

MATHEUS SAMPAIO CARNEIRO BARRETO

FERTILIZANTES FOSFATADOS ALTERNATIVOS E CINÉTICA DE
ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DE DIFERENTES
MINERALOGIAS TRATADOS COM BIOCARVÃO

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
2015

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

T

B273f
2015

Barreto, Matheus Sampaio Carneiro, 1990-

Fertilizantes fosfatados alternativos e cinética de adsorção de fósforo em solos de diferentes mineralogias tratados com biocarvão / Matheus Sampaio Carneiro Barreto. – Viçosa, MG, 2015.

x, 57f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Roberto Ferreira de Novais.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Fertilidade do solo. 2. Fertilizantes fosfatados.
3. Calagem do solo. 4. Cinética química. 5. Sustentabilidade.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos.
Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas.
II. Título.

CDD 22. ed. 631.422

MATHEUS SAMPAIO CARNEIRO BARRETO

FERTILIZANTES FOSFATADOS ALTERNATIVOS E CINÉTICA DE
ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DE DIFERENTES
MINERALOGIAS TRATADOS COM BIOCARVÃO

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: 13 de julho de 2015.



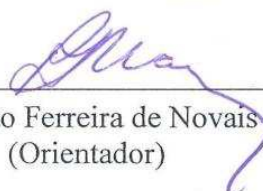
Leonardus Vergutz
(Coorientador)



Reinaldo Bertola Cantarutti



Jairo Tronto



Roberto Ferreira de Novais
(Orientador)

À minha família, principalmente aos meus pais Antônio e Betânia pelo amor, esforço e
confiança.

Aos meus avós maternos, Seu Liberato (*in memoriam*) e Dona Solange pela criação e
exemplos de vida.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio incondicional.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos por todos esses anos de aprendizado e oportunidade de realização do meu mestrado.

Ao Prof. Novais pela orientação, mas, sobretudo o exemplo profissional e dedicação à Ciência do Solo.

Aos Professores Reinaldo Cantarutti e Jairo Tronto por aceitarem compor a banca de defesa e sugestões para a dissertação.

Aos professores Ivo Ribeiro, Mattiello, Leonardus, Leônidas pela amizade e aos bons conselhos para formação pessoal e acadêmica.

Aos professores e demais funcionários do Departamento de Solos.

Aos colegas do Laboratório de Isótopos Estáveis pela agradável convivência.

Aos amigos das repúblicas Tratorando, Boca do Leão, Toca do Tatu por me acolherem durante esses anos de Viçosa.

À Adrielly pelo amor e companheirismo dedicados a mim.

A todos que fizeram parte da minha vida em algum momento, mas fazem parte da minha história e de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos meu sincero MUITO OBRIGADO!!!

BIOGRAFIA

MATHEUS SAMPAIO CARNEIRO BARRETO, filho de Antônio Carlos Silva Barreto e Betanhia Sampaio Carneiro Barreto, nasceu em 19 de setembro de 1990, em Feira de Santana, Ba.

Em 2008, concluiu o 2º grau no Colégio Modelo Luís Eduardo Magalhães, em Feira de Santana, BA.

Em 2014, diplomou-se Engenheiro Agrônomo pela Universidade Federal de Viçosa.

Em março de 2014, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, em nível de Mestrado, na área de concentração em Fertilidade do Solo, na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, MG, submetendo-se à defesa de dissertação em julho de 2015.

CONTEÚDO

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	1
CAPÍTULO 1	3
EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FERTILIZANTES FOSFATADOS ACIDULADOS COM EFLUENTE DA INDÚSTRIA METALÚRGICA	
RESUMO.....	3
INTRODUÇÃO	4
MATERIAL E MÉTODOS	5
Caracterização dos fertilizantes e do solo	5
Condução do experimento	7
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	8
Eficiência Agronômica Relativa (EAR)	8
Teores de P exportado e taxa de sua recuperação (RP)	13
Teores foliares de metais pesados	17
IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS	17
CONCLUSÕES	18
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	18
CAPÍTULO 2	22
FRACIONAMENTO E ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE FÓSFORO EM SOLO: PROPOSIÇÃO DE UM MÉTODO	
RESUMO.....	22
INTRODUÇÃO	23
MATERIAL E MÉTODOS	24
Caracterização do solo	24
Método proposto de fracionamento de P do solo.....	25
Determinações de espectros XANES.....	27

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
Teores de P extraídos pelo fracionamento	28
Análises XANES	29
CONCLUSÕES	32
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32
CAPÍTULO 3	35
CINÉTICA DE SORÇÃO E FRACIONAMENTO DE FÓSFORO EM SOLOS DE DIFERENTES MINERALOGIAS TRATADOS COM BIOCARVÃO	
RESUMO.....	35
INTRODUÇÃO	36
MATERIAL E MÉTODOS	37
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
CONCLUSÕES	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
CONCLUSÕES GERAIS	57

RESUMO

BARRETO, Matheus Sampaio Carneiro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2015. **Fertilizantes fosfatados alternativos e cinética de adsorção de fósforo em solos de diferentes mineralogias tratados com biocarvão.** Orientador: Roberto Ferreira de Novais. Coorientadores: Leonardus Vergutz e Leônidas Carrijo Azevedo Melo.

A demanda mundial por alimentos, fibras e energia obriga a exploração de novas áreas e aumento de produtividade em áreas cultivadas. Em solos tropicais, com elevado grau de intemperização, o P é o nutriente mais limitante à produção vegetal, havendo a necessidade de fertilizações em quantidade e frequência elevadas. O desenvolvimento de novas fontes de P reutilizando subprodutos industriais e, ou, fontes marginais apresenta relevância para assegurar o fornecimento de fertilizantes, preservando recursos naturais. No solo, os fenômenos químicos de sorção e dessorção são os principais processos que controlam a dinâmica de P. Os oxihidróxidos de Fe e Al possuem elevada capacidade de reter o P, tornando a mineralogia importante fator de controle da disponibilidade deste nutriente. A adição de materiais orgânicos como o biocarvão pode contribuir para reduzir a sorção de P. Assim, o objetivo principal deste estudo foi avaliar a eficiência agrônômica de fertilizantes fosfatados alternativamente acidulados com efluente ácido e estudar a cinética de sorção e fracionamento de P em solos de diferentes mineralogias tratados com biocarvão. No capítulo I, no estudo sobre fertilizantes, foi montado um experimento em casa de vegetação com os tratamentos arranjados em um esquema fatorial $(8 \times 2) + 1$, sendo oito fertilizantes fosfatados: Araxá, Patos de Minas e Bayovar *in natura*, estes mesmos em suas formas parcialmente aciduladas (FNPA) com efluente e duas fontes solúveis de P (superfosfato simples e superfosfato triplo), em duas doses de P (300 e 600 mg dm⁻³), mais um controle, sem a aplicação de P. Foram cultivados milho, soja e aveia-branca em sucessão. Foram avaliados a eficiência agrônômica e os teores de metais pesados no tecido vegetal. A acidulação com efluente foi eficiente no aumento da reatividade e consequente melhoria da eficiência agrônômica dos fosfatos naturais. Não houve incrementos nos teores de metais potencialmente tóxicos nos tecidos foliares com a aplicação das fontes de P. No capítulo II, no estudo sobre interação solo-P, em um solo de fertilidade construída, utilizou-se um novo método de fracionamento com extração sequencial que, em resumo, estabelece as frações de P nos compartimentos: solúvel, lábil, associado aos oxihidróxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade, com baixa energia de

retenção de P (ABE), e associado aos oxihidróxidos de Fe e Al de alta cristalinidade com alta energia de retenção de P (AAE). Foi coletada uma amostra após cada etapa do fracionamento para especiação do P por espectroscopia de absorção de raiosX (XANES), com intuito de estabelecer quais são as espécies extraídas em cada etapa. A técnica XANES confirmou que diferentes frações de P no solo são extraídas durante as etapas de fracionamento. No capítulo III, no estudo de cinética de adsorção, dois solos de mineralogia contrastante foram tratados com ou sem calagem e, ou, biocarvão e postos para agitar numa solução com concentração de P equivalente a 50 % da capacidade máxima de adsorção de P de cada tratamento, durante os tempos de 0,5; 1, 3, 12, 24, 72, 120, 240 e 480 h. Após cada tempo, foi coletado o sobrenadante e determinado o P na solução de equilíbrio. Ao final dessa etapa de adsorção, iniciou-se o fracionamento de P pelo método descrito no capítulo II nos tempos de 1, 12, 24, 120, 240, 480 h. Assim, foram determinados o modelo cinético de adsorção e os efeitos dos tratamentos na distribuição de P nos diferentes compartimentos ao longo dos tempos de agitação. A adsorção de P é rápida, principalmente no solo de mineralogia gibbsítica, assumindo um modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A calagem reduziu a velocidade da adsorção e manteve o P em frações mais lábeis por mais tempo. A adição de biocarvão não apresentou alteração significativa sobre a cinética de adsorção de P.

ABSTRACT

BARRETO, Matheus Sampaio Carneiro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2015. **Alternative phosphate fertilizer and phosphorus adsorption kinetics in different soil mineralogy treated with biochar.** Adviser: Roberto Ferreira de Novais. Co-advisers: Leonardus Vergutz and Leônidas Carrijo Azevedo Melo

The increasing world demand on food, fibers and energy has compelled us to explore more areas and increase the productivity of current cultivated areas. In highly weathered tropical soils phosphorus (P) is the most limiting nutrient to plant nutrition, been necessary copious and elevated doses of fertilizers. In this context, the development of new P sources reusing industrial sub products and/or marginal sources to ensure the fertilizers supply, preserving natural resources is of high importance. In soil, the sorption and desorption chemical phenomena are the main processes that control P dynamics. The Fe and Al oxyhydroxides have a high P retention capacity, making the soil mineralogy an important factor controlling P availability. The addition of organic materials such as bio-char can contribute to the reduction of P sorption. Thus, the main objective of this study is to assess the agronomic efficiency of phosphate fertilizers acidulated with an acid effluent and to study the P sorption and fractioning kinetics in soils with different mineralogy which had been previously treated with biochar. In Chapter I, an $(8 \times 2) + 1$ factorial experiment in a greenhouse, with eight different phosphate fertilizers (Araxa, Patos de Minas and Bayovar *in natura* and acidulated, simple superphosphate and triple superphosphate) and two P doses (300 and 600 mg dm⁻³), plus a no P application treatment (control) was assembled. Maize, soy and white-wheat were cultivated in succession and the agronomic efficiency and heavy metal content in plant tissue were analyzed. The acidulation with effluent was efficient as it increased the reactivity and consequently improved the agronomic efficiency when compared to the *in natura* P sources. There was no increase in potentially toxic metals in the plant tissue. Chapter II, a soil-P interaction study, where a new sequential fractioning method was applied on a soil with constructed fertility, allowing to segregate P fractions in the following compartments: soluble, labile, associated to Fe and Al oxyhydroxides of low crystallinity and low P retention energy (ALE) and associated to Fe and Al oxyhydroxides of high crystallinity and high P retention energy (AHE). After each fractioning step a sample was collected and analyzed by X-ray absorption near edge structure (XANES), in order to establish which species are extracted

in each step. The analysis confirmed that different soil P fractions were extracted during each step. Chapter III, an adsorption kinetic study, two soils of contrasting mineralogy were treated with and without the addition of lime and /or bio-char P solution with concentrations equivalent to 50% of the P-maximum adsorption capacity of each soil where shaken for: 0,5; 1; 3; 12; 24; 72; 120; 240; 480 h. After each shaking time the supernatant was collected and the P in the equilibrium solution was determined. After the adsorption, the same fractioning method presented in Chapter II was applied on each shaking time. Thereafter, the kinetic adsorption model and the effects of each treatment in the P distribution in each compartment were determined. Adsorption of P is swift, principally in gibbsite soils, which presented a kinetic model of pseudo-second order. Liming reduced the adsorption velocity and kept the P in labile fractions for a longer time. Bio-char addition presented no significant effect on the P adsorption kinetics.

INTRODUÇÃO GERAL

O fósforo (P) é um dos nutrientes mais limitantes à produção agrícola em solos tropicais altamente intemperizados, o que exige fertilizações em quantia e frequência elevadas. Essa necessidade se explica pelo caráter drenado do solo, por esse nutriente, ser expresso bem mais que o caráter fonte (Novais e Symth, 1999). Ao considerar a dependência externa de 51 % de importações (DPNM, 2015) além do elevado custo dos fertilizantes fosfatados, é necessário a adoção de estratégias para otimizar a utilização de P pela agricultura.

Uma dessas estratégias é a utilização de novas fontes de P, como o reaproveitamento de subprodutos industriais e de matérias-primas secundárias, descartadas pelos métodos tradicionais de produção de fertilizantes. Exemplo é a utilização de fosfatos naturais com elevados teores de contaminantes que inviabilizam a produção de fertilizantes de alta solubilidade (Prochnow et al., 2003 a e b).

Outra importante estratégia é a manutenção de práticas culturais que mantenham o P no sistema e o conservem em frações mais disponíveis às plantas. A elevação dos teores de matéria orgânica do solo (MOS) propiciam benefícios à dinâmica do P no solo (Conte et al., 2003). Nesse contexto, estudos que avaliam a aplicação de biocarvão vem recebendo destaque, dadas os benefícios da sua aplicação similares a da MOS (Cui et al, 2011; Jeffery et al., 2011; Xu et al., 2013).

Abrangendo a primeira estratégia, buscou-se neste trabalho verificar a seguintes hipóteses: a acidulação de rochas fosfáticas com efluente ácido da indústria metalúrgica de tântalo e nióbio aumenta a eficiência agrônômica das mesmas, e a aplicação de biocarvão diminui a adsorção máxima de P, além de reduzir a sua velocidade de adsorção pelo solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Conte E, Anghinoni I; Rheinheimer DS. Frações de fósforo acumuladas em Latossolo argiloso pela aplicação de fosfato no sistema de plantio direto. R. Bras. Ci. Solo. 2003;27:893-900.

- Cui H-J, Wang MK, Fu M-L, Ci E. Enhancing phosphorus availability in phosphorus-fertilized zones by reducing phosphate adsorbed on ferrihydrite using rice straw-derived biochar. *J. Soils and Sedim.* 2011;11:1135–114.
- DNPM. Departamento Nacional de Pesquisa Mineral. Disponível em: <<http://dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumarios-mineral-2014>>. Acesso em 1 jun.2015.
- Jeffery S, Verheijen FGA, Van Der Velde M, Bastos AC. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agr. Ecosyst. Environ.* 2011;144:175-187.
- Novais RF, Smyth TJ. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- Prochnow LI, Chien SH, Taylor RW, Carmona G, Henao J, Dillard F. Characterization and agronomic evaluation of single superphosphates varying in iron phosphate impurities. *Agron. J.* 2003;95:293-302.
- Prochnow LI, Chien SH, Dillard EF, Austin ER, Carmona G, Henao J, Singh U, Taylor RW. Synthesis, characterization, and agronomic evaluation of iron phosphate impurities in superphosphates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2003;67:1551-1563.
- Xu G, Shao HB, Sun JN. What is more important for enhancing nutrient bioavailability with biochar application into a sandy soil: Direct or indirect mechanism. *Ecol. Eng.* 2013;52:119-124.

CAPÍTULO 1

EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FERTILIZANTES FOSFATADOS ACIDULADOS COM EFLUENTE DA INDÚSTRIA METALÚRGICA

RESUMO

A obtenção de fontes alternativas de fertilizantes, de modo particular para solos tropicais, tem mostrado grande importância ambiental e econômica. Assim, o desenvolvimento de processos alternativos para a oferta de fertilizantes, como a utilização de matérias-primas marginais, tem recebido tratamento prioritário. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência agronômica de fosfatos naturais parcialmente acidulados (FNPA) com efluente ácido da indústria metalúrgica. Foi conduzido um experimento em casa de vegetação com os tratamentos arranjados em um esquema fatorial $(8 \times 2) + 1$, sendo oito fertilizantes fosfatados: Araxá, Patos de Minas e Bayovar *in natura*, e os mesmos em suas formas parcialmente aciduladas (FNPA) e duas fontes solúveis de P (superfosfato simples e superfosfato triplo), em duas doses de P (300 e 600 mg dm^{-3}), mais um controle, sem a aplicação de P. Os tratamentos foram dispostos em blocos casualizados, com quatro repetições. Foram cultivados, em sucessão, milho/soja/aveia-branca, esta com três cortes, sendo a eficiência agronômica relativa (EAR) calculada comparando a produção de matéria seca de cada tratamento com a do superfosfato triplo, na dose de 600 mg dm^{-3} de P (EAR = 100 %). A EAR dos fertilizantes no cultivo inicial do milho está intimamente ligada à dose e à solubilidade dos fosfatos. Para o cultivo sequencial com a soja, os efeitos dos FNPA igualaram-se aos das fontes solúveis na dose 300 mg dm^{-3} . Os valores de EAR para aveia-branca, após três cortes, ainda mostraram efeito da dose e da fonte para produção de matéria seca. Não houve diferença nos teores de metais pesados na planta entre o controle (sem adição de P) e os demais tratamentos. Observou-se resposta diferenciada das culturas às doses e à solubilidade das fontes de P, destacando a grande eficiência da aveia-branca na recuperação e utilização do P, além do potencial promissor desses novos fertilizantes.

Termos de indexação: sustentabilidade, fertilizantes alternativos, metais pesados.

INTRODUÇÃO

O P é, de modo geral, um dos nutrientes mais limitantes ao crescimento e desenvolvimento de plantas em solos brasileiros, e sua grande demanda faz com que a dependência de importação de adubos fosfatados torne-se expressiva, chegando a 51 % no ano de 2013 (DNPM, 2014). Para atender a essa demanda, as rochas fosfáticas são a principal fonte de P e consistem de minerais de fosfato de cálcio. São caracterizadas pela baixa reatividade e ineficiência como fonte de P para as plantas, quando utilizadas *in natura* (Friesen et al., 1987.; Braga et al., 1991 e Oliveira et al., 2008;). Para torná-las eficientes, a rocha deve passar por processos que aumentem sua reatividade, sendo o mais utilizado sua solubilização com os ácidos sulfúrico ou fosfórico.

