e Goe+RC (drenos-P e Ca). O preparo das resinas seguiu o protocolo utilizado por Raij & Quaggio (2001). As suspensões tiveram a acidez do meio – solução aquosa - ajustadas a pH 4,5 ou 6,0 com HCl 0,1 mol L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Os tratamentos foram dispostos em blocos inteiramente casualizados, segundo o fatorial [((6 + 1) x 2)], sendo os sete drenos e um controle (testemunha) contendo apenas o FN, cada tratamento em duas condições de acidez (pH 4,5 e 6,0), e cinco repetições.

Membranas de diálise tipo cassette (Slide-A-Lyzer G2 Dialysis Cassette), com capacidade de 1 a 3 mL, contendo, internamente, o FN, e os drenos, externamente, em suas diversas combinações, como já definidas, em 150 mL da solução, com pH ajustado em 4,5 ou 6,0, em equilíbrio com o tratamento, foram colocados em beakers com capacidade de 200 mL que representaram a unidade experimental. Esses beakers, com os cassettes com o fosfato, imersos na solução com os valores de pH ajustados mais os drenos em suspensão aquosa, foram mantidos em agitação por 12 h diárias, em agitador horizontal a 130 rpm, durante 18 dias a 130 rpm e, não mais até completar 30 dias de equilíbrio, devido a deterioração mecânica (rompimento) das membranas em alguns tratamentos.

Após o tempo de equilíbrio, as suspensões aquosas com os drenos foram filtrados em papel de filtro Whatman lento, determinando-se no filtrado o P-solução; o resíduo sobre o papel de filtro foi lavado com o extrator NH₄Cl 0,8 mol L⁻¹ em HCl 2,0 mol L⁻¹, utilizado no protocolo para a extração do P da resina e tido como adequado para a extração de formas disponíveis de P, segundo Raij & Quaggio (2001), o que se denominou P-lábil. Este mesmo resíduo, juntamente com o papel de filtro, foi submetido à digestão ácida, com água régia na proporção de 3:1 de ácido nítrico e clorídrico, para a determinação, no extrato, o que se denominou P-residual. A somatória dos valores de P-solução, P-lábil e P-residual denominou-se P-total. Em todos os casos o P extraído foi determinado por espectrofotometria, segundo Braga & Defelipo (1974).

Inicialmente, verificou-se a normalidade dos erros e a homogeneidade da variância. Para os dados em desconformidade, realizou-se a transformação segundo Box & Cox (1964). Os resultados foram submetidos à análise de variância e o efeito do pH (as duas condições de acidez do meio) foi avaliado por meio do teste F. O efeito dos drenos e suas combinações na solubilização do fosfato natural foi avaliado pelo teste de Tuley a 5 %.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A maior solubilização do bayóvar (Quadros 1 e 2), foi causada pela goethita (Goe), individualmente, a pH 4,5, ou por ela e suas combinações com as resinas aniônica (RA) e catiônica (RC) a pH 6,0, o que indica a maior importância do dreno-P, contrariamente ao que diz a literatura (Robinson & Syers, 1990; 1994; Freitas et al., 2013) que enfatiza a maior importância do dreno-Ca, como agente da solubilização de fosfatos naturais (FN). Assim, solos tropicais, muito intemperizados, com elevados teores de oxihidróxidos, devem causar grande solubilização de FNs, embora com menores teores de P-lábil, como observado, de modo geral, neste trabalho, o que caracteriza a efetiva solubilização de FNs nestas condições sem, contudo, favorecer a planta, como enfatizado por Novais & Smyth (1999). Nesta condição, a solubilização intensa causada pela Goe gera rápida formação de P-lábil seguida por também rápida formação de P-não lábil, muito pouco acessível às plantas (Gonçalves et al., 1989).

Entre as resinas, a RA, como dreno-P apenas, causou, a pH 4,5, solubilização semelhante à da RC, indicando que o dreno-P é semelhante ao dreno-Ca, como agente de solubilização do FN, mais uma vez contrário ao que diz a literatura que enfatiza o dreno-Ca como o mais importante, como já comentado.

O dreno Goe+RA, com dupla e exclusiva função como dreno-P, foi tão efetivo quanto a Goe+RC, enfatizando, de novo, ser o dreno-P tão efetivo quanto o dreno-Ca para a solubilização do bayóvar.