As jazidas de fosfato brasileiras são constituídas, essencialmente, pelas apatitas que em suas condições naturais enquadram-se como fontes não reativas. Os minerais acessórios dessas rochas fosfáticas interferem na qualidade final do fertilizante, uma vez que elevadas concentrações de Ca, Fe, Al e Si diminuem a eficiência do processo de solubilização e podem dar origem a fertilizantes de baixa qualidade, com menores teores de P solúvel em água (Hammond et al., 1989; Prochnow et al., 2003), tornando-as fontes marginais subutilizadas.

Alguns resíduos industriais são amplamente utilizados na agricultura como lodo de curtume (Konrad e Castilhos, 2002; Ferreira et al., 2003), escórias de siderurgia (Prado e Maximino, 2000; Deus et al., 2013) e o gesso agrícola, sendo este utilizado em larga escala para fertilização (Sumner et al., 1986; Toma et al., 1999; Michalovicz et al., 2014) e para recuperação de áreas degradadas (Oster e Frenkel, 1980; Santos et al., 2014). Por sua vez, a indústria de metalurgia de tântalo e nióbio gera um resíduo com utilização potencial na indústria de fertilizantes, dado sua elevada acidez e conteúdos de S e P. Assim, justifica-se a pesquisa com essas fontes, a fim de produzir fertilizantes antes tratados como passivos ambientais (Chien et al., 2010).

Unir a necessidade de acidulação de fosfatos naturais brasileiros a essa fonte alternativa de acidez tem um forte apelo econômico, ambiental e de inovação tecnológica na produção de um novo fertilizante.

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a efetividade de fosfatos naturais acidulados com efluente da indústria metalúrgica de tântalo e nióbio, como fonte de P para as plantas.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização dos fertilizantes e do solo

O ensaio foi realizado com dois fosfatos naturais: de Araxá e de Patos de Minas, apatitas, considerados não-reativos e de muito baixa eficiência agrônômica e o fosfato natural reativo de Bayovar, fosforita. Para a obtenção dos fertilizantes fosfatados parcialmente acidulados (FNPA), utilizou-se um efluente ácido (Quadro 1) oriundo de uma metalúrgica de beneficiamento de minérios de tântalo e nióbio, da região de São João Del Rey-MG, diluído em água nas proporções de 23, 18 e 20 % para os fosfatos de Araxá, Bayovar e de Patos de Minas, respectivamente, com tempo de reação de 1 h.

Quadro 1. Teores totais de metais e ânions do efluente ácido oriundo da indústria metalúrgica⁽¹⁾.

Densidade	pH	Ca	Mg	K	Fe	Zn	Cu	Mn	
g L ⁻¹		-----mg L ⁻¹ -----							
1,623	≈ 0,0	46	4,7	3,44	13,59	44	57	1,20	
Al	Cr	Ni	Pb	Cd	F ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻
		-----mg L ⁻¹ -----			-----g L ⁻¹ -----				
897	59	126	56	11	109	791	18	19	128

⁽¹⁾Determinação dos metais por ICP-OES e dos ânions por cromatografia de troca iônica.

Essas condições de reação foram obtidas a partir do trabalho de Resende Filho (2013) que concluiu sobre as relações ideais entre o teor de P₂O₅ total e o P₂O₅ solúvel dos fertilizantes produzidos, trabalhando com os mesmos fosfatos e efluente.

Os fosfatos tratados foram secos em estufa de circulação forçada de ar a 65 °C, por 24 h. Após a secagem, as amostras foram moídas e avaliadas quanto aos teores de P₂O₅ total e as frações solúvel em água, ácido cítrico a 2 %, e citrato neutro de amônio + água, conforme Instrução Normativa SDA N° 28 de 27 de julho de 2007 para Análise de Fertilizantes do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Determinaram-se também os teores P₂O₅ solúveis em citrato de amônio a pH 3 e em ácido

fórmico, segundo método adotado por Braithwaite et al. (1989) e Chien e Hammond (1978), respectivamente (Quadro 2).

Quadro 2. Teores de P₂O₅ total e frações solúveis em água (P₂O₅-H₂O), citrato neutro de amônio+água (P₂O₅-CNA+H₂O), ácido cítrico 2 % (P₂O₅-AC), citrato de amônio a pH 3 (P₂O₅-CA_{pH3}) e ácido fórmico 2 % (P₂O₅-AF)

Fonte	P ₂ O ₅ Total	P ₂ O ₅ -H ₂ O	P ₂ O ₅ -CNA+ H ₂ O	P ₂ O ₅ -AC	P ₂ O ₅ -CA _{pH3}	P ₂ O ₅ -AF
		-----% (p/p)*-----				
Araxá <i>in natura</i>	30	0,2	3,0	10,1	7,6	13,0
Patos <i>in natura</i>	29	0,3	2,7	13,0	5,8	16,2
Bayovar <i>in natura</i>	29	1,2	3,1	43,0	28,0	49,3
FNPA Araxá	22	16,6	40,3	20,9	27,2	28,1
FNPA Patos	23	18,2	41,6	25,6	26,8	37,0
FNPA Bayovar	22	16,3	40,0	33,9	38,3	44,1
Supersimples	20	80,0	90,0	79,7	99,2	78,9
Supertriplo	43	86,0	92,6	84,1	88,8	83,7

FNPA – Fosfato Natural Parcialmente Acidulado. * porcentagem em relação ao total de P₂O₅.

Para avaliar a eficiência agrônômica dos FNPA, foi conduzido um experimento em casa de vegetação com cultivos sucessivos de milho/soja/aveia-branca. As unidades experimentais foram constituídas por vasos com 4,0 dm³ de um Latossolo Vermelho-Amarelo textura argilosa, com alta capacidade de adsorção de P, segundo seu baixo valor de P-remanescente (Quadro 3). Quinze dias antes da aplicação das fontes de P, aplicou-se CaCO₃ p.a. + MgCO₃ p.a., na relação molar Ca/Mg de 4/1, de modo a elevar a saturação por bases do solo a 70 %. A umidade do solo foi elevada para 80 % da capacidade de campo até o término do experimento.

Quadro 3. Características químicas do solo ⁽¹⁾.

pH H ₂ O	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	(t)	(T)	P-rem	MO
	mg dm ⁻³		-----cmol _c dm ⁻³ -----						mg L ⁻¹	dag kg ⁻¹	
4,96	1,8	24	0,4	0,01	1,4	11,7	0,47	1,87	12,17	12,7	4,2

⁽¹⁾ Método de análise de solo segundo a CFSEMG (1999), sendo o P disponível e o K trocável extraídos por Mehlich-I, Ca, Mg e acidez trocável extraídos com KCl 1 mol L⁻¹, Carbono orgânico determinado por oxidação com dicromato e o P-rem foi determinado após a agitação do solo por 1 h com solução de CaCl₂ 10 mmol L⁻¹ contendo, inicialmente, 60 mg L⁻¹ de P, na razão 1:10 (solo : solução).

Os tratamentos foram arranjados em um esquema fatorial (8 x 2) +1, sendo oito fertilizantes fosfatados: Araxá, Patos de Minas e Bayovar *in natura*, e os mesmos em suas formas parcialmente aciduladas (FNPA) e duas fontes solúveis de P (superfosfato simples e superfosfato triplo), em duas doses de P (300 e 600 mg dm⁻³), mais um controle sem a aplicação de P. Os tratamentos foram dispostos em blocos casualizados, com quatro repetições.

Condução do experimento

Os fertilizantes foram homogeneizados com todo volume de solo, umedecido a 80 % da capacidade de campo e, em seguida, feita a semeadura do milho (DKB 390). Após a emergência das plântulas, realizou-se o desbaste mantendo-se três plântulas por vaso. Durante o período de crescimento da cultura, realizaram-se adubações com N, K, S e micronutrientes, segundo Novais et al. (1991).

Quarenta e cinco dias após a semeadura, foi coletada a parte aérea do milho sem a retirada das raízes e ou revolvimento do solo. Na sequência, foi realizada semeadura da soja (variedade UFV-16) inoculada, mantendo-se três plantas por vaso. Adubações com K, S e micronutrientes foram feitas aos 15 e 30 dias após o plantio da soja, como inicialmente adotado. Cinquenta e cinco dias após o plantio, foi realizada a coleta da parte aérea da soja, procedendo-se da mesma forma que para o milho.

Em seguida, procedeu-se a semeadura de aveia-branca (variedade IPR 126), mantendo-se oito plantas por vaso, sendo que para esta espécie foram realizados três cortes sucessivos da parte aérea na ocasião do florescimento (\approx 30 dias). Adubações com K, N, S e micronutrientes foram feitas aos 15 dias após o plantio e após cada corte.

A parte aérea das plantas foi seca em estufa com circulação forçada de ar a 70 °C por 72 h, pesada, triturada em moinho tipo Willey e mineralizada por digestão nítrico-perclórica (3:1 v/v). Nos extratos, foram determinados os teores de P por colorimetria (Braga e Delfelipo, 1974). E estimado o P total acumulado na parte aérea e exportado na colheita. Para os extratos de milho e soja foram determinados os teores de Cr, Ni, Cd e Pb por espectrometria de absorção atômica.

A eficiência agrônômica relativa (EAR) das fontes foi calculada de acordo com a equação:

$$EAR(\%) = \frac{P_i - P_0}{P_{sft} - P_0} \times 100$$

em que P_i é a produção de matéria seca da parte aérea, obtida com a aplicação de um dos fertilizantes testados; P_{sft} é a produção de matéria seca da parte aérea obtida com a aplicação superfosfato triplo ($EAR = 100\%$) na maior dose (600 mg dm^{-3} de P); P_0 é a produção de matéria seca da parte aérea obtida sem a aplicação de P (tratamento controle).

Para a variável EAR, foi realizado um teste de comparação de médias de Tukey a 5%, para avaliar as diferenças entre os tratamentos.

A taxa de recuperação do P aplicado (Rec.P) foi calculada pela fórmula: $RP(\%) = [(\text{quantidade P exportado nos três cultivos} - \text{quantidade de P exportado na planta testemunha nos três cultivos}) / \text{total de P aplicado inicialmente via fertilizante}] \times 100$. Para a aveia-branca considerou-se a soma dos três cortes.

Os resultados de P exportado, Rec.P e teores de metais pesados foram submetidos à análise de variância, sendo os efeitos dos tratamentos desdobrados em contrastes ortogonais (Quadro 4). Ou seja, os efeitos das fontes de P foram desdobrados dentro de cada dose. Assim, obtiveram-se as estimativas dos contrastes, realizados pelo teste F de 5%.

Quadro 4. Quadro dos contrastes (Ci) ortogonais

C1	Fontes de P vs Controle -P
C2	600 mg dm^{-3} de P vs 300 mg dm^{-3} de P
C3 _{/d1 e d2}	Fosfatos totalmente solúveis vs FNPA + FN <i>in natura</i>
C4 _{/d1 e d2}	ST vs SS
C5 _{/d1 e d2}	FNPA vs FN <i>in natura</i>
C6 _{/d1 e d2}	FN reativo vs FN não reativos

d1 e d2 são as doses 300 e 600 mg dm^{-3} , respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eficiência Agronômica Relativa (EAR)

Os resultados de produção de matéria seca (MS) e de conteúdo de P exportado são apresentados no quadro 5. A EAR para o cultivo do milho nos tratamentos com as fontes solúveis foram superiores aos das demais fontes, não havendo diferença entre o SS e o ST (Figura 1). Com exceção das fontes *in natura*, houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre a produção de MS e acúmulo de P nas doses estudadas, sendo a dose de 600 mg dm⁻³ com os valores superiores.

Quadro 5. Produção de matéria seca da parte aérea e conteúdo de P dos cultivos milho-soja-aveia branca em função da aplicação de fertilizantes fosfatados de distinta solubilidade

Fertilizante	Dose de P (mg dm ⁻³)							
	300		600		300		600	
	Milho		Soja		⁽¹⁾ Aveia Branca			
	Matéria seca (g vaso ⁻¹)							
Controle	1,09		1,19		2,20			
Araxá <i>in natura</i>	1,66Ca	2,53Da	2,42Cb	7,09Ca	17,76Bb	25,79Ba		
Patos <i>in natura</i>	1,28Ca	1,51Da	1,42Ca	1,70Ca	8,79Ba	10,24Ca		
Bayovar <i>in natura</i>	32,93Bb	45,52Ca	18,06Aa	18,94ABa	40,36Aa	46,23Aa		
FNPA Araxá	26,06Bb	44,86Ca	11,72Ba	13,31Ba	40,29Aa	42,45Aa		
FNPA Patos	27,21Bb	43,00Ca	18,82Aa	15,3Ba	36,52Ab	42,86Aa		
FNPA Bayovar	28,03Bb	50,57BCa	21,35Aa	18,55ABa	41,54Aa	44,40Aa		
Supersimples	54,53Aa	58,21ABa	23,07Aa	23,45Aa	40,49Ab	47,98Aa		
Supertriplo	55,04Aa	60,40Aa	21,51Aa	21,26Aa	39,32Aa	45,11Aa		
	Conteúdo de P (mg vaso ⁻¹)							
Controle	0,57		0,78		1,53			
Araxá <i>in natura</i>	0,94 Ca	1,82 Ca	2,65 Ca	9,45 CDa	22,27 Cb	37,65 Ea		
Patos <i>in natura</i>	0,67 Ca	0,84 Ca	1,18 Ca	1,61 Da	10,37 Ca	13,48 Fa		
Bayovar <i>in natura</i>	28,10 Bb	48,84 Ba	36,33 ABa	42,83 Aba	70,75 ABb	105,51 BCa		
FNPA Araxá	19,04 Bb	37,12 Ba	18,83 BCa	21,3 BCDa	60,33 ABb	80,47 Ca		
FNPA Patos	20,18 Bb	36,90 Ba	27,90 ABa	27,74 BCa	54,61 Bb	83,56 CDa		
FNPA Bayovar	20,06 Bb	46,19 Ba	34,15 ABa	34,78 ABa	70,62 ABb	92,42 CDa		
Supersimples	61,51 Ab	113,3 Ca	48,35 Aa	55,83 Aa	81,78 Ab	137,77 Aa		
Supertriplo	58,81 Ab	111,06 Ca	47,06 Aa	55,55 Aa	66,50 ABb	125,73 ABa		

⁽¹⁾ Soma dos três cortes. Médias seguidas de mesma letra maiúscula nas colunas, para fonte; e minúsculas nas linhas, para doses; não diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey a 5 %.

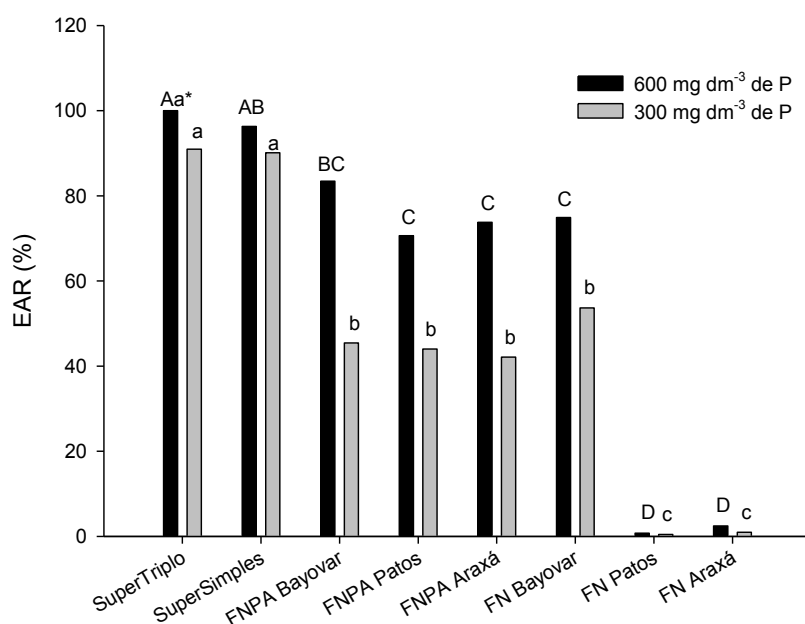


Figura 1. Eficiência Agronômica Relativa (EAR) dos fertilizantes fosfatados nas doses no cultivo de milho. Médias seguidas da mesma letra minúscula na dose de 300 mg dm⁻³ de P e maiúscula na dose de 600 mg dm⁻³ de P não diferem pelo teste tukey a 5 %. * tratamento referência (EAR = 100 %). FNPA = Fosfato natural parcialmente acidulado.

A EAR dos fertilizantes no cultivo inicial do milho está intimamente ligada à dose e à solubilidade (Figuras 1). A EAR dos FNPA de Araxá e de Patos foi superior à da aplicação das fontes *in natura*, evidenciando a melhoria da disponibilidade do P com a adição do efluente ácido. A EAR do Bayovar foi superior às dos fosfatos de Araxá e de Patos *in natura* e similar aos FNPA. Dessa forma, houve incremento na EAR dos FNPA e do FN de Bayovar com o aumento da dose, compensando a solubilidade intermediária dessas fontes.

Para os FN de Araxá e de Patos, ambos *in natura*, não houve melhoria do crescimento do milho com o aumento da dose, o que comprova a estrutura não reativa das

apatitas, não sendo capazes de suprir a necessidade inicial de P de plantas de ciclo curto (Hammond et al., 1989; Novais e Smyth, 1999).

Para o cultivo da soja, observou-se incremento na EAR dos fosfatos naturais *in natura* (Araxá e Patos) (Figura 2), principalmente na dose de 600 mg dm^{-3} , passando de 2,44 e 0,75 % para 29,4 e 2,58 %, respectivamente, entre os cultivos de milho e da soja. A acidificação da rizosfera, decorrente da fixação biológica de N_2 e a maior demanda de Ca pela soja podem ter favorecido a dissolução e absorção de P das apatitas *in natura* e dos FNPA por esta planta (Aguilar e Diest, 1981).

Isso corrobora os valores de EAR dos FNPA de Patos e Bayovar semelhantes aos das fontes solúveis. O FNPA Araxá não atingiu esses valores, o que sugere uma solubilização menos eficiente no tratamento com o efluente para esta rocha. Provavelmente, dado os elevados teores de impurezas catiônicas, principalmente Fe, que se encontra em altos teores nessa rocha (Beisiegel e Souza, 1986; Cruz et al., 2011), há diminuição da eficiência do processo de solubilização ácida (Prochnow et al., 2003) confirmando a necessidade de matérias-primas de melhor qualidade para a fabricação de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade (Prochnow et al., 2003b).

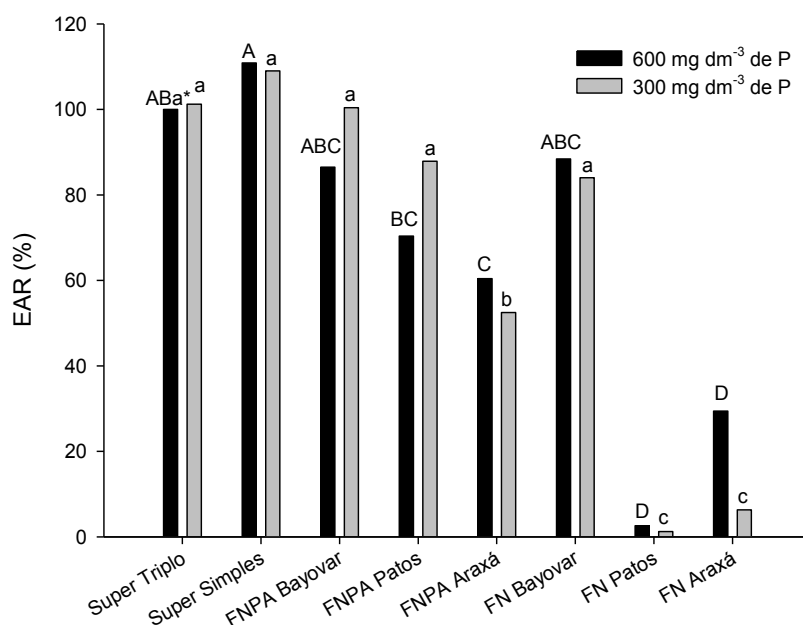


Figura 2. Eficiência Agronômica Relativa (EAR) dos fertilizantes fosfatados nas doses no cultivo de soja. Médias seguidas da mesma letra minúscula na dose de 300 mg dm^{-3} de P e maiúscula na dose de 600 mg dm^{-3} de P não diferem pelo teste tukey a 5 %. * tratamento referência (EAR = 100 %). FNPA = Fosfato natural parcialmente acidulado.

A maior eficiência da aveia-branca na absorção de P, depois dos cultivos do milho e soja, mostra o comportamento diferencial desta planta na aquisição do nutriente de

formas de menor labilidade (Hinsinger e Gilkes, 1996) (Figura 3). Outra possibilidade é o dreno-Ca da aveia-branca para seu crescimento e posterior exportação ao longo dos cortes. O P-Ca pode ter contribuído para a aquisição de ambos os nutrientes pela planta, fazendo com que as fontes naturais ou parcialmente aciduladas, estas principalmente, apresentassem bom desempenho comparado às fontes solúveis (SS e ST). A aveia-branca, assim como a aveia-preta, são culturas de cobertura que podem aumentar a ciclagem de P no solo favorecendo culturas comerciais subsequentes, dada maior disponibilidade de P no sistema oriundo dos resíduos desta espécie (Vos et al., 2000; Crusciol et al., 2008).

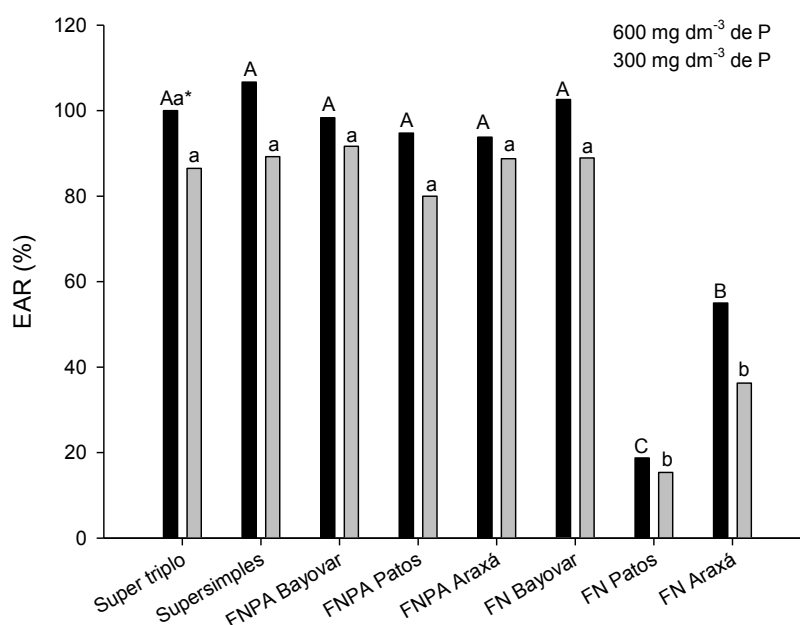


Figura 3. Eficiência Agronômica Relativa (EAR) dos fertilizantes fosfatados nas doses no cultivo da aveia-branca (soma dos três cortes). Médias seguidas da mesma letra minúscula na dose de 300 mg dm⁻³ de P e maiúscula na dose de 600 mg dm⁻³ de P não diferem pelo teste tukey a 5 %. * tratamento referência (EAR = 100 %). FNPA = Fosfato natural parcialmente acidulado.

Os resultados de EAR nos dois cultivos subsequentes ao milho (Figuras 2 e 3) demonstram a evolução dos fosfatos naturais e dos FNPA em relação ao tratamento referência (ST na dose de 600 mg dm⁻³ de P). O solo é de área natural, sem adubações prévias, e o forte tamponamento oferecido pelo solo diminuiu o teor de P disponível ao longo do tempo das fontes solúveis de maneira mais intensa que para os fosfatos naturais, de menor reatividade. Esse efeito do tamponamento está de acordo com o que é visto em campo, pois mesmo em solos com históricos de adubação fosfatada, ainda há resposta à fertilização com P (Santos et al., 2008; Santos et al., 2011).

O tempo favorece a solubilização dos FN (Rajan et al., 1991) mas desfavorece a absorção de P pela planta (Novais e Smyth, 1999). Acúmulo de P nas raízes tende a igualar a disponibilidade do nutriente, estreitando as diferenças de EAR entre as fontes ao longo dos cultivos.

Ao final dos três ciclos de cultivo, a somatória das produções de matéria seca dos três cultivos confirma a dependência do crescimento inicial à fertilização com fontes de P solúveis (SS e ST) (Figura 4). Todavia avaliando o crescimento da soja e, principalmente, ao longo dos cortes da aveia-branca, é possível que as frações de menor labilidade sejam responsáveis pela adequada nutrição vegetal, tomando por base o desempenho na produção de matéria seca e P exportado, principalmente no tratamento controle.

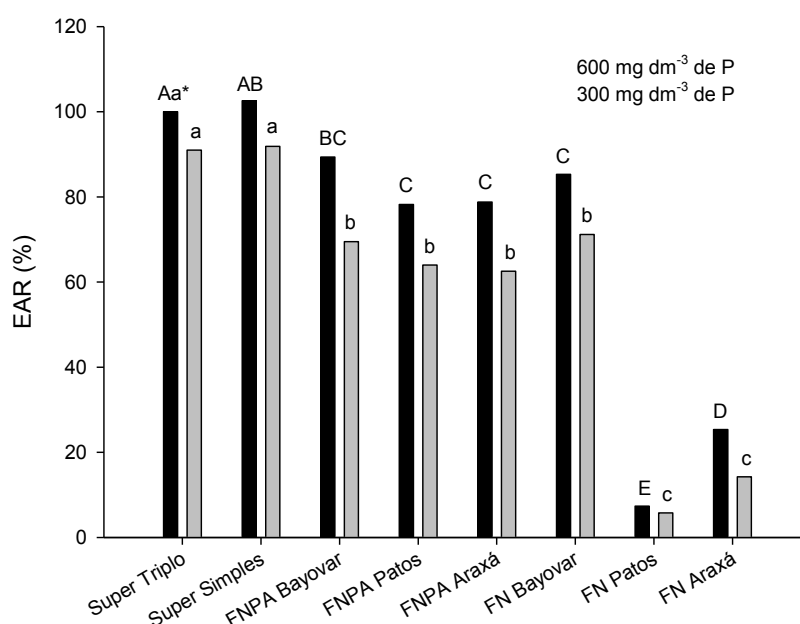


Figura 4. Eficiência Agrônômica Relativa (EAR) dos fertilizantes fosfatados nas doses no somatório dos cultivos milho/soja/aveia-branca Médias seguidas da mesma letra minúscula na dose de 300 mg dm⁻³ de P e maiúscula na dose de 600 mg dm⁻³ de P não diferem pelo teste tukey a 5 %. * tratamento referência (EAR = 100 %). FNPA = Fosfato natural parcialmente acidulado.

Teores de P exportado e taxa de sua recuperação (RP)

No quadro 5 observa-se que a fertilização com P, como esperado, elevou consideravelmente a produção de matéria seca, proporcionando maior exportação de P pela parte aérea das plantas ao longo dos três cultivos. No quadro 6 e comparando as doses pelo contraste C2 no quadro 7, a dose de 600 mg dm⁻³ de P favoreceu a maior exportação deste nutriente no milho, aveia e o acumulado dos cultivos comparativamente à dose de 300 mg

dm⁻³. A diferença de quase duas vezes no acúmulo de P não se refletiu em expressivo aumento na produção de matéria seca. Semelhantemente, Furtini Neto et al, (1996) observaram acúmulo de P em clones de eucalipto com aumento das doses de P aplicadas ao solo, sem que houvesse aumentos significativos na produção de matéria seca. Esses autores atribuíram isso a um “acúmulo de luxo” de P. Nessa comparação e no quadro 6 também percebe-se a diminuição da eficiência de recuperação do nutriente (RP) ao longo dos cultivos, de modo geral, com o aumento da dose do mesmo seguindo a lei dos incrementos decrescentes (Balba e Bray, 1956; Raji, 1991).

Quadro 6. Taxa de recuperação de P e teores de metais potencialmente tóxicos no tecido foliar nos cultivos de milho-soja-aveia branca em função da aplicação de fertilizantes fosfatados de distinta solubilidade

Fertilizante	Dose de P (mg dm ⁻³)							
	300		600		300		600	
	Milho		Soja		⁽²⁾ Aveia Branca			
Taxa de recuperação de P (%) ⁽¹⁾								
Controle	-		-		-			
Araxá <i>in natura</i>	0,03Ca	0,05Ca	0,17Ea	0,36CDa	1,74Ca	1,51Da		
Patos <i>in natura</i>	0,01Ca	0,01Ca	0,04Ea	0,04Da	0,74Ca	0,50Da		
Bayovar <i>in natura</i>	2,29Ba	2,01Ba	3,03ABCa	1,79ABb	6,10BAa	4,50ABCb		
FNPA Araxá	1,54Ba	1,52Ba	1,53Ca	0,87BCDa	5,06Ba	3,37Cb		
FNPA Patos	1,63Ba	1,51Ba	2,30CDa	1,14ABCDb	4,60Ba	3,5C1a		
FNPA Bayovar	1,63Ba	1,89Ba	2,82BCDa	1,44ABCb	6,04BAa	3,91BCb		
Supersimples	5,08Aa	4,69Aa	4,18Aa	2,41Ab	7,36Aa	6,11Ab		
Supertriplo	4,85Aa	4,61Aa	4,06ABa	2,39Ab	5,95BAa	5,56ABa		
Teores Cr (mg kg ⁻¹)								
Controle	0,07A		0,10A		-			
Araxá <i>in natura</i>	0,08Aa	0,08Aa	0,08Aa	0,09Aa	-	-		
Patos <i>in natura</i>	0,06Aa	0,06Aa	0,09Ab	0,10Aa	-	-		
Bayovar <i>in natura</i>	0,06Aa	0,06Aa	0,09Aa	0,10Aa	-	-		
FNPA Araxá	0,06Aa	0,06Aa	0,09Aa	0,09Aa	-	-		
FNPA Patos	0,05Aa	0,07Aa	0,09Aa	0,10Aa	-	-		
FNPA Bayovar	0,06Aa	0,06Aa	0,09Aa	0,10Aa	-	-		
Supersimples	0,07Aa	0,07Aa	0,10Aa	0,10Aa	-	-		
Supertriplo	0,05Aa	0,06Aa	0,09Aa	0,10Aa	-	-		
Teores Ni (mg kg ⁻¹)								
Controle	0,11A		0,09A		-			

Araxá <i>in natura</i>	0,11Aa	0,11Aa	0,10Aa	0,10Aa	-	-
Patos <i>in natura</i>	0,11Aa	0,11Aa	0,10Aa	0,11Aa	-	-
Bayovar <i>in natura</i>	0,10Aa	0,10Aa	0,09Ab	0,12Aa	-	-
FNPA Araxá	0,10Aa	0,10Aa	0,11Aa	0,12Aa	-	-
FNPA Patos	0,09Aa	0,09Aa	0,12Aa	0,11Aa	-	-
FNPA Bayovar	0,10Aa	0,10Aa	0,12Aa	0,11Aa	-	-
Supersimples	0,09Ab	0,11Aa	0,12Aa	0,10Aa	-	-
Supertriplo	0,09Aa	0,10A	0,09Aa	0,10Aa	-	-

	Teores Cd (mg kg ⁻¹)					
	Controle	0,03A	0,02A			
Araxá <i>in natura</i>	0,03Aa	0,03Aa	0,03Aa	0,03Aa	-	-
Patos <i>in natura</i>	0,03Aa	0,03Aa	0,03Aa	0,03Aa	-	-
Bayovar <i>in natura</i>	0,03Aa	0,03Aa	0,03Ab	0,04Aa	-	-
FNPA Araxá	0,02Aa	0,03Aa	0,03Aa	0,03Aa	-	-
FNPA Patos	0,03Aa	0,03Aa	0,03Aa	0,03Aa	-	-
FNPA Bayovar	0,03Aa	0,03Aa	0,03Aa	0,03Aa	-	-
Supersimples	0,03Aa	0,03Aa	0,03Aa	0,03Aa	-	-
Supertriplo	0,02Aa	0,03Aa	0,02Aa	0,03Aa	-	-

	Teores Pb (mg kg ⁻¹)					
	Controle	0,54A	0,60A			
Araxá <i>in natura</i>	0,47Aa	0,53Aa	0,68Aa	0,64Aa	-	-
Patos <i>in natura</i>	0,54Aa	0,54Aa	0,68Aa	0,64Aa	-	-
Bayovar <i>in natura</i>	0,53Aa	0,46Aa	0,62Aa	0,73Aa	-	-
FNPA Araxá	0,51Aa	0,52Aa	0,65Aa	0,72Aa	-	-
FNPA Patos	0,50Aa	0,42Aa	0,72Aa	0,73Aa	-	-
FNPA Bayovar	0,48Aa	0,49Aa	0,74Aa	0,69Aa	-	-
Supersimples	0,48Aa	0,52Aa	0,75Aa	0,66Aa	-	-
Supertriplo	0,48Aa	0,49Aa	0,56Aa	0,66Aa	-	-

⁽¹⁾ RP % = [(Quantidade P exportado - Quantidade de P exportado na planta testemunha) / total de P aplicado inicialmente via fertilizante] x 100. ⁽²⁾ Para RP utilizou-se a soma dos três cortes. Médias seguidas de mesma letra maiúscula nas colunas, para fonte; e minúsculas nas linhas, para doses; não diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey a 5 %.

Quadro 7. Contrastes médios para as variáveis avaliadas

Avaliações	C1	C2	C3 _{/d1} *	C4 _{/d1}	C5 _{/d1}	C6 _{/d1}	C3 _{/d2}	C4 _{/d2}	C5 _{/d2}	C6 _{/d2}
Pexp/milho	37,3	23,3	45,3	ns	9,9	13,9	83,5	ns	22,9	28,3
P exp/soja	28,3	ns	27,5	ns	13,6	22,6	32,7	ns	11,3	23,8
Pexp/aveia	68,1	29,9	26,0	-15,3	27,4	33,8	62,9	ns	33,3	45,2
P exp/total	133	57,3	98,8	ns	50,8	70,3	179,2	ns	66,1	97,3
Rec.P	.	-1,96	8,24	-1,61	4,23	5,85	7,27	ns	2,76	4,06
Cr/miho	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Ni/milho	ns	ns	-0,01	ns	-0,01	ns	ns	ns	ns	ns
Cd/milho	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Pb/milho	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Cr/soja	ns	0,006	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Ni/soja	0,01	ns	ns	-0,03	0,02	ns	-0,01	ns	ns	ns
Cd/soja	ns	ns	ns	-0,01	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Pb/soja	ns	ns	ns	-0,19	ns	ns	ns	ns	ns	ns

C1 = fontes de P vs controle -P, C2 = 600 mg dm⁻³ de P vs 300 mg dm⁻³ de P, C3 = fosfatos totalmente solúveis vs FNPA + FN *in natura*, C4 = ST vs SS, C5 = FNPA vs FN *in natura*, C6 = FN reativo vs FN apatíticos. d1 e d2 = doses 300 e 600mg dm⁻³, respectivamente. Rec.P = Taxa de Recuperação de P aplicado. P exp = P exportado. ns = não significativo. Contrastes significativos pelo teste teste F de 5 %.

A comparação entre as fontes solúveis *versus* os FN *in natura* e FNPA (C3) fica evidente, para ambas as doses, a maior eficiência das fontes solúveis em disponibilizar mais P, conferindo melhor Rec.P. Dentro das fontes solúveis (C4), apenas no cultivo da aveia na dose de 300 mg dm⁻³ é encontrada diferença na exportação de P e na RP, com vantagem para o SS. Possivelmente, houve benefícios à aveia-branca pelos outros

nutrientes constituintes do SS, como S e Ca, os quais também tiveram suas disponibilidades diminuídas ao longo do tempo pela exportação dos cultivos antecessores.

Na comparação em que se avalia a resposta dos FNPA (C5) é evidente a superioridade deles em relação aos FN *in natura* no acúmulo/exportação de P pelas culturas, além da maior Rec.P aplicado. Esses resultados reafirmam os ganhos em EAR com a acidulação, confirmando a potencialidade do fertilizante produzido pela adição do efluente ácido aos FN de Araxá e de Patos.

A comparação entre a gênese dos FN (C6) confirma a superioridade das fontes sedimentares, fosforitas, sobre as ígneas, apatíticas, não-reativas, independente da dose. Confirmando que as características físicas e químicas, como maior superfície específica e substituição isomórfica, respectivamente, do fosfato são mais importantes que a dose, para a sua eficiência como fertilizante.