É também interessante notar que a RA e RC, semelhantemente, restringiram fortemente, a pH 4,5, a função-dreno da Goe. Como uma hipótese para esse fato seria a RA, com seu comportamento catiônico, competindo com cargas da Goe; por outro lado, observou-se efeito semelhante para a RC como ocorre com a matéria orgânica do solo bloqueando cargas de oxihidróxidos do solo, diminuindo fortemente em muitos casos a adsorção/retenção de P em solos (Andrade et al., 2003; Fernández et al., 2008).

Possivelmente, algum efeito físico pela presença das resinas, como diminuição de contato, ocorra.

A resina mista (RM), como drenos-P e Ca, causou, a pH 4,5, solubilização semelhante à RA sozinha. Mais uma vez, como já comentado, o dreno-P com efeito aparentemente exclusivo como agente solubilizador do FN, com comportamento semelhante ao do dreno-Ca, quanto a essa função.

A RM foi o dreno com maior P-lábil, embora com pequena solubilização do FN, como também já comentado. É interessante observar que a RC sozinha tendeu a apresentar os maiores valores de P-solução; a provável solubilização causada pelo dreno-Ca, não retirou o P da solução como ocorreu com a RA ou com a RM, esta com efeito intermediário às duas resinas.

Os menores valores de P-solução, como esperado, foram obtidos para a RA ou mesmo desta com a Goe (Goe+RA), com efeito duplo do dreno para o P-solução, contrastando com a RC que gera solubilização, mas não a efetiva retirada (adsorção) do P-solução; por outro lado a Goe gera grande solubilização como dreno-P e, ao mesmo tempo, é um grande dreno para o P-solução.

O muito baixo teor de P-lábil, obtido com a Goe (solubiliza o FN e rapidamente transforma o P solubilizado em P-não lábil) é aumentado quando ela se junta à RA (a pH 4,5). Pode-se imaginar, assim, que o aumento do teor de MO em solos, como no caso do da adoção de práticas de manejo conservacionistas como o plantio direto, faz com que a solubilização de FNs ou a retenção pouco reversível de P proveniente de formas solubilizadas causadas pela Goe e, imagina-se, o mesmo ocorrendo com os oxihidróxidos, de modo geral, tenha a efetividade dessas fontes de P para as plantas aumentada, como sugere o tratamento Goe + RA.

Quanto ao efeito do pH, observa-se, de modo geral, que o teor de P-solução aumentou com o aumento da acidez (pH 4,5) - causou maior solubilização ($p < 0,05$) que a obtida a pH 6,0; para o P lábil a tendência é a mesma, mas com exceções não explicáveis a não ser pela quase impossibilidade que houve de ajustar os valores de pH à aqueles estabelecidos como tratamento.

Para o P-total o efeito do pH foi ainda menor e não consistente como esperado pelas dificuldades de ajuste de seus valores, como já comentado, e pelo menor efeito da acidez, na faixa testada, comparativamente aos drenos-P e Ca, como observado na literatura (Robinson & Syers, 1990; Viégas et al., 2010).

Quadro 1. Teor de P na solução de equilíbrio, na fração lábil, residual e total após 30 dias de contato do fosfato natural de bayóvar com drenos de P e Ca, em dois valores de pH

Dreno	P Solução		P Lábil		P Residual		P Total	
	pH		pH		pH		pH	
	4,5	6,0	4,5	6,0	4,5	6,0	4,5	6,0
	-----mg L ⁻¹ -----							
Resina aniônica	0,042 c	0,052 d	1,56 a b	0,674 c	16,2 b	12,1 c	17,8 cd	12,7 c
Resina catiônica	2,21 a	1,76 a	1,06 abc	0,244 e	9,35 b	8,75 d	12,6 c	10,7 b
Resina mista	0,463 b	0,062 d	4,04 a	3,58 a	13,91 b	16,1 c	18,4 c	19,7 b
Goethita	0,676 ab	0,162 c	0,040 e	0,738 c	2014 a	3138 a	2014 a	3139 a
Goethita+resina aniônica	0,036 c	0,088 cd	1,85 a	1,10 b	471,1 a	543,9 ab	472,9 b	545,1 a
Goethita+resina catiônica	1,62 a	0,592 b	0,665 cd	1,33 d	464,9 a	454,2 b	467,2 b	456,1 a
Controle	1,94 a	0,460 b	0,638 d	0,186 e	0,046 c	0,321 e	2,62 d e	0,967 d
CV %	40,3		34,7		50,9		50,4	

P solução: P na suspensão contendo os drenos; P Lábil: P após extração com o extrator NH₄Cl 0,8 mol L⁻¹ em HCL 2 mol L⁻¹; P total: P após digestão ácida. Resultados na mesma coluna, seguidas pela mesma letra, não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5 %.