Teores foliares de metais pesados

A comparação realizada pelo C1 não apresentou diferença entre os tratamentos com adição de fertilizantes fosfatados e o controle sem adição de P, no teor foliar de metais pesados (Quadro 6). Apenas o teor de Ni (micronutriente) no tecido foliar da soja dos tratamentos com P foi superior ao do controle (sem adição de P).

As demais diferenças observadas nos demais contrastes não implicam risco de contaminação. O C4/d1 revela que o SS proporciona maiores teores dos metais pesados estudados na soja, com a exceção do Cr. Possivelmente, as impurezas no concentrado apatítico que deu origem ao SS permaneceram no mesmo e, agora, em formas mais biodisponíveis.

IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS

O impacto dessa técnica sobre o ambiente é muito positivo. O efluente ácido representa um passivo ambiental que necessita dispendioso processo de neutralização e descarte na indústria. Por sua vez, os FN estudados possuem reservas substanciais a serem exploradas, mas a baixa eficiência agrônômica da sua aplicação *in natura*, como observado neste trabalho, obriga a indústria de fertilizantes a promoverem tratamentos químicos ou físicos que aumentem a solubilidade desses FN, consumindo mais recursos naturais e

encarecendo o produto final, além de gerar outros passivos ambientais como o gesso que, às vezes, não atende às exigências para aplicação agrícola.

Essas novas fontes de P, resultado da combinação de produtos marginais, constituem um fertilizante fosfatado com eficiência ao uso agrícola, comparável às fontes solúveis tradicionais, sem riscos de contaminação ambiental por metais pesados.

CONCLUSÕES

1. Os FN com baixa reatividade apresentaram baixa eficiência agronômica, independente da dose, limitando o crescimento inicial da planta. A acidulação dos mesmos com o efluente ácido é eficaz de modo a torná-los fontes de P mais eficientes.

2. As aplicações dos fertilizantes fosfatados não causaram incremento de metais potencialmente tóxicos nos tecidos foliares das plantas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar S, Diest A. Rock-phosphate mobilization induced by the alkaline uptake pattern of legumes utilizing symbiotically fixed nitrogen. *Plant Soil*. 1981;61:27-42.
- Balba MA, Bray RH. The application of the Mitscherlich equation for the calculation of plant composition due to fertilizer increments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1956;20:515-518.
- Beisiegel WR, Souza WO. Reservas de fosfatos - Panorama nacional e mundial. p. 55-67 In: Instituto Brasileiro de Fosfato (IBRAFOS) III Encontro Nacional de Rocha Fosfática, Brasília, 16-18/06/86. IBRAFOS, Brasília, DF. 463 p. 1986.
- Braga NR, Mascarenhas HAA, Bulisani EA, Raij B, Feitosa CT, Hiroce R. Eficiência agronômica de nove fosfatos em quatro cultivos consecutivos de soja. *R. Bras. Ci. Solo*. 1991;15:315-319.
- Braga JM, Defelipo BV. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *Revista Ceres*. 1974;21:73-85.
- Braithwaite AC, Eaton AC, Groom PS. Some factors associated with the use of the extractants 2% citric acid and 2% formic acid as estimators of available phosphorus in fertiliser products. *Fert. Res.* 1989;19:175-181.

- Chien SH, Hammond LL. A Comparison of various laboratory methods for predicting the agronomic potential of phosphate rocks for direct application. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1978;1:935–939.
- Chien SH, Prochnow LI, Tu S, Snyder CS. Agronomic and environmental aspects of phosphate fertilizers varying in source and solubility: An update review. *Nutr. Cycl. Agroecosys.* 2011;89:229-255.
- Comissão De Fertilidade Do Solo Do Estado De Minas Gerais – CFSEMG. 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, 1999. p 359.
- Cruz JR, Souza Filho CR, Abram MB, Marcon R. Caracterização espectral do depósito de fosfato de Araxá (MG). In: *SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 15. (SBSR), 2011, Curitiba. Anais. São José dos Campos: INPE, 2011. p. 3530-3537.*
- Crusciol CAC, Moro E, Lima EDV, Andreotti M. Decomposition rate and nutrient release of oat straw used as mulching in no-till system. *Bragantia.* 2008;67:481-489.
- Deus ACF, Bull LT. Eficiência de escórias de siderurgia na cultura do feijoeiro em sistema de semeadura direta. *Ciência Rural.* 2013;43:1783-1789.
- DNPM. Departamento Nacional de Pesquisa Mineral. Disponível em: <http://dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumarios-mineral-2014>>. Acesso em 1 jun.2015.
- Ferreira AS, Camargo FAO, Tedesco MJ, Bissani CA. Alterações de atributos químicos e biológicos de solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de curtume e carbonífero. *R. Bras. Ci. Solo.* 2003;27:755-763.
- Friesen DK, Sale PWG, Blair GJ. Long-term greenhouse evaluation of partially acidulated phosphate rock fertilizers. *Fert. Res.* 1987;13:31-44.
- Furtini Neto AE, Barros NF, Godoy MF, Novais RF. Eficiência nutricional de mudas de Eucalyptus em relação a fósforo. *Revista Árvore.* 1996;20:17-28.
- Hammond LL, Chien SH, Roy AH, Mkwunye AU. Solubility and agronomic effectiveness of partially acidulated phosphate rocks as influenced by their iron and aluminium oxide content. *Fert. Res.* 1989;19:93-98.
- Hinsinger P, Gilkes RJ. Mobilization of phosphate from phosphate rock and alumina-sorbed phosphate by the roots of ryegrass and clover as related to rhizosphere pH. *Eur. J. Soil Sci.* 1996;47:533-544.

- MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa n. 28, de 27 de Julho de 2007. Diário Oficial da União, Brasília, p. 11, 27 Ago. 2007.
- Michalovicz L, Muller MML, Foloni JSS, Kawakami J, Nascimento RD, Kramer LFM. Soil fertility, nutrition and yield of maize and barley with gypsum application on soil surface in no-till. R. Bras. Ci. Solo. 2014;38:1496-1505.
- Novais RF, Neves JCL, Barros NF. Ensaio em ambiente controlado. In: Oliveira AJ, Garrido WE. (Org). Métodos de Pesquisa em Fertilidade do solo. Brasília: EMBRAPA-SAE, 1991.
- Novais RF, Smyth TJ. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- Oliveira JADO, Prochnow LI, Klepker D. Eficiência agrônômica de fosfato natural reativo na cultura da soja. Pesq. Agrop. Bras. 2008;43:623-631.
- Oster JD, Frenkel H. The chemistry of the reclamation of sodic soils with gypsum and lime. Soil Sci. Soc. Am. J. 1980;44:41-45.
- Prado RDM, Maximino FF. Escórias de siderurgia e calcário na correção da acidez do solo cultivado com cana-de-açúcar em vaso. Scientia Agricola. 2000;57:739-744.
- Prochnow LI, Chien SH, Taylor RW, Carmona G, Henao J, Dillard F. Characterization and agronomic evaluation of single superphosphates varying in iron phosphate impurities. Agron. J. 2003;95:293-302.
- Prochnow LI, Chien SH, Dillard EF, Austin ER, Carmona G, Henao J, Singh U, Taylor RW. Synthesis, characterization, and agronomic evaluation of iron phosphate impurities in superphosphates. Soil Sci. Soc. Am. J. 2003;67:1551-1563.
- Raij B. Fertilidade do solo e adubação. Campinas: Ceres. 1991. 343p.
- Rajan SSS, Fox RL, Saunders WMH, Upsdell M.. Influence of pH, time and rate of application on phosphate rock dissolution and availability to pastures. Fert. Res. 1991;28:85-93.
- Resende Filho ID. Aumento da reatividade de fosfatos naturais com uso de efluente ácido da indústria metalúrgica. Dissertação de mestrado. Departamento de Solos. Universidade Federal de Viçosa. 2013. 85p.
- Santos JZL, Furtini Neto AE, Resende AD, Curi N, Carneiro LF, Costa SDA. Frações de fósforo em solo adubado com fosfatos em diferentes modos de aplicação e cultivado com milho. R. Bras. Ci. Solo. 2008;32:705-714.

- Santos JZL, Neto AEF, Resende AV, Carneiro LF, Curi N, Silva MB. Resposta do feijoeiro à adubação fosfatada em solos de cerrado com diferentes históricos de uso. *R. Bras. Ci. Solo.* 2011;35:193-202.
- Santos PMD, Rolim MM, Duarte AS, Brito MDFC, Silva DF. Use of gypsum residues as a corrective for saline-sodic soil. *Pesq. Agrop. Tropical.* 2014;44:95-103.
- Sumner ME, Shahandeh H, Bouton J, Hammel J. Amelioration of an acid soil profile through deep liming and surface application of gypsum. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1986;50:1254-1258.
- Toma M., Sumner ME, Weeks G, Saigusa M. Long-term effects of gypsum on crop yield and subsoil chemical properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1999;63:891-895.
- Vos J, Van Der Putten PEL. Nutrient cycling in a cropping system with potato, spring wheat, sugar beet, oats and nitrogen catch crops. I. Input and offtake of nitrogen, phosphorus and potassium. *Nutr. Cycl. Agroecosys.* 2000;56:87-97.
- Konrad EE, Castilhos DD. Alterações químicas do solo e crescimento do milho decorrentes da adição de lodos de curtume. *R. Bras. Ci. Solo.* 2002;26:257-265.

CAPÍTULO 2

FRACIONAMENTO E ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE FÓSFORO EM SOLO: PROPOSIÇÃO DE UM MÉTODO

RESUMO

As interações dos nutrientes com o solo determinam suas disponibilidades para as plantas. O P apresenta complexa interação com o solo, que tem capacidade de reter elevadas quantidades deste nutriente, com baixa disponibilidade para as plantas. Diferentes métodos de fracionamento de suas formas no solo já foram propostos com a finalidade de entender como elas se comportam. O fracionamento de Chang e Jackson (1958) separa as formas minerais P-Al, P-Fe e P-Ca, além de uma fração de P solúvel. O fracionamento de Hedley et al. (1982) propôs a separação do P em formas lábeis, moderadamente lábeis e não lábeis e mesmo que esta subdivisão seja inexata, ajuda no entendimento da dinâmica da disponibilidade deste nutriente no solo. Os dois métodos apresentam marchas analíticas laboriosas, o que explica algumas modificações dos métodos originais. Com este trabalho objetivou-se a adoção de um método de extração sequencial de P com base na diferença de energia de interação do P com o solo e sua especiação por espectroscopia de absorção de raios X (XANES). O novo método estabelece as frações de P nos compartimentos: solúvel, lábil, associado aos óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade e baixa energia (ABE), e de alta cristalinidade e alta energia (AAE). Procedeu-se o fracionamento de P por esse método e, entre cada extração, coletou-se uma amostra para especiação do P por XANES, com intuito de conhecer quais são as espécies extraídas em cada etapa. Observaram-se predominantemente formas de P-Al e P-Fe no solo. As extrações identificaram diferentes formas de P em diferentes estádios de ligação com o solo. Houve dissolução preferencial de formas P-Fe.

Termos de indexação: adsorção de P, XANES, mineralogia.

INTRODUÇÃO

O solo é constituído por diferentes frações sendo que a solução do solo e sua matriz sólida interagem para estabelecer equilíbrios químicos diversos. A matriz sólida constitui-se de minerais em diferentes granulometrias e da matéria orgânica (MOS). Todavia, diversas propriedades físico-químicas que ocorrem no solo são, em sua maioria, atribuídas às interações interfaciais da fração argila, as quais são responsáveis por diversos fenômenos como adsorção, dessorção, capilaridade, difusão, dentre outros. (Sposito, 1981; McBride, 1994).

A dinâmica de P sofre influência drástica dos fenômenos de superfície na fração argila, em especial, de solos tropicais. A mineralogia desses solos é caracterizada pelo elevado grau de intemperismo, constituída, basicamente, por argilas 1:1, destacadamente a caulinita, mais oxihidróxidos de Fe e Al em diferentes proporções e graus de cristalinidade. Essas argilas oxídicas possuem elevada capacidade de reter o P, sendo essa característica o maior limitante do crescimento e desenvolvimento de plantas (Novais e Smyth, 1999). O entendimento da dinâmica do P entre diferentes formas e, ou, frações torna-se essencial à determinação das doses e escolha de fertilizantes, manejo de resíduos e práticas culturais que possibilitem aumentar a eficiência do uso de P na agricultura (Cross e Schlesinger, 1995).

Alguns métodos para identificar e estudar diferentes frações de P no solo já foram propostos, com destaque para o método descrito por Chang e Jackson (1958) que caracteriza, mediante extrações sucessivas, formas inorgânicas de P ligado a Al, Fe e Ca no solo. Além da sua simplicidade conceitual, pode prever a resposta das culturas à adubação fosfatada, sendo utilizado nos estudos sobre o comportamento químico do P nos solos (Abdala et al., 2015). Outro método comumente empregado é o de Hedley et al. (1982), que se baseia na extração sequencial de formas lábeis, moderadamente lábeis e não-lábeis, inorgânicas e orgânicas. Segundo Conte et al. (2003), a vantagem deste método é a obtenção de informações sobre a disponibilidade de P a curto e a longos prazos, por meio dos valores e variações de suas frações de P no decorrer dos ciclos de cultivo.

Apesar de amplamente utilizados há algumas limitações desses métodos. O fracionamento de Hedley et al. (1982) que se apresenta laborioso, com diversas etapas, também produzindo extratos alcalinos, comprometendo a determinação de P pelos métodos usuais. Por outro lado, Chang e Jackson (1958) identificam apenas as formas com que P está retido ao solo, sem que haja distinção quanto à sua labilidade. Essas dificuldades

estimularam o desenvolvimento de modificações em ambos os métodos ao longo dos anos, como nos trabalhos de Williamns et al (1967); Condrón e Goh (1989); Zhang e Kovar (2000); He et al. (2006) e Tiessen e Moir (2008).

A especiação de P pela espectroscopia de absorção de raiosX (XANES) é uma poderosa ferramenta para auxiliar na identificação de frações que são realmente extraídas, em cada etapa, nos diversos procedimentos de extração. Os trabalhos de Kruse e Leinweber (2008) e Wu et al. (2014) demonstraram possibilidade de observar a afinidade de cada extração por determinada fração de P no solo no fracionamento de Hedley.

A utilização de um novo método mais simples, que possibilite a observação de diferentes frações de P, com diferentes forças de interação com o solo, permitiria agilidade e eficiência nos estudos da dinâmica de P nessa condição. Este trabalho teve por objetivo desenvolver um novo método de extração sequencial de P no solo, utilizando o XANES para identificação das frações solubilizadas por cada extrator.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização do solo

Para acentuar a sensibilidade da técnica XANES, aptou-se por um solo agrícola com elevado teor total de P (Quadro 1), sendo sua amostra coletada em uma área que recebe fertilizações com P em grandes quantidades ao longo dos últimos quarenta anos.

Quadro 1. Características químicas da amostra de solo estudado⁽¹⁾

pH H ₂ O	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	(t)	(T)	P-rem	P total ⁽²⁾
	--mg dm ⁻³ --		-----cmol _c dm ⁻³ -----							mg L ⁻¹	mg Kg ⁻¹
6,2	89,5	88	5,7	1,2	0,0	2,1	7,1	7,1	9,2	11,9	2158

⁽¹⁾ Método de análise de solo segundo a CFSEMG (1999) sendo o P disponível e o K trocável extraídos por Mehlich-I, Ca, Mg e acidez trocável extraídos com KCl 1 mol L⁻¹, Carbono orgânico determinado por oxidação com dicromato, e o P-rem foi determinado após a agitação do solo por 1 h com solução de CaCl₂ 10 mmol L⁻¹ contendo, inicialmente, 60 mg L⁻¹ de P, na razão 1:10 (solo : solução).⁽²⁾ USEPA 3051a (USEPA, 2007).

Uma sub-amostra foi submetida à remoção da matéria orgânica. Posteriormente, separam-se sua fração argila segundo método proposto por EMBRAPA (1997), a qual foi analisada por difração de raios X (XRD). Foi utilizado o difratômetro PHNalytical, modelo

X' PertPRO, empregando-se radiação de $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,7889 \text{ nm}$) com varredura da amostra na faixa de 10 a $60^\circ 2\theta$, cujos intervalos foram de $0,02^\circ 2\theta$ a 1 passo s^{-1} , com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA (Figura 1).

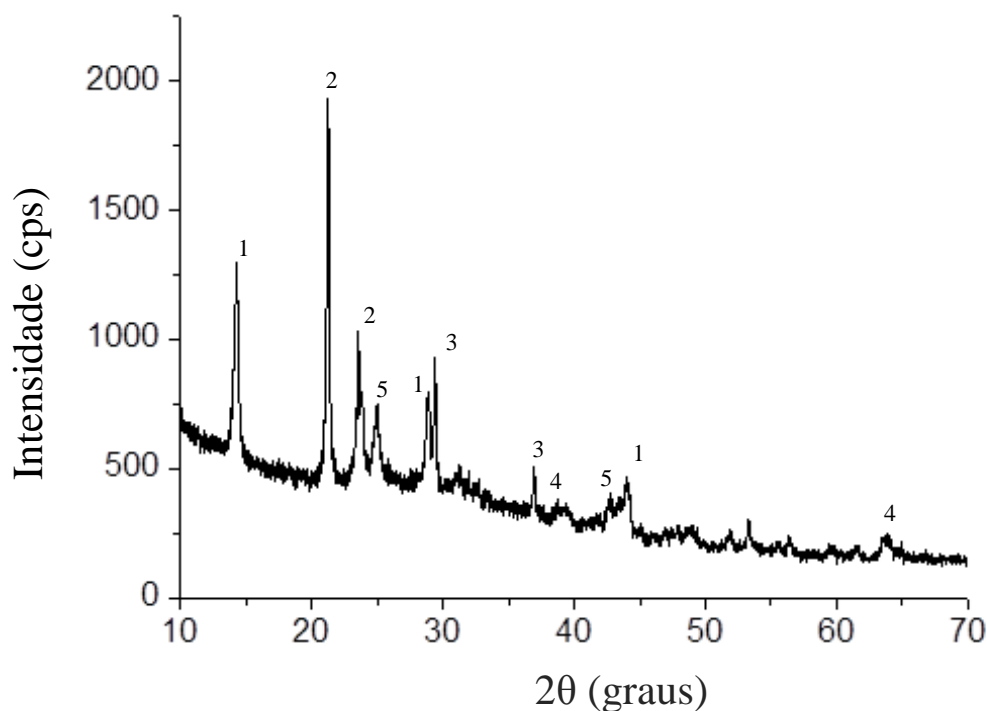


Figura 1. Difratograma de raiosX no pó da fração argila. Principais picos de difração (1) = caulinita, (2) = gibbsita, (3) = anatásio, (4) = hematita, (5) = goethita.