Quadro 2. Percentual de P na solução de equilíbrio, na fração lábil, residual e total após 30 dias de contato do fosfato natural de Bayóvar com drenos de P e Ca, em dois valores de pH

Dreno	P solução		P Lábil		P Residual		P Total	
	pH		pH		pH		pH	
	4,5	6,0	4,5	6,0	4,5	6,0	4,5	6,0
	-----%-----							
Resina aniônica	0,006 e	0,008 c	0,016 bc	0,007 cd	0,405 b	0,301 b c	0,427 cd	0,315 c
Resina catiônica	0,331 a	0,264 a	0,011 bcd	0,002 ef	0,234 c	0,219 c	0,575 c	0,485 b
Resina mista	0,069 d	0,009 c	0,040 a	0,036 a	0,232 bc	0,401 b	0,938 c	0,447 b
Goethita	0,101 cd	0,024 c	0,000 e	0,007 c	50,4 a	78,4 a	50,5 a	78,4 a
Goethita+resina aniônica	0,005 e	0,013 c	0,018 b	0,011 b	11,8 a	9,06 a	11,8 b	9,2 a
Goethita+resina catiônica	0,244 ab	0,089 b	0,007 cde	0,013 de	11,6 a	11,3 a	11,9 b	11,5 a
Controle	0,290 ab	0,069 b	0,006 cde	0,002 f	0,001 d	0,008 d	0,298 de	0,079 d
CV %	40,3		34,7		50,9		50,4	

P solução: P na suspensão contendo os drenos; P Lábil: P após extração com o extrator NH₄Cl 0,8 mol L⁻¹ em HCL 2 mol L⁻¹; P total: P após digestão ácida. Resultados na mesma coluna, seguidas pela mesma letra, não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5 %.

CONCLUSÕES

1. A goethita (Goe) causa, de modo geral, destacada solubilização do fosfato natural de bayóvar (FN) comparativamente aos demais drenos: as resinas individualizadas ou em combinação com a goethita.
2. A Goe tem seu efeito de solubilização limitado pelas resinas com ela combinadas.

3. A maior solubilização causada pela Goe leva a menor disponibilidade de P para as plantas.
4. A característica predominante de dreno-P dos tratamentos é, de modo geral, tão efetiva como a do dreno-Ca, como fator de solubilização do FN.
5. O efeito da acidez sobre a solubilização, embora ocorra, mostra-se pouco efetivo, comparativamente ao efeito dos drenos.