Método proposto de fracionamento de P do solo

O princípio do método proposto, desenvolvido neste trabalho, é uma modificação do fracionamento realizado para As por Zhang e Selim (2005), em que separava as frações com diferentes níveis de energia de interação com o solo.

O primeiro extrator, KNO_3 10 mmol L^{-1} , basicamente, representa o P em equilíbrio com a solução do solo, o qual é prontamente disponível às plantas, semelhante à extração obtida com CaCl_2 10 mmol L^{-1} (Soltanpour et al., 1974).

O segundo extrator, K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, considerando a similaridade molecular dos ânions sulfato e fosfato, há uma competição entre os mesmos pelos sítios de adsorção, porém com maior afinidade pelo fosfato (Geelhoed et al., 1997). Mas devido a elevada concentração de sulfato na solução extratora, tem-se o efeito de massa do sulfato deslocando o P adsorvido na interface matriz-solução. Atribui-se a essa fração o P- K_2SO_4 .

O terceiro extrator é o reagente de Tamm, 0,1 mol L⁻¹ de ácido oxálico + 0,175 mol L⁻¹ de oxalato de amônio, a pH 3,0. Esse extrator é comumente empregado para remoção de óxidos de Fe e Al amorfos ou mal cristalizados do solo (Chao e Zhou, 1983). Essa fração mineral possui elevada capacidade de adsorção de P (Leal e Velloso, 1973; Fontes e Weed, 1996), que por unidade de massa, adsorve de duas a três vezes mais que aos minerais bem cristalizados como goethita e hematita (Borggaard, 1983). Esse extrator também é utilizado para obtenção de P disponível para as plantas a longo prazo (Pote et al., 1996) e para determinação de níveis críticos ambientais de P no solo (Beuchemin et al., 1998) também sendo capaz de extrair P-Ca.

O quarto e último extrator é o HNO₃ 4,0 mol L⁻¹. Devido a sua elevada concentração de ácido é capaz de solubilizar óxidos de Fe e Al bem cristalizados e P-Ca, recuperando frações de P já retidas com muita energia aos argilominerais. Seu caráter oxidante também solubiliza formas estáveis de matéria orgânica de P, as quais se apresentam muito pouco disponíveis às plantas.

Para a extração por esse método, acondicionam-se 2,5 cm³ de solo em tubos de centrifuga de 50 mL, e o P é sequencialmente extraído conforme descrito detalhadamente no quadro 2.

Quadro 2. Extração sequencial para o fracionamento de P

Extração	Fração	Método	Mecanismo de ação	Determinação
1°	P solúvel (P-H ₂ O)	Adicionam-se 40 mL de KNO ₃ 10 mmol L ⁻¹ . Agita-se por 16 h em agitador horizontal a 120 rpm. Centrifuga-se por 10 min a 2000 rpm e coleta-se o sobrenadante ⁽¹⁾ .	P em equilíbrio com a solução do solo	Colorimetria segundo Braga e Delfelipo (1974)
2°	P-K ₂ SO ₄ (lábil)	Adicionam-se 25 mL de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ . Agita-se por 16 h em agitador horizontal a 120 rpm. Centrifuga-se por 10 min a 2000 rpm e coleta-se o sobrenadante	Troca aniônica de SO ₄ ²⁻ dessorvendo P fracamente ligado ao solo	Colorimetria segundo Braga e Delfelipo (1974)

3°	P associado à minerais de Fe e Al com baixa energia de retenção (ABE)	Adicionam-se 20 mL de reagente de Tamm (0,1 mol L ⁻¹ de ácido oxálico + 0,175 mol L ⁻¹ de oxalato de amônio, pH 3) Agita-se por 2 h em agitador horizontal a 120 rpm. Centrifuga-se por 10 min a 2000 rpm e coleta-se o sobrenadante	Dissolução e complexação de Ca e óxidos mal cristalizados de Fe, Al e Mn; liberando P. Solubilização parcial de P ligado a Ca	⁽²⁾ Em tubo de ensaio adicionam-se 3 mL do sobrenadante + 1 ml de água + 2 mL de HNO ₃ (4 mol L ⁻¹) e aquecer a 80 °C por 2 h em banho-maria. Após determinação por colorimetria segundo Braga e Delfelipo (1974)
4°	P associado à minerais de Fe e Al com alta energia de retenção (AAE)	Adicionam-se 20 mL de HNO ₃ 4 mol L ⁻¹ . Agita-se por 8 h em agitador horizontal a 120 rpm. Centrifuga-se por 10 min a 2000 rpm e coleta-se o sobrenadante.	Solubilização parcial de óxidos de Fe e Al e P ligado a Ca	Colorimetria segundo Braga e Delfelipo (1974)

¹ obs: caso o solo apresente argila dispersa, adicionar 30 µL de SrCl₂ 1 mol L⁻¹ após a primeira centrifugação e repetir a etapa. ² Processo para eliminação do excesso de oxalato.

Todas as etapas de extração e determinação foram conduzidas a 25 ± 2 °C.

Determinações de espectros XANES

Para determinar a espécie de P extraída, procedeu-se a especificação de P. Para tal, uma sub-amostra foi reservada após cada etapa de extração para determinação de espectros por espectroscopia de absorção de raios-x próxima à borda (XANES). Também foram analisados os seguintes padrões de P: nas formas orgânico de lecitina e fitato, P ligados a Al e a Fe amorfos, e formas precipitadas como: variscita, strengita, hidroxiapatita, fosfato monocalcico, fosfato dicalcico, fosfato β-tricalcico, monetita, além dos minerais hematita, goethita e caulinita com P adsorvido. Todas as amostras de solo e os padrões foram secos e triturados em almofariz. O pó seco foi comprimido em pastilhas para análise de XANES seguindo o método proposto de Eriksson et al. (2015).

Os espectros XANES foram obtidos na linha de luz SXS do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas-SP.

A linha de luz foi calibrada na energia do pico de absorção de referência (E_0) da borda K do P em 2151 eV. A detecção foi em módulo de fluorescência, com energia variando de 2120 a 2220 eV. Os dados XANES foram coletados com diferentes tamanhos de passo: 1,0 eV entre 2120-2148 eV; de 0,1 eV entre 2149-2160 eV; 0,5 eV entre 2161eV-2175 eV; e 1,0 eV entre 2176-2220 eV.

Apesar de o solo apresentar elevado teor de P, comparado aos de ambientes naturais, o teor de P total na amostra (Quadro 1) são considerados baixos para o melhor desempenho dessa técnica, o que resultou em alguns espectros com a relação sinal/ruído baixa. Portanto, cada espectro XANES foi o resultado da fusão de 4 ou 5 varreduras. A linha de luz é equipada com um monocromador consistindo de um cristal de Si (111) duplo e o anel de armazenamento de elétrons foi operado a 1,37 GeV, com uma faixa de corrente de cerca de 110-300 mA.

Os dados obtidos foram trabalhados no software ATHENA (Ravel e Newville, 2005). Para determinar a proporção de cada espécie de P nas amostras de solo, utilizou-se a ferramenta Linear Combination Fit (LCF), tomando o intervalo de -7 a 35 eV do valor de E_0 para análise. O critério para escolher o melhor ajuste foi o menor valor do Fator-R, sendo que apenas os padrões que melhor se ajustaram são aqueles mais prováveis de existirem nas amostras de solo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teores de P extraídos pelo fracionamento

O teor de P extraído por KNO_3 10 mmol L^{-1} é muito baixo comparado aos outros extratos, porém ultrapassa o limite ambiental proposto pelo CONAMA (2005) para P na água (Quadro 3).

A segunda extração utiliza uma solução com concentração 24 vezes maior de SO_4^{2-} que a do Mehlich I, porém o teor de P extraído pelo K_2SO_4 0,3 mol L^{-1} está muito abaixo ($\approx 10\%$) daquele obtido pelo Mehlich I. Isto implica que a acidez do Mehlich I é o principal mecanismo de extração de P, o qual solubiliza P-Al e P-Fe (Bahia Filho et al, 1983) mas principalmente P ligado a Ca (Novais e Smyth, 1999). Considerando os

elevados teores de Ca trocável e de P disponível (Quadro 1), a forma P-Ca provavelmente está presente no solo (Rietra et al., 2001).

A maior fração de P extraído está nas frações associadas aos oxihidróxidos de Fe e Al com alta e baixa energia (Quadro 3). O teor extraído pelo reagente de Tamm foi próximo ao extraído pelo HNO₃, confirmando forte participação dos oxihidróxidos de baixa cristalinidade na estabilização de P no solo, via adsorção e precipitação (Fontes e Weed, 1996). Geralmente, há aumento da capacidade de adsorção máxima de P com o aumento de minerais de Fe e Al de baixa cristalinidade (Borggaard, 1983).

A baixa proporção de P recuperado pelo fracionamento em relação ao total no solo, demonstra que o P está imobilizado em compostos de alta estabilidade na fração residual. Outros pesquisadores observaram que no fracionamento de Hedley, indiferentemente da classe de solo, cerca de 40 % do P está na fração residual (Cross e Schlesinger, 1995). Dessa forma, o teor de P não extraída pelo HNO₃ no método proposto, assim como o P residual no fracionamento de Hedley, provavelmente não contribui em processos biológicos devido ao P estar ligado a formas altamente estáveis.

Análises XANES

Pelos dados de XANES, são observadas poucas espécies de P daquelas utilizadas inicialmente como padrão. Como esperado, há confirmação da mudança na distribuição relativa de P no solo ao decorrer das extrações (Quadro 3). O solo original, sem nenhum tratamento, apresenta a maior proporção de P precipitado na forma de P-Al (64 %), a fração restante está em formas adsorvidas aos minerais do solo (36 %) como caulinita e goethita (Quadro 3), em concordância com os principais minerais identificados pela XRD no solo estudado (Figura 1).

Quadro 3. Teores extraídos e a espécies de P no solo após cada etapa do fracionamento pelo LCF.

Amostra de solo	Teor extraído (mg dm ⁻³)	⁽¹⁾ P adsorvido em			⁽¹⁾ Variscita	⁽¹⁾ P-Al amorfo	⁽²⁾ Fator - R
		Goethita	Caulinita	Gibbsita			
Antes do fracionamento	-	18 ± 6	18 ± 2		64 ± 6		0,003
Após P-H ₂ O	0,71	10 ± 8	5 ± 3		85 ± 8		0,006
Após P-K ₂ SO ₄	9,12		12 ± 3		88 ± 5		0,007
Após ⁽³⁾ P-ABE	299	18 ± 6			82 ± 5		0,003
Após ⁽⁴⁾ P-AAE	333			46 ± 7	22 ± 18	32 ± 11	0,009

⁽¹⁾ Espécies de P mais prováveis de estarem presentes, estimados pelo LCF. ⁽²⁾ Medida de qualidade do ajuste do LCF ao espectro da amostra. ⁽³⁾ P associado aos oxihidróxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade e baixa energia de retenção. ⁽⁴⁾ P associado aos oxihidróxidos de Fe e Al de alta cristalinidade e alta energia de retenção.

Mesmo havendo pouca solubilização de P após a primeira extração, houve diminuição na proporção das formas adsorvidas (de 36 para 15 %), redução que também se repetiu após a extração com K₂SO₄ (de 15 para 12 %), sugerindo maior afinidade dessas duas primeiras etapas às espécies adsorvidas de P. Vale ressaltar que foi determinado apenas o P inorgânico nos extratos das etapas P-H₂O e P-K₂SO₄. Caso considere-se a quantidade de P orgânico extraído e não determinado, poder-se-ia justificar as expressivas mudanças das espécies de P após as duas etapas.

Após a extração com o reagente de Tamm (3º extrator), identificou-se em proporção significativa, P adsorvido à goethita (18 %) (Quadro 3). Devido ao elevado teor de P extraído nessa fração, provavelmente, houve a concentração no solo de formas de P até então com proporções inexpressivas, como a de P - Fe.

Após a última extração com HNO₃, só foram observadas espécies de P ligado ao Al (Quadro 3). Devido o caráter ácido do extrator é muito provável que este solubilize os oxihidróxidos de Fe, conforme previsto por suas constantes de estabilidade (Lindsay, 2001). Houve a redistribuição das formas de P-Al com diminuição de 82 % para 22 % da fração precipitada (variscita) e surgimento das frações P adsorvido a gibbsita (46 %) e P-Al amorfo (32 %), sugerindo uma solubilização da fração precipitada e posterior cristalização em outras formas.

Observando os valores de Fator-R (Quadro 3), considera-se o ajuste modelado pelo Linear Combination Fitting (LCF) adequado para a especiação do P, assemelhando-se aos

obtidos por Eriksson et al. (2015) e Prietzel et al (2010) em seus trabalhos de especiação de P no solo. Porém nem todas as espécies de P existentes no solo foram contempladas nesta análise, o que justifica as áreas não cobertas pelo espectro produzido pelo LCF (Figura 2). No entanto devido ao bom ajuste obtido pode-se inferir que as principais espécies químicas de P estão contempladas, as quais são concordantes com os principais minerais encontrados na amostra de solo por XRD (Figura 1).

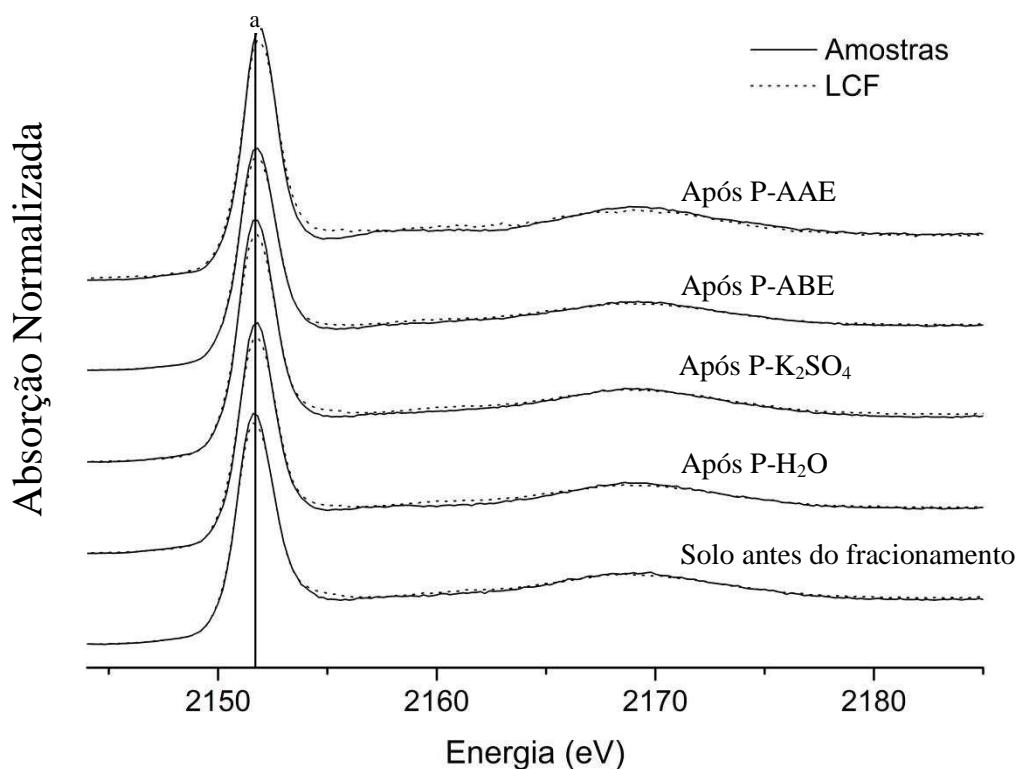


Figura 2. Espectros XANES normalizados da camada K do P da amostra de solo antes e após cada etapa do fracionamento proposto e aquele gerado pelo melhor ajuste do Linear Combination Fitting (LCF) (a) = Pico de absorção da borda -K do P (E_0) na energia de 2051 eV.

Apesar da espectroscopia de absorção de raios X ser uma técnica promissora, a mesma apresenta algumas limitações quanto aos limites de detecção (Kare et al., 2005; Lombi et al. 2006; Ajiboye et al., 2007; Kruse e Leinweber 2008). Talvez por isso, a hipótese de que há espécies de P ligadas a Ca no solo não se confirmou por essa técnica, mesmo com fortes evidências de sua presença já apresentadas. Todavia, a técnica confirmou que o fracionamento proposto foi eficiente em diferenciar os principais compartimentos de P no solo. As duas primeiras etapas com afinidade pelas formas adsorvidas, mais lábeis, e as duas últimas por frações precipitadas de P-Fe e P-Al, compartimento não-lábil.

CONCLUSÕES

O fracionamento proposto segrega os compartimentos de P com diferentes energias de interação com o solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdala DB, Silva IR, Vergutz L, Sparks DL. Long-term manure application effects on phosphorus speciation, kinetics and distribution in highly weathered agricultural soils. *Chemosphere*. 2015;119:504-514.
- Ajiboye B, Akinremi OO, Jurgensen A. Experimental validation of quantitative XANES analysis for phosphorus speciation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2007;71:1288-1291.
- Bahia Filho ADC, Braga JM, Ribeiro AC, Novais RF. Sensibilidade de extratores químicos à capacidade tampão de fósforo. *R. Bras. Ci. Solo*. 1983;7:243-249.
- Braga JM, Defelipo BV. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *Revista Ceres*. 1974;21:73-85.
- Beauchemin S, Simard RR, Cluis D. Forms and concentration of phosphorus in drainage water of twenty-seven tile-drained soils. *J. Environ. Qual.* 1998;27:721-728.
- Borggaard OK. The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil. *J. Soil Sci.* 1983;34:333-341.
- Chang SC, Jackson ML. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* 1957;84:133-144.
- Chao TT, Zhou L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am.* 1983;47:225-232.
- Comissão de fertilidade do Solo do estado de Minas Gerais – CFSEMG. 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, 1999. p 310.
- Conselho Nacional Do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *DOU* nº 053, de 18/03/2005, pg 58-63.
- Condon LM, GOH KM. Effects of long-term phosphatic fertilizer applications on amounts and forms of phosphorus in soils under irrigated pasture in New Zealand. *J. Soil Sci.* 1989;40:383-395.