REFERÊNCIAS

- AMER, F.; BOULDIN, C. A.; BLACK, C. A. Q. & DUCKE, F. R. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin absorption and ^{32}P equilibration. *Plant Soil*, 6: 391-407, 1955.
- ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ V, V. H., & NOVAIS, R. F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:1003-1011, 2003.
- BARNES, J.S.; KAMPRATH, E.J. Availability of North Caroline rock phosphate applied to soils. Raleigh: North Carolina State University, 1975. 23p. (Agricultural Experiment Station. Technical Bulletin, 229).
- BOX, G. E. P. & COX, D. R. Analysis of transformations (with discussion). *J. Roy. Statist. Soc.*, 26:211-252, 1964.
- BRAGA, J.M.; DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *R. Ceres*, v.21, p.165-170, 1974.
- COMPAORE, E.; FARDEAU, J. C. & MOREL, J. L. Greenhouse evaluation of agronomic effectiveness of unacidulated and partially acidulated phosphate rock from Kodjari and the effect of mixed crop on plant nutrition. *Spr. Sci. Bus. Med.* 2011
- CORREIA, R. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; SOUZA, S. K. S.; FREIRE, F. J. & SILVA, G. B. Gafsa rock phosphate and triple superphosphate for dry matter productions and uptake by corn. *Sci. Agric.*, 62,159-164, 2005.
- FERNÁNDEZ I. R.; NOVAIS, R. F.; NUNES, F. N.; & KER, J. C. Reversibilidade de fósforo não-lábil em solos submetidos à redução microbiana e química. II - extrações sucessivas do fósforo pela resina de troca aniônica. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:2319-2330, 2008.
- FREITAS, I. F.; NOVAIS, R. F.; VILLANI, E. M. A. & NOVAIS, S. V. Phosphorus extracted by ion exchange resins and Mehlich-1 from Oxisol (Latosols) treated with different phosphorus rates and sources for varied soil-source contact periods. *R. Bras. Ci. Solo*, 37:667-677, 2013.
- GHOSAL, P. K. & CHAKRABORTY, T. Comparative solubility study of four phosphatic fertilizers in different solvents and the effect of soil. *Resour. Environ.*, 2:175-179, 2013.
- GONÇALVES, J.L.M.; NOVAIS, R.F.; BARROS, N.F.; NEVES, J.C.L. & RIBEIRO. A.C. Cinética da transformação de fósforo-lábil em não-lábil, em solos de cerrado. *R. Bras. Ci. Solo*, 13:13-24, 1989.
- GUPPY, C. N.; MENIZIES, N. W.; MOODY, P. W. & BLAMEY, F. P. C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter soil. *Aust. J. Soil Res.*, 43: 189-202, 2005.

- HABTE, M. & OSORIO, N. W. Effect of nitrogen form on the effectiveness of a phosphate-solubilizing fungus to dissolve rock phosphate. *J Biofertil. Biopestici.* 3:5, 2012.Ki
- HAMMOND, L. L.; CHIEN, S. H. & MOKWUNYE, A. U. Agronomic value of unacidulated and partially acidulated phosphate rocks indigenous to the tropics. *Adv. Agron.* 40:89-140, 1986.
- KAMINSKI, J. & MELLO, F. A. F. Época de aplicação de fosfatos em relação ao calcário no suprimento de fósforo ao sorgo. *R. Bras. Ci. Solo*, 8:297-300, 1984.
- KHASAWNEH, F. E. & DOLL, E. C. The use of phosphate rock for direct application to soil. *Adv. Agron.*, 30:159-206, 1978.
- KER, J. C. Mineralogia, sorção e desorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1995. (Tese de Doutorado)
- KIRK, G. J. D. & NYE, P. H. A sample model for predicting the rates of dissolution of sparingly soluble calcium phosphates in soil. *J. Soil Sci.*, 37:541-554, 1986.
- NOVAIS, R. F.; BAHIA FILHO, A. F. C.; RIBEIRO, A. C. & VASCONCELOS, C. A. Solubilização de fosfatos incubados com amostras de Latossolos submetidas a diferentes números de revolvimento. *R. Bras. Ci. Solo*, 9:23-26, 1985.
- NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. & NUNES, F. N. Fósforo. In: (eds. NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B. & NEVES, J. C. L.) p.471-550. SBCS, Viçosa, 2007. *Fertilidade do Solo*, 1017p.
- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J. A. Determinação de fósforo, cálcio, magnésio e potássio extraídos com resina trocadora de íons. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J. A., eds. *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*, Capinas: Secretaria de Agricultura e Abastecimento, APTA/IAC, 2001. p. 189-199.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; SILVA, N.M. da. Extraction of phosphorus, potassium, calcium, and magnesium from soils by an ion-exchange resin procedure. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.17, n.5, p.547-566, 1986.
- RAJAN, S. S. S.; WATKINSON, J. H. & SINCLAIR, A. G. Phosphate rocks for direct application to soils. *Adv. Agron.*, 57:77-159, 1996.
- ROBINSON, J. S. & SYERS, J. K. A critical evaluation of the factors influencing the dissolution of Gafsa phosphate rock. *J. Soil Sci.*, 41: 597-605, 1990.
- ROBINSON, J. S.; SYERS, J. K. & BOLAN, N. S. Importance of proton supply and calcium-sink size in the dissolution of phosphate rock materials of different reactivity in soil. *J. Soil Sci.*, 43: 447-459, 1992.