- Conte E, Anghinoni I; Rheinheimer DS. Frações de fósforo acumuladas em Latossolo argiloso pela aplicação de fosfato no sistema de plantio direto. *R. Bras. Ci. Solo.* 2003;27:893-900.
- Cross AF, Schlesinger WH. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. *Geoderma.* 1995;64:197-214.
- Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. Brasília: EMBRAPA/CNPS. Rio de Janeiro. 1997. 212 p.
- Eriksson AK, Gustafsson JP, Hesterberg D. Phosphorus speciation of clay fractions from long-term fertility experiments in Sweden. *Geoderma.* 2015; 241:68-74.
- Fontes MPF, Weed SB. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. *Geoderma.* 1996;72:37-51.
- Geelhoed JS, Hiemstra T, Van Riemsdijk WH. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 1997;61:2389-2396.
- He Z, Fortuna AM, Senwo ZN, Tazisong IA, Honeycutt CW, Griffin TS. Hydrochloric fractions in Hedley fractionation may contain inorganic and organic phosphates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2006;70:893-899.
- Hedley MJ, Stewart JWB, Chauhan BS. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1982;46:970-976.
- Khare N, Hesterberg D, Martin JD. XANES investigation of phosphate sorption in single and binary system of iron and aluminum oxide minerals. *Envir. Sci. Technol.* 2005;39:2152-2160.
- Kruse J, Leinweber P. Phosphorus in sequentially extracted fen peat soils: AK-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy study. *J. Plant Nutr. Soil Sc.* 2008;171:613-620.
- Leal JR, Velloso ACX. Dessorção do fosfato adsorvido em Latossolos sob vegetação de cerrado. II. Reversibilidade da isoterma de adsorção de fosfato em relação ao pH solução em equilíbrio. *Pesq. Agrop. Bras.* 1973;8:89-92.
- Lindsay WL. Chemical equilibria in soils. New Jersey: Blackburn, 2001. 449p.
- Lombi E, Scheckel KG, Armstrong RD, Forrester S, Cutler JN, Paterson D. Speciation and distribution of phosphorus in a fertilized soil: A synchrotron-based investigation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2006;70:2038-2048.

- McBride MB. Environmental chemistry of soils. Oxford university press, 1994. 406p.
- Novais RF, Smyth TJ. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- Pote DH, Daniel TC, Moore PA, Nichols DJ, Sharpley AN, Edwards DR. Relating extractable soil phosphorus to phosphorus losses in runoff. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996;60:855-859.
- Prietzl J, Thieme J, Paterson D. Phosphorus speciation of forest-soil organic surface layers using PK-edge XANES spectroscopy. *J. Plant Nutr. Soil Sc.* 2010;173:805-807.
- Ravel B, Newville M. Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* 2005;12:537-541.
- Rietra RP, Hiemstra T, Van Riemsdijk WH. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. *Envir. Sci. Technol.* 2001;35:3369-3374.
- Soltanpour PN, Adams F, Bennett AC. Soil phosphorus availability as measured by displaced soil solutions, calcium-chloride extracts, dilute-acid extracts, and labile phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1974;38:225-228.
- Sposito G. The thermodynamics of soil solutions. Oxford University Press., 1981.
- Tiessen H, Moir JO. Characterization of available P by sequential extraction. *Soil sampling and methods of analysis.* 1993;7:5-229.
- United States Environmental Protection Agency – USEPA Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils. EPA SW 846 3051a. 2007. 30p.
- Williams JDH, Syers JK, Walker TW. Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's procedure. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1967;31:736-739.
- Wu Y, Pritzl J, Zhou J, Bing H, Luo J, Yu D, Sun H. Soil phosphorus bioavailability assessed by XANES and Hedley sequential fractionation technique in a glacier foreland chronosequence in Gongga Mountain, Southwestern China. *China Earth Sciences.* 2014;57:1860-1868.
- Zhang H, Kovaz JL. Phosphorus fractionation. In: Pierzynski, G.M. (Ed.), *Methods for Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters.* Southern Regional Extension and Research Activity – Information Exchange Group (SERA-IEG) 17. North Carolina State University Press, Raleigh, NC, 2000. 50-59 p.
- Zhang H, Selim HM. Kinetics of arsenate adsorption-desorption in soils. *Envir. Sci. Technol.* 2005;39:6101-6108.

CAPÍTULO 3

CINÉTICA DE SORÇÃO E FRACIONAMENTO DE FÓSFORO EM SOLOS DE DIFERENTES MINERALOGIAS TRATADOS COM BIOCARVÃO

RESUMO

A deficiência de P é o maior limitante da produção agrícola nos solos tropicais devido à baixa atividade do nutriente em solução. A aplicação de biocarvão a esses solos pode apresentar efeitos sobre a cinética de sorção e no fracionamento do P aplicado, o que poderia promover benéficos como aumento ou manutenção da fração de P disponível por mais tempo. Este trabalho teve por objetivo avaliar a cinética de sorção e o fracionamento de P em solos com diferentes mineralogias tratados com biocarvão. Foram coletadas quatro amostras de quatro solos de mineralogia distinta em subsuperfície, as quais foram homogenizadas e peneiradas (<0,5 mm). O biocarvão utilizado foi resíduo (finos) da produção comercial de carvão de eucalipto, na dose equivalente a 20 t ha⁻¹. Adicionalmente, testou-se o efeito da calagem sobre a cinética de adsorção do P no solo, aplicando-se uma dose de CaCO₃ recomendada para elevar a saturação por bases para 60 %. O experimento foi montado em blocos casualizados com três repetições em esquema fatorial 4 × 2 × 2 sendo: quatro solos, ausência ou presença de biocarvão e ausência e ou presença de calagem. Após trinta dias de incubação, foi determinada a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) para cada tratamento. Houve pequeno efeito dos tratamentos à CMAP. Para o estudo de cinética de adsorção, escolheram-se dois solos com as mineralogias bastante distintas. Para tal, uma solução com concentração de P visando atingir 50 % da CMAP, de cada tratamento, foi adicionada e posta para agitar durante 0,5; 1, 3, 12, 24, 72, 120, 240 e 480 h. Após esses períodos de tempo, foi coletado o sobrenadante e determinado o P na solução de equilíbrio. Ao final da etapa de adsorção, iniciou-se a fracionamento de P. A cinética de adsorção ajustou-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. O solo predominantemente gibbsítico adsorve o P mais rapidamente e em frações menos lábeis, comparado ao solo com maior proporção de oxihidróxidos de Fe. A calagem é eficiente em diminuir a velocidade da adsorção, favorecendo maiores concentrações de P na solução por mais tempo. Não houve efeito significativo do biocarvão nas variáveis estudadas.

Termos de indexação: Velocidade de adsorção, extração sequencial, mineralogia.

INTRODUÇÃO

O fenômeno de sorção de P no solo possui vasta informação na literatura (Wild, 1950; Chien e Clayton, 1980; Shen et al., 2011). Um trabalho pioneiro na nessa área foi o de Olsen e Watanabe (1957) em que se estabeleceu um método do tipo “batch”, para os estudos de cinética de adsorção de P, o qual posteriormente estendeu-se a outros elementos como o Pb, Cu, Cd e Cr (Markiewicz-Patkowska et al., 2005), Cr (Reddy et al., 1997) e outros ânions como sulfato (Hodges e Johnson, 1987) e arsenato (Pierce e Moore 1982) (Jiang et al., 2005). Esse método permite que seja ajustada a equação da Isoterma de Langmuir aos resultados. A partir dessa equação, é possível estimar atributos como a energia de ligação do elemento com o solo e sua capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) (Ranno et al., 2007).

Diversas características físicas e químicas do solo influenciam nos parâmetros de cinética de adsorção de P. Bahia Filho et al. (1983), concluíram que solos ricos em oxihidróxidos de Fe e Al possuíam maiores valores de CMAP e de energia de ligação, sendo a goethita o mineral responsável pelas maiores variações da CMAP entre os solos. Shang et al. (1992), trabalhando com precipitados de Fe e Al em diferentes valores de pH, concluíram que tanto o hexafosfato de inositol quanto o ortofosfato diminuem a adsorção com o aumento de pH, alterando o tempo entre as fases de reações rápida e lenta da adsorção de P aos minerais.

Um das maneiras de evitar a passagem do P-lábil para as frações indisponíveis (não-lábeis) do solo é a adoção de sistemas de cultivo que não revolvam o solo e que consigam incrementar o teor de matéria orgânica do solo (MOS). Essa alteração/diminuição da adsorção de P tem como causa a competição entre constituintes da matéria orgânica e o P adicionado pelos sítios de adsorção dos oxihidróxidos de Fe e Al (Andrade et al., 2003; Guan et al., 2006; Antelo et al., 2007). O aumento da MOS contribui com a maior absorção de P pela planta (Santos et al., 2008).

A aplicação de biocarvões, material resultante da pirolise de biomassa, é uma alternativa para aumentar a eficiência das fertilizações com P. Em solos ácidos pode haver incremento na produção agrícola de até 14 % na produção com a aplicação de biocarvão, devido à correção da acidez, maior retenção de água e maior disponibilidade de nutrientes Jeffery et al. (2011).

O biocarvão pode adsorver-se diretamente na superfície dos oxihidróxidos de Fe e Al e promover aumento no pH do solo, o que ocasiona um decréscimo na adsorção de P (Xu et al., 2013). Cui et al. (2011) avaliaram a interação do biocarvão com ferridrita e observaram menor adsorção de P pelo mineral, favorecendo a maior disponibilidade do elemento em solução. No entanto, solos com mineralogias distintas ainda não foram estudados quanto ao efeito do biocarvão na interação do P com solo. O objetivo com este trabalho foi avaliar a cinética de sorção e fracionamento de P em solos com diferentes mineralogias tratados com biocarvão e calagem.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionados solos com mineralogias contrastantes. Foram eles com a fração argila predominantemente: caulinítica, gibbsítica, com oxihidróxidos de Fe amorfos e oxihidróxidos de Fe e Al cristalizado. As amostras dos solos, denominados S1, S2, S3 e S4, foram coletadas na camada de 60-80 cm de profundidade, na tentativa de minimizar o efeito da MOS, acentuando possíveis efeitos do tratamento com biocarvão. As amostras dos solos foram secas ao ar, passadas em peneira de 2 mm (TFSA) e homogeneizadas. Posteriormente, elas foram novamente passadas na peneira de 0,5 mm para padronização da granulometria.

O biocarvão utilizado foi proveniente da produção de carvão de eucalipto. Coletou-se o resíduo, conhecido como “munha”, que fica no forno após a retirada do carvão. Esse resíduo não possui valor comercial, pois não atende aos critérios de tamanho de partícula exigidos pelo mercado de carvão.

O resíduo foi tamisado a 2 mm eliminando a fração mais fina. O material retido na peneira foi lavado em água corrente para retirada de partículas de solo e cinzas. Posteriormente, o material foi seco em estufa de circulação forçada a 60 °C, durante 5 dias. Após estabilização do peso, o resíduo foi triturado em moinho de disco. Selecionou-se a fração granulométrica entre 0,25 e 0,0029 mm do material.

Os solos foram submetidos à análise de rotina para fins de fertilidade e para análise textural (Quadro 1). Após separação das frações granulométricas (EMBRAPA, 1997), a argila seguiu para análise de difração de raios X (Figura 1).

Quadro 1. Características químicas e teor de argila das amostras dos solos⁽¹⁾

Solo	pH H ₂ O	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	(T)	P-rem	MO	Argila
		-mg dm ⁻³ -		-----cmol _c dm ⁻³ -----					mg L ⁻¹		----dag Kg ⁻¹ ----	
S1	5,37	0,6	125	1,56	0,38	0,2	2,1	2,46	4,36	24,6	0,77	51
S2	5,44	0,3	9	0,44	0,05	0,1	3,1	0,61	3,61	5,5	1,41	58
S3	5,89	0,4	7	0,32	0,03	0,0	3,9	0,37	4,27	2,6	3,45	53
S4	4,42	0,0	45	0,35	0,06	0,88	4,7	1,41	5,23	3,8	1,02	77

⁽¹⁾ Método de análise de solo segundo a CFSEMG (1999) sendo o P disponível e o K trocável extraídos por Mehlich-I, Ca, Mg e acidez trocável extraídos com KCl 1 mol L⁻¹, Carbono orgânico determinado por oxidação com dicromato e o P-rem foi determinado após a agitação do solo por 1 h com solução de CaCl₂ 10 mmol L⁻¹ contendo, inicialmente, 60 mg L⁻¹ de P, na razão 1:10 (solo : solução).

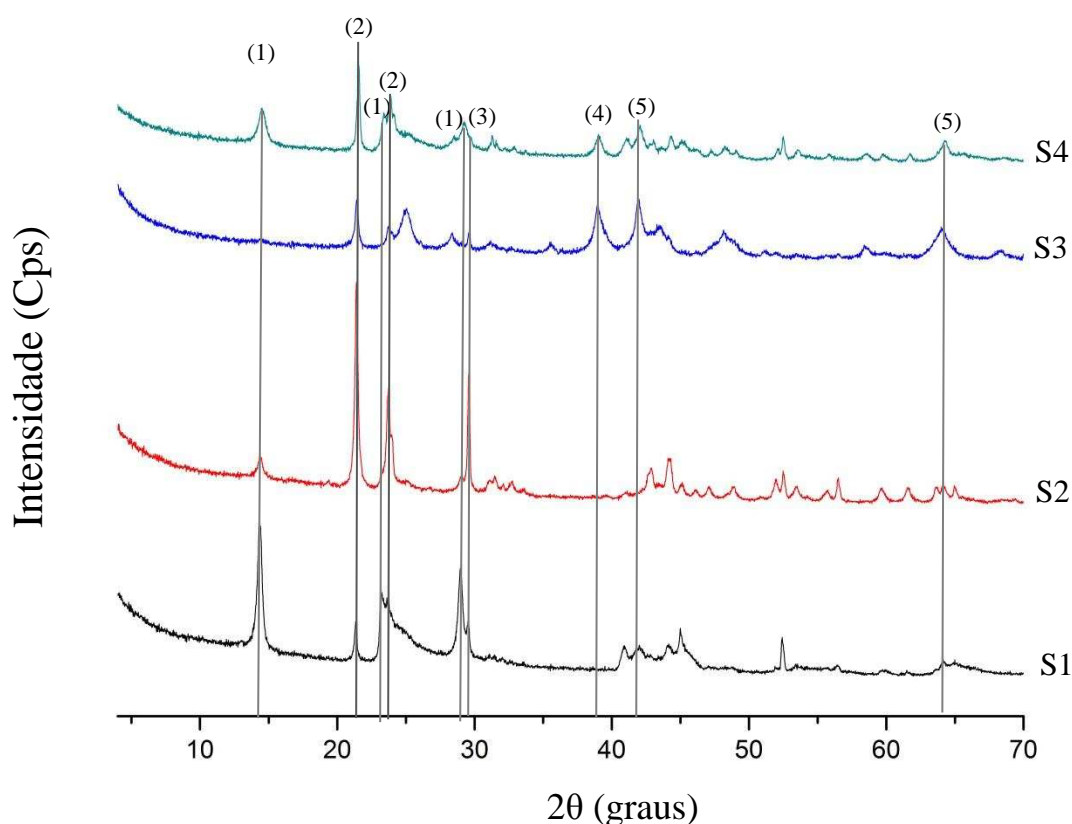


Figura 1. Difratoograma de raiosX no pó da fração argila dos solos. Identificação dos principais picos de difração: (1) = caulinita, (2) = gibbsita, (3) = anatásio, (4) = goethita e (5) = hematita.

Para determinação dos teores totais de P, Ca, Fe e Al no biocarvão, uma amostra de 0,500g foi levada a mufla por 550 °C por 2 h. As cinzas resultantes foram solubilizadas com 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹. Os teores prontamente solúveis foram extraídos de 1,00 g de biocarvão utilizando 50 mL de solução de KNO₃ 10 mmol L⁻¹. Agitou-se por 1 h a 120 rpm em agitador horizontal e após 16 h de repouso coletou-se o sobrenadante para determinação dos teores dos elementos. O pH desse extrato também foi determinado. As

dosagens dos teores totais e solúveis foram realizadas por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-EOS) (Quadro 2).

Quadro 2. Teores totais e solúveis de alguns elementos no biocarvão

pH ⁽¹⁾	Teor total ⁽²⁾				Teor solúvel ⁽³⁾			
	-----mg kg ⁻¹ -----							
7,63	P	Ca	Fe	Al	P	Ca	Fe	Al
		280	5540	350	2100	39,7	1718	62

⁽¹⁾pH da solução de extração da fração solúvel. ⁽²⁾ Teores determinados no extrato de HCl 1 mol L⁻¹ após solubilização das cinzas. ⁽³⁾ Teores determinados no extrato de KNO₃ 10 mmol L⁻¹ agitação com o biocarvão.

As unidades experimentais foram constituídas de porções de 100 cm³ de solo. Para o tratamento com biocarvão, adicionaram-se 2 g, que correspondem à dose de 20 t ha⁻¹. Nos tratamentos com calagem, adicionalmente ao biocarvão, aplicou-se CaCO₃ correspondente à dose necessária para elevar a saturação por bases de cada solo a 60 %. Após homogeneização, adicionou-se água equivalente 80 % da capacidade de campo. Quinze dias mais tarde, foram secas ao ar, novamente homogeneizadas e reumedecidas a 80 % da capacidade de campo. Após quinze dias, as unidades foram secas e passadas novamente em peneira de 0,5 mm de malha.

Após a aplicação dos tratamentos foi determinada a CMAP, de acordo com o método proposto por Alvarez e Fonseca (1990). Para tal, foram adicionados 25 mL de solução 10 mmol L⁻¹ de KNO₃, contendo as concentrações de 0, 6, 12, 24, 36, 48, 66, 84, 102, 120 mg L⁻¹ de P em 2,5 cm³ do solo S1, acondicionados em tubos de centrifuga de 50 mL. Para os solos S2, S3 e S4 as concentrações utilizadas foram de 0, 10, 20, 40, 60, 80, 110, 140 e 170 mg L⁻¹ de P. Cada ponto foi analisado em triplicata.

Após agitação por 24 h, os tubos foram centrifugados, tomando-se uma alíquota do sobrenadante para dosagem de P na solução de equilíbrio. A quantidade de P adsorvida aos solos foi calculada considerando-se a diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio. A equação da Isoterma de Langmuir foi ajustada aos dados:

$$q = (KBCt) / (1 + K Ct)$$

em que q = P sorvido (mg g⁻¹); k = afinidade de adsorção (L mg⁻¹); B = CMAP (mg g⁻¹) e Ct = concentração de P na solução de equilíbrio (mg L⁻¹) no tempo t.

Também ajustou-se a equação de Freundlich:

$$x = K C t^{1/n}$$

em que x = quantidade adsorvida (mg g^{-1}); K = constante empírica e Ct = concentração na solução de equilíbrio (mg L^{-1}) no tempo t e n = constante empírica.

Com os dados do estudo preliminar de determinação da CMAP, optou-se por utilizar apenas os solos S2 e S4 para condução da cinética de adsorção de P por considerar que eles possuem mineralogia representativa de solos tropicais altamente intemperizados.

Para avaliar a cinética de adsorção de P, foram adicionados 25 mL de solução de KNO_3 10 mmol L^{-1} contendo as concentrações de P equivalentes a 50 % da CMAP, de cada tratamento, em $2,5 \text{ cm}^3$ de solo, os quais foram acondicionados em tubos de centrifuga de 50 mL. As amostras foram deixadas em agitador horizontal a 120 rpm, a $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, por 0,5, 1, 3, 12, 24, 72, 120, 240 e 480 h. Finalizados os períodos de tempo de agitação, as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 10 min e a solução de equilíbrio foi coletada. Foram determinados o pH e o P foi dosado por colorimetria segundo Murphy e Riley (1962), modificado por Braga e Delfelipo (1974). O experimento foi feito em triplicata.

Modelos de cinética foram ajustados às médias dos valores de P na solução de equilíbrio para determinar o melhor ajuste, seguindo as equações descritas por Ho (2004 a e b).

A cinética de pseudo-primeira ordem segue o modelo $C_t = C_{eq}(1 - e^{-k_1 t})$ sendo que sua forma linearizada:

$$\log(C_{eq} - C_t) = \log(C_{eq}) - (K_1/2,303)t$$

em que C_t é a quantidade adsorvida no tempo t ; C_{eq} é a concentração de P no equilíbrio (mg L^{-1}); K_1 é a constante aparente de velocidade (h^{-1}) e t é o tempo de equilíbrio (h).

A partir das equações ajustadas, determinaram-se os valores de meia-vida ($C_{t_{1/2}}$) para cada tratamento segundo a equação: $C_{t_{1/2}} = \ln(2)/K_1$.

O modelo de pseudo-segunda ordem segue o modelo $C_t = (k_2 C_{eq}^2 t)/(1 + k_2 C_{eq} t)$ sendo que sua forma linearizada:

$$t/C_t = 1/(K_2 C_{eq}^2) + (1/C_{eq})t$$

em que C_t é a quantidade adsorvida no tempo t ; C_{eq} é a concentração de P no equilíbrio (mg L^{-1}); K_2 é a constante aparente de velocidade ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) e t é o tempo de equilíbrio (h).

A partir das equações ajustadas, determinaram-se os valores de meia-vida ($C_{t_{1/2}}$) para cada tratamento seguindo a equação: $C_{t_{1/2}} = 1 / (K_2 C_0)$, sendo o C_0 a concentração inicial para $t = 0$.

Na escolha da melhor equação ajustada, utilizou-se o critério de maior coeficiente de determinação (R^2) das equações linearizadas.

Imediatamente após o estudo de adsorção, seguiu-se o fracionamento de P nos tempos de 1, 12, 24, 120, 240, 480 h. O método adotado é descrito no quadro 3.

Quadro 3. Extração sequencial para o fracionamento de P

Extração	Fração	Método	Mecanismo de ação	Determinação
1°	P solúvel (P-H ₂ O)	Adicionam-se 40 mL de KNO ₃ 10 mmol L ⁻¹ . Agita-se por 16 h em agitador horizontal a 120 rpm. Centrifuga-se por 10 min a 2000 rpm e coleta-se o sobrenadante ⁽¹⁾ .	P em equilíbrio com a solução do solo	Colorimetria segundo Braga e Delfelipo (1974)
2°	P-K ₂ SO ₄ (lábil)	Adicionam-se 25 mL de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ . Agita-se por 16 h em agitador horizontal a 120 rpm. Centrifuga-se por 10 min a 2000 rpm e coleta-se o sobrenadante	Troca aniônica de SO ₄ ²⁻ desorrendo P fracamente ligado ao solo	Colorimetria segundo Braga e Delfelipo (1974)

3°	P associado à minerais de Fe e Al com baixa energia de retenção (ABE)	Adicionam-se 20 mL de reagente de Tamm (0,1 mol L ⁻¹ de ácido oxalálico + 0,175 mol L ⁻¹ de oxalato de amônio, pH 3) Agita-se por 2 h em agitador horizontal a 120 rpm. Centrifuga-se por 10 min a 2000 rpm e coleta-se o sobrenadante	Dissolução e complexação de Ca e óxidos mal cristalizados de Fe, Al e Mn; liberando P. Solubilização parcial de P ligado a Ca	⁽²⁾ Em tubo de ensaio adicionam-se 3 mL do sobrenadante + 1 mL de água + 2 mL de HNO ₃ (4 mol L ⁻¹) e aquecer a 80 °C por 2 h em banho-maria. Após determinação por colorimetria segundo Braga e Delfelipo (1974)
4°	P associado à minerais de Fe e Al com alta energia de retenção (AAE)	Adicionam-se 20 mL de HNO ₃ 4 mol L ⁻¹ . Agita-se por 8 h em agitador horizontal a 120 rpm. Centrifuga-se por 10 min a 2000 rpm e coleta-se o sobrenadante.	Solubilização parcial de óxidos de Fe e Al e P ligado a Ca	Colorimetria segundo Braga e Delfelipo (1974)

¹ caso o solo apresente argila dispersa, adicionar 30 µL de SrCl₂ 1 mol L⁻¹ após a primeira centrifugação e repetir a etapa. ² Processo para eliminação do excesso de oxalato.

A soma dos teores de P-H₂O e P-K₂SO₄ foi considerada a fração lábil de P (P-lábil), enquanto a soma das frações P ABE e P AAE foi considerada a fração não-lábil (P-não lábil). A taxa de transferência entre as frações foi calculada segundo a equação logística:

$$y = ae^{(-bx)}$$

em que $y = [(\Delta \text{P-lábil} / \Delta \text{P-não lábil}) \times 100]$; $x =$ tempo de agitação (h), $a =$ estimativa da razão (y) no início ($t = 0$) e $b =$ taxa de transferência da fração P-lábil para a fração P-não lábil (h^{-1}).

Em semelhança à cinética de pseudo-primeira ordem, utilizou-se a mesma equação para estimar o tempo de meia vida ($\text{P-lábil}_{t_{1/2}} = \ln(2)/b$) da fração lábil, em horas.

Os dados preliminares das isotermas e os parâmetros da cinética e os teores de P do fracionamento, foram submetidos à ANOVA e testados pelo teste Tukey a 5 %. Como a variável $\text{P-lábil}_{t_{1/2}}$ é produzida posteriormente e sua medida acumula os erros das demais

medidas que deram origem a ela, a comparação entre o P-lábil $t_{1/2}$ foi realizada por meio do intervalo de confiança (IC = 95 %) do valor da taxa de transferência (b).

As análises estatísticas foram realizadas utilizando os softwares Statistica versão 7.0 e o Sigamaplot 11.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tratamentos modificaram muito pouco os parâmetros estimados das isotermas (Quadro 4 e 5). Nos solos S2 e S4, a calagem proporcionou um discreto acréscimo e decréscimo no valor de CMAP (Quadro 4) e no K_f (Quadro 5), respectivamente.

Em estudos similares (Munns e Fox, 1976; Gonçalves et al., 1984), não se observou variação consistente nos valores de CMAP nos solos tratados com calcário. Possivelmente, a utilização por esses autores de soluções com a força iônica corrigida por CaCl_2 10 mmol L^{-1} promoveu a coprecipitação de P no complexo sortivo saturado por Ca (Smillie et al, 1987; Rietra et al., 2001; Curtin e Syers, 2001), equiparando os valores de CMAP obtidos em solos sem e com calagem.

Quadro 4. Coeficientes da equação da isoterma de Langmuir ajustada aos solos tratados com biocarvão e, ou, calagem.

Solo	Sem Calagem		Com Calagem		Sem Calagem		Com Calagem	
	Sem Biocarvão	Com Biocarvão	Sem Biocarvão	Com Biocarvão	Sem Biocarvão	Com Biocarvão	Sem Biocarvão	Com Biocarvão
	CMAP (mg g^{-1})				k (L mg^{-1})			
S1	0,449Aa	0,468Aa	0,485Aa	0,456Aa	0,364Aa	0,288Aa	0,235Aa	0,283Aa
S2	1,022Aa	1,003Ab	1,067Aa	1,073Aa	0,407Aa	0,392Aa	0,463Aa	0,428Aa
S3	1,596Ab	1,632Aa	1,675Aa	1,624Ba	0,690Aa	0,620Aa	0,682Aa	0,748Aa
S4	1,286Aa	1,232Ba	1,189Ab	1,198Ab	3,214Aa	3,402Aa	2,667Aa	2,007Bb

As indicações Sem e Com indicam a ausência ou presença das fontes de variação (biocarvão e calagem). Médias seguidas com a mesma letra maiúscula, para a biocarvão, e minúscula para a calagem, não diferem entre si pelo teste F ($p < 0,05$).

Quadro 5. Coeficientes da equação da isoterma de Freundlich ajustada aos solos tratados com biocarvão e, ou, calagem.

Solo	Sem Calagem		Com Calagem		Sem Calagem		Com Calagem	
	Sem Biocarvão	Com Biocarvão	Sem Biocarvão	Com Biocarvão	Sem Biocarvão	Com Biocarvão	Sem Biocarvão	Com Biocarvão
	K_f (L mg ⁻¹)				n			
S1	0,184Aa	0,177Aa	0,176Aa	0,178Aa	0,231Aa	0,245Aa	0,246Aa	0,234Aa
S2	0,568Aa	0,539Aa	0,625Aa	0,585Aa	0,139Aa	0,147Aa	0,126Aa	0,145Aa
S3	0,627Aa	0,619Aa	0,649Aa	0,652Aa	0,341Aa	0,356Aa	0,365Aa	0,344Aa
S4	0,681Aa	0,656Aa	0,588Ab	0,558Ab	0,205Aa	0,200Aa	0,211Aa	0,221Aa

As indicações Sem e Com indicam a ausência ou presença das fontes de variação (biocarvão e calagem). Médias seguidas com a mesma letra maiúscula, para a biocarvão, e minúscula para a calagem, não diferem entre si pelo teste F ($p < 0,05$).

Os ajustes dos resultados da cinética de adsorção aos modelos de cinética, dos solos S2 e S4, são apresentados no quadro 6. O ajuste do modelo de cinética de pseudo-segunda ordem foi melhor que a de pseudo-primeira ordem, de acordo com os valores do coeficiente de determinação (R^2) e das estimativas dos valores das concentrações de equilíbrio, as quais foram mais próximas àquelas obtidas experimentalmente (Quadro 6). A escolha do modelo e os valores de K_2 estão coerentes com os trabalhos de Kuo e Lotse (1972 e 1973), Griffin e Jurinak (1974) e Zhang et al (2009), que utilizaram caulinita, hematita e gibbsita, calcita e óxidos de Fe e Mn, respectivamente, como adsorventes de P.

O modelo de pseudo segunda ordem indica que a cinética de adsorção de P é feita necessariamente em dois estádios: no começo um mais rápido e, posteriormente, outro mais lento (Ho et al., 1996). Alguns trabalhos teorizam que há sítios de diferentes energias (Kuo e Lotse, 1973; Lijklema, 1980; Colombo et al., 1994) e outros que o processo de difusão intra-partícula seria um processo limitante, responsável pelo estádio mais lento (Barrow, 1983; Bolan et al., 1985; Barrow e Debnath, 2015), todavia essas hipóteses não são excludentes.

Quadro 6. Parâmetros dos ajustes dos modelos de cinética para a adsorção P ao solo.

Tratamento	Modelo de cinética de pseudo-primeira ordem							
	Solo 2				Solo 4			
	C_{eq} (mg L ⁻¹)	K_1 (h ⁻¹)	⁽¹⁾ $Ct_{1/2}$ (h)	⁽²⁾ R^2	C_{eq} (mg L ⁻¹)	K_1 (h ⁻¹)	$Ct_{1/2}$ (h)	R^2
Sem calagem Sem biocarvão	0,33 (+120)*	4,046	0,171	0,690	0,75 (+53)	6,212	0,112	0,687
Com calagem Sem biocarvão	0,41 (+136)	3,865	0,179	0,739	0,92 (+34)	4,672	0,148	0,702
Sem calagem Com biocarvão	0,36 (+112)	3,831	0,181	0,685	0,73 (+43)	5,737	0,121	0,683
Com calagem Com biocarvão	0,37 (+75)	3,842	0,180	0,726	0,98 (+47)	4,457	0,156	0,693

Tratamento	Modelo de cinética de pseudo-segunda ordem							
	Solo 2				Solo 4			
	C_{eq} (mg L ⁻¹)	K_2 (mg mg ⁻¹ h ⁻¹)	$Ct_{1/2}$ (h)	R^2	C_{eq} (mg L ⁻¹)	K_2 (mg mg ⁻¹ h ⁻¹)	$Ct_{1/2}$ (h)	R^2
Sem calagem Sem biocarvão	0,15 (+5)	0,340	0,053Aa	0,976	0,56 (+14)	0,510	0,037Aa	0,988
Com calagem Sem biocarvão	0,21 (+25)	0,347	0,047Aa	0,974	0,67 (-3)	0,191	0,100Ab	0,997
Sem calagem Com biocarvão	0,18 (+10)	0,343	0,057Aa	0,982	0,56 (+10)	0,763	0,026Aa	0,983
Com calagem Com biocarvão	0,20 (-5)	0,358	0,053Aa	0,986	0,673 (+1)	0,153	0,120Ab	0,993

⁽¹⁾Tempo de meia vida. ⁽²⁾ Coeficiente de determinação nos modelos linearizados das regressões. * Diferença, em porcentagem, entre os valores estimados de C_{eq} em relação àqueles obtidos experimentalmente. As indicações Sem e Com indicam a ausência ou presença das fontes de variação (biocarvão e calagem). Médias seguidas com a mesma letra maiúscula, para a biocarvão, e minúscula calagem; não diferem entre si pelo teste F ($p < 0,05$).

Esse modelo de cinética também contribui para explicar o manejo da adubação fosfatada adotado na agricultura. Como a velocidade (V) de reação é proporcional ao quadrado da concentração inicial do adsorbato (A_0) segundo a equação: $V = K [A_0]^2$. Assim, tentar saturar os sítios de adsorção de P com uma única aplicação favorecerá a indisponibilidade do P de forma muito mais rápida. Por outro lado, caso a adubação for feita parceladamente ao longo dos anos, está favorecerá a manutenção de concentrações satisfatórias de P ao crescimento vegetal, em cada cultivo.

Os parâmetros de $Ct_{1/2}$ estimados pelo modelo de pseudo-segunda ordem estão condizentes com os valores das estimativas de energia de ligação (K_L e K_f , nos Quadros 4 e 5) entre o P e o solo, demonstrando que a reação de adsorção é mais rápida quanto maior

for a energia de ligação do P com os sítios de adsorção do solo. Os valores de concentração no equilíbrio são em média 0,2 e 1 % da concentração inicial de P aplicada aos solos S2 e S4, respectivamente. Caso haja extrapolação para experimentos de campo, as concentrações são baixas, mas estão muito próximas daquelas de 0,2 a 0,3 mg L⁻¹ descritas por Sims (1998) como ideais na solução do solo, para que haja crescimento satisfatório de plantas. Contudo, essa condição foi alcançada apenas após a saturação de metade dos sítios de adsorção estimados pela CMAP.

Houve, em ambos os solos, tendência de redução da velocidade da adsorção com a presença dos dois tratamentos, biocarvão e calagem. Porém, apenas no solo S4, no tratamento com calagem, o efeito foi significativo, diminuindo em média três vezes a velocidade da reação, determinando o aumento do tempo de meia vida do P na solução de equilíbrio.

O aumento expressivo do pH na solução de equilíbrio do solo S2, ao longo da tempo, pressupõe a maior substituição de OH⁻ por fosfato durante o processo de quimissorção (Mcbride, 1994; Novais e Smyth, 1999) comparado ao solo S4 (Figura 2).

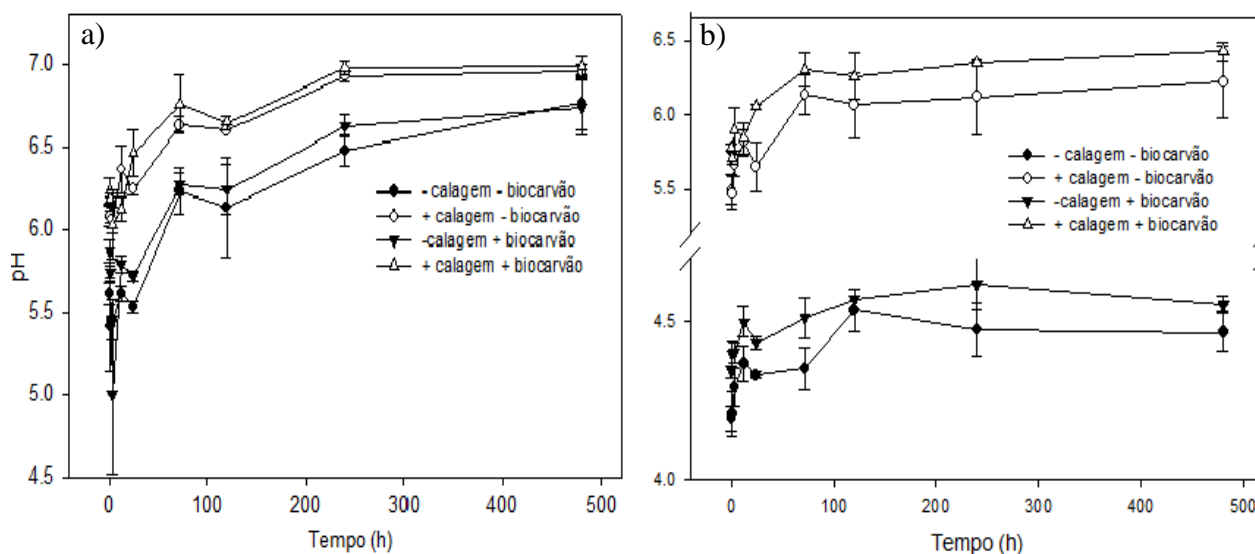


Figura 2. Variação do pH em função do tempo de contato da solução de P nos solos com S2 (a) e no S4 (b).