- ROBINSON, J. S.; SYERS, J. K. & BOLAN, N. S. A simple conceptual model for predicting the dissolution of phosphate rock in soils. *J. Sci. Food Agric.*, 64:397-403, 1994.
- SIBANDA, H. M. & YOUNG, S. D. Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils. *J. Soil Sci.*, 37:197-204, 2006.
- VERMA, S. L.; PENFOLD, C. & MARSCHNER P. Mobilization of rock phosphate by surface application of compost. *Biol. Fertil. Soils*, 49:287-294, 2012.
- VIÉGAS, R.A.; NOVAIS, R.F. & SCHULTHAIS, F. Availability of a soluble phosphorus source applied to soil samples with different acidity levels. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:1125-1136, 2010.

CONCLUSÕES GERAIS

1. O desgaste da acidez dos extratores Mehlich-1 (M-1) e do fosfato monocálcico em ácido acético (FMCa), é pouco expressivo, indicando o pequeno efeito prático deste desgaste na análise de P e de S disponíveis do solo.
2. O desgaste descontínuo do SO_4^{2-} do M-1 ocorre em solos com até valores intermediários do PTF (de P-rem), num modelo “linear-plateau”. Por outro lado, o desgaste do H_2PO_4^- do FMCa é linear, contínuo, em toda a amplitude de variação do P-rem.
3. O modelo descontínuo para o desgaste do M-1 indica um modelo também descontínuo para a interpretação do P-disponível de solos. Por outro lado, o modelo linear observado para o FMCa indica relacionamento também linear entre os níveis críticos de S e os valores de P-rem dos solos, como adotado atualmente.
4. A goethita (Goe) causa, de modo geral, destacada maior solubilização do fosfato natural de bayóvar (FN), comparativamente ao que os demais drenos: as resinas individualizadas ou em combinação com a goethita.
5. A Goe tem seu efeito de solubilização limitado pelas resinas ou com elas combinadas.
6. A maior solubilização causada pela Goe causa, em contra partida, menores teores de P-lábil.
7. A característica predominante de dreno-P dos tratamentos é, de modo geral, mais efetiva que a do drano-Ca, como fator de solubilização do FN.
8. O efeito da acidez sobre a solubilização, embora ocorra, mostra-se muito efetivo, comparativamente ao efeito dos drenos.

APÊNDICE

Quadro 1A. Análise de variância do enxofre no extrator Mehlich-1 (S no M-1), do pH no Mehlich-1 (pH no M-1), do fósforo no extrator fosfato monocálcico em ácido acético (P no FMCa) e do pH no extrator fosfato monocálcico em ácido acético (pH no FMCa)

FV	GL	QM S no M-1	QM pH no M-1	QM P no FMCa	QM pH no FMCa
P-rem	16	10927,5408**	0.01937304**	2390,27293**	0.00002544**
Resíduo	34	644,4797**	0.00031176**	1,77227**	0.00000088**
CV (%)	-	9,51	1,33	2,54	0.30

**Significância a 1 % de probabilidade pelo teste F.

Quadro 2A. Análise de variância do teor de P-solução, P-lábil, P-residual e P-total

FV	GL	QM P-solução	QM P-lábil	QM P-residual	QM P-total
Drenos dentro de pH 4,5	6	0,06078961*	0,052077*	2,55845176*	0,20541357*
Drenos dentro de pH 6,0	6	0,0349012*	0,04306743*	2,58081545*	0,30272167*
Resíduo	41	0,00220482	0,00702979	0,00999982	0,0012722
CV (%)	-	20,18	27,05	7,62	9,00

*Significância a 5 % de probabilidade pelo teste F

Quadro 3A. Análise de variância do percentual de P-solução, P-lábil, P-residual e P-total

FV	GL	QM P-solução	QM P-lábil	QM P-residual	QM P-total
Drenos dentro de pH 4,5	6	0,0166992*	0,0003992*	0,2896695*	0,2054136*
Drenos dentro de pH 6,0	6	0,006308*	0,0002435*	0,2995471*	0,3027217*
Resíduo	41	0,0006573	0,0000157	0,0003969	0,0012722
CV (%)	-	30,81	33,43	6,48	9,00

*Significância a 5 % de probabilidade pelo teste F.

Figura 1A. Membrana de diálise e sua deterioração física devido à agitação.