A capacidade de a gibbsita em aumentar a CMAP em Latossolos do Cerrado brasileiro já foi descrita na literatura (Bahia Filho et al., 1983; Fonte e Weed, 1996). A maior proporção de gibbsita no S2 oferece mais grupamentos aluminol à adsorção, enquanto o S4, dada a maior variedade de minerais, oferece também os grupamentos silanol e ferrol provenientes da caulinita e oxihidróxidos de Fe, respectivamente (McBride, 1994). Resultados de adsorção de P em misturas de oxihidróxidos de Fe e Al, cristalinos e

amorfo, mostraram maior afinidade do fosfato aos oxihidróxidos de Al (Khare et al, 2004 e 2005), o que se assemelha às condições deste trabalho. Assim, pode-se sugerir que o grupamento aluminol é mais eficiente que os outros para adsorção de P. Outros trabalhos podem corroborar esta hipótese (Lopes e Cox, 1979; Ker, 1995; Fonte e Weed, 1996; Pozza et al., 2009; Villar et al., 2010).

O fracionamento sequencial de P foi conduzido imediatamente após o estudo de cinética de adsorção e indicou mudanças de labilidade do P ao longo do tempo de contato com o solo (Figura 3).

Observou-se uma diminuição expressiva das frações de P que representam o compartimento lábil ($P\text{-H}_2\text{O} + P\text{ K}_2\text{SO}_4$), e o incremento do compartimento não-lábil ($P\text{-ABE} + P\text{-AAE}$) ao longo do tempo (Quadros 7 e 8). Todavia, o solo S4 manteve mais P na fração solúvel ($P\text{-H}_2\text{O}$) e na fração lábil ($P\text{-H}_2\text{O} + P\text{ K}_2\text{SO}_4$) que o solo S2. Isso corrobora os resultados estimados pelos modelos de cinética, que estimaram uma C_{eq} maior e uma taxa de adsorção (K_2) menor para o P no solo S4, comparado ao solo S2.

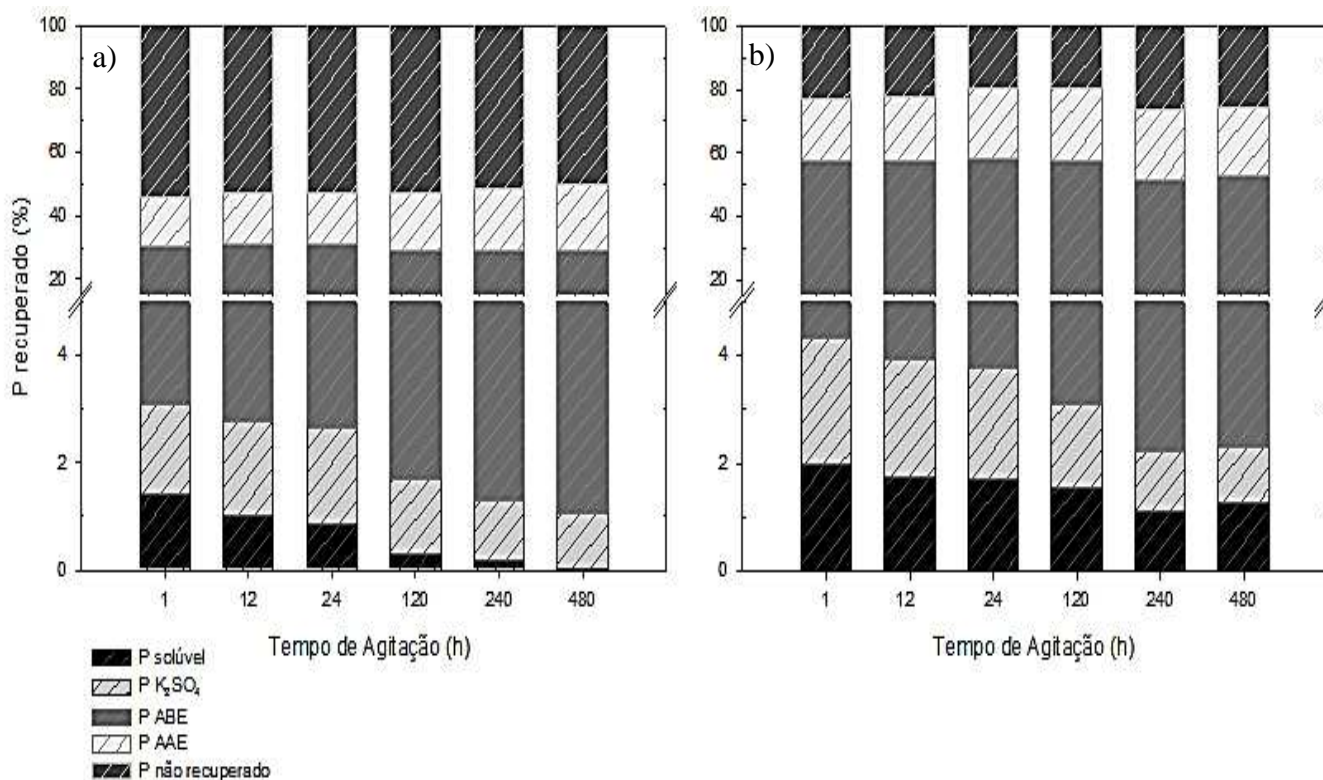


Figura 3. Porcentagens de recuperação de P do total adsorvido ao longo dos diferentes tempos de agitação nos solos S2 (a) e S4 (b) no tratamento sem calagem e sem biocarvão. P associado à minerais de Fe e Al com baixa energia de retenção (ABE) e com alta energia (AAE).

Em experimento semelhante, Sato e Comerford (2005) trabalhando com um Latossolo franco-arenoso caulínítico, aplicaram uma solução de P em concentração equivalente à meia CMAP e, em média, recuperou-se 7 % da quantidade de P adsorvida.

Considerando a natureza argilosa e oxidica dos solos utilizados neste trabalho, explicam-se os menores valores de recuperação de P neste trabalho que, em média, foram de 1,5 % na forma de P solúvel, em equilíbrio com a solução do solo.

O extrator oxalato de amônio e o HNO₃ (P ABE e P AAE, respectivamente) extraíram no solo S4, aproximadamente, o dobro do valor obtido no solo S2. A afinidade do ânion oxalato em complexar o Fe (Schwertmann, 1964) e a acidez do HNO₃ (Lindsay 2001), proporcionaram maior dissolução dos oxihidróxidos Fe, os quais se encontram em maior quantidade e grau de cristalinidade no solo S4.

Isso explica a maior recuperação de P da quantidade total adsorvida ao final do fracionamento no solo S4. Possivelmente, para a condição de solos extremamente gibbsíticos, como o S2, soluções complexantes tamponadas em valores de pH igual ou superior a 7, sejam mais eficientes para solubilização de minerais fosfato-aluminosos, à semelhança da utilização do citrato de amônio a pH 7, utilizado na caracterização de fertilizantes fosfatados com impurezas catiônica de Fe e Al (Alcarde, 2009).

Quadro 7. Teores extraíveis de P nos diferentes estádios de labilidade ao longo do tempo de equilíbrio no solo S2.

Fração	Tratamento	Tempo de equilíbrio (h)					
		1	12	24	120	240	480
		mg dm ⁻³					
P-solúvel	sem calagem sem biocarvão	7,05Ab	5,40Ab	4,77Ab	1,57Aa	0,82Aa	0,18Aa
	com calagem sem biocarvão	10,73Aa	7,85Aa	7,90Aa	3,06Aa	1,35Aa	0,34Aa
	sem calagem com biocarvão	8,17Ab	6,94Aa	6,04Aa	2,15Aa	1,14Aa	0,23Aa
	com calagem com biocarvão	10,51Aa	8,49Aa	6,73Aa	2,85Aa	1,35Aa	1,09Aa
	sem calagem sem biocarvão	8,13Ab	9,27Ab	9,65Bb	7,64Ab	6,01Ab	5,52Aa
P-K ₂ SO ₄	com calagem sem biocarvão	10,35Aa	11,45Aa	12,34Aa	9,88Aa	7,93Aa	6,25Aa
	sem calagem com biocarvão	8,69Aa	10,27Ab	11,29Aa	8,25Ab	6,33Aa	5,58Aa
	com calagem com biocarvão	10,13Aa	12,70Aa	12,62Aa	9,92Aa	7,59Aa	6,84Aa
	sem calagem sem biocarvão	134,2Aa	148,8Aa	152,9Aa	149,6Aa	149,6Aa	151,3Aa
P-ABE ⁽¹⁾	com calagem sem biocarvão	139,4Aa	160,4Aa	165,6Aa	162,3Aa	163,4Aa	154,3Aa
	sem calagem com biocarvão	129,0Aa	145,2Aa	147,7Aa	144,7Aa	141,4Aa	152,6Aa
	com calagem com biocarvão	141,1Aa	161,2Aa	161,2Aa	153,5Aa	156,5Aa	152,9Aa
	sem calagem sem biocarvão	134,2Aa	148,8Aa	152,9Aa	149,6Aa	149,6Aa	151,3Aa

P-AAE ⁽²⁾	sem calagem sem biocarvão	78,0Aa	88,4Aa	88,4Aa	98,8Aa	107,2Aa	114,2Aa
	com calagem sem biocarvão	79,5Aa	93,4Aa	94,7Aa	102,7Aa	110,9Aa	120,4Aa
	sem calagem com biocarvão	76,1Aa	87,3Aa	88,6Aa	95,3Ab	105,7Aa	116,3Aa
	com calagem com biocarvão	78,7Aa	93,6Aa	95,5Aa	110,7Aa	112,9Aa	120,5Aa

⁽¹⁾ P associado com baixa energia a minerais. ⁽²⁾ P associado com alta energia a minerais. As indicações sem e com indicam a ausência ou presença das fontes de variação (biocarvão e calagem). Dentro de cada fração, médias nas colunas seguidas com a mesma letra maiúscula, para biocarvão, e minúscula para calagem; não diferem entre si pelo teste F ($p < 0,05$).

Quadro 8. Teores extraíveis de P nos diferentes estádios de labilidade ao longo do tempo de equilíbrio no solo S4.

Fração	Tratamento	Tempo de equilíbrio (h)					
		1	12	24	120	240	480
		mg dm ⁻³					
P-solúvel	sem calagem sem biocarvão	12,51Ab	11,37Ab	11,07Ab	10,19Ab	7,19Ab	6,73Ab
	com calagem sem biocarvão	20,96Aa	20,90Aa	16,99Aa	15,03Aa	11,57Aa	10,74Aa
	sem calagem com biocarvão	14,26Ab	10,67Ab	10,26Ab	9,36Ab	8,88Ab	7,86Ab
	com calagem com biocarvão	23,06Aa	21,03Aa	18,20Aa	16,24Aa	12,87Aa	11,36Aa
P-K ₂ SO ₄	sem calagem sem biocarvão	14,77Aa	14,04Aa	13,16Aa	9,95Aa	7,41Aa	6,59Aa
	com calagem sem biocarvão	10,05Ab	10,08Ab	9,65Ab	8,29Ab	6,52Aa	5,21Aa
	sem calagem com biocarvão	14,94Aa	14,32Aa	12,89Aa	9,83Aa	7,97Aa	6,47Aa
	com calagem com biocarvão	10,67Ab	10,49Ab	10,44Ab	8,41Aa	6,91Aa	6,01Aa
P-ABE ⁽¹⁾	sem calagem sem biocarvão	335,9Aa	345,8Aa	350,7Aa	358,4Aa	304,5Aa	329,3Aa
	com calagem sem biocarvão	247,4Ab	268,3Ab	279,8Ab	273,7Bb	279,8Ab	259,5Ab
	sem calagem com biocarvão	317,2Ba	329,9Aa	324,9Ba	339,2Ba	319,4Aa	313,3Aa
	com calagem com biocarvão	255,1Ab	277,6Ab	289,7Ab	293,5Ab	283,6Ab	265,5Ab
P-AAE ⁽²⁾	sem calagem sem biocarvão	124,0Aa	130,6Aa	144,8Aa	147,9Aa	145,7Aa	143,5Aa
	com calagem sem biocarvão	108,6Ab	120,2Ab	129,4Aa	136,7Ab	134,8Ab	133,1Ab
	sem calagem com biocarvão	120,7Aa	132,7Aa	135,8Ba	142,7Aa	145,0Aa	139,6Aa
	com calagem com biocarvão	105,7Ab	120,7Ab	125,6Ab	133,6Ab	129,2Ab	128,1Ab

⁽¹⁾ P associado com baixa energia a minerais. ⁽²⁾ P associado com alta energia a minerais. As indicações sem e com indicam a ausência ou presença das fontes de variação (biocarvão e calagem). Dentro de cada fração,

médias nas colunas seguidas com a mesma letra maiúscula, para biocarvão, e minúscula para calagem; não diferem entre si pelo teste F ($p < 0,05$).

O efeito da calagem torna-se mais evidente no fracionamento. A calagem aumentou a fração solúvel de P nos tempos iniciais em ambos os solos, efeito que perdurou por mais tempo no solo S4 (Quadro 8).

O biocarvão não apresentou efeitos consistentes, apenas tendência em elevar os teores de P solúvel quando associado à presença de calagem. Esses resultados estão em consonância com os obtidos pela cinética de adsorção, sugerindo que manejos que diminuem a velocidade de adsorção também retardam a passagem do P do compartimento lábil para o não-lábil.

Há um incremento das frações P-ABE e P-AAE com o tempo de contato (Quadro 7 e 8). O P inicialmente aplicado ao solo, considerado fração lábil, aumenta a estabilidade e a força de interação com o solo com o passar do tempo (Novais e Smyth, 1999; Tan, 2010) passando a frações não-lábeis, como as P-ABE e P-AAE. No Quadro 9, apresenta-se o ajuste da equação logística ($y = ae^{(-bx)}$) para a transferência entre essas frações, considerando a passagem da fração lábil para a não-lábil ao longo do tempo de contato do P com o solo.

Não é possível identificar efeitos significativos dos tratamentos na taxa de transferência da fração lábil para a não-lábil, apenas a diferença entre os solos. No solo S4 a transferência de P para frações menos lábeis ocorre de forma mais lenta, o que corrobora os dados do quadro 8, pois do total de P adsorvido, o S4 mantém maior quantidade na fração solúvel, mais lábil. Contudo, isso contraria informação obtida a partir da isoterma de Langmuir da maior energia de ligação do P com o solo S4, que sugeriria uma sorção mais rápida e mais forte do P com esse solo, comparando-o ao S2.

Quadro 9. Taxa de transferência do P da fração lábil (P solúvel + P K₂SO₄) para a fração não-lábil (P ABE + P AAE) do solo.

Tratamento	Solo 2				Solo 4			
	⁽¹⁾ a (mg mg ⁻¹)	⁽²⁾ b (mg h ⁻¹)	P-lábil _{t1/2} (h)	⁽³⁾ R ²	a (mg mg ⁻¹)	b (mg h ⁻¹)	P-lábil _{t1/2} (h)	R ²
sem calagem sem biocarvão	6,59	0,0034Aa	203,8	0,916	5,33	0,0015Aa	462,1	0,756
com calagem sem biocarvão	8,62	0,0037Aa	187,3	0,916	7,78	0,0018Aa	385,4	0,813
sem calagem com biocarvão	7,88	0,0037Aa	187,3	0,939	5,61	0,0014Aa	495,1	0,678
com calagem com biocarvão	8,62	0,0035Aa	198,0	0,902	8,03	0,0017Aa	407,7	0,758

Sem e com indicam a ausência e presença das fontes de variação (biocarvão e calagem). ⁽¹⁾ estimativa da razão [(P solúvel + P K₂SO₄) / (P ABE + P AAE) x 100] no início (t = 0). ⁽²⁾ b = taxa de transferência da fração P-lábil para a fração P-não lábil. ⁽³⁾ Coeficiente de determinação. Médias seguidas com a mesma letra maiúscula, para a biocarvão, e minúscula para a calagem, compartilham o mesmo intervalo de confiança (IC = 95%).

Os mecanismos presentes na adsorção de P, em diferentes associações argilominerais que ocorrem no solo são muitas vezes negligenciadas (Wei et al., 2012), pois as interações entre minerais podem causar alterações nas propriedades físico-químicas dos mesmos, quando comparados em situação isolada (Khare et al., 2005; Wei et al., 2012 e 2014). Outras técnicas mais refinadas tais como a calorimetria, devem ser empregadas, a fim de elucidar os mecanismos de adsorção de P em solo, argilominerais e em suas associações.

A ineficiência da aplicação do biocarvão pode ser atribuída ao pouco tempo de contato com o solo (Heitkotter e Marschner, 2015). No trabalho de Nagodavithane et al. (2014), observou-se redução do valor da capacidade máxima de adsorção de As em solo argiloso de mineralogia oxídica, apenas quando este foi previamente incubado com biocarvão por um ano, não havendo diferença entre o solo sem biocarvão e aquele tratado com biocarvão sem nenhum período de pré-incubação. Algo similar poderia acontecer com o P dadas às similaridades químicas entre esses elementos.

Portanto, considerando-se a tendência observada de diminuição na velocidade de adsorção de P, e manutenção deste em frações mais lábeis no solo por mais tempo, possivelmente em solos tropicais, apresentem aumento na disponibilidade de P quando tratados com biocarvão, ao longo do tempo.

CONCLUSÕES

1. A calagem é eficaz em manter o P adsorvido em fração lábil no solo (P-solúvel), por mais tempo.
2. A adição de biocarvão não apresentou alteração significativa sobre a cinética de adsorção de P.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alcarde JC. Manual de Análise de Fertilizantes. FEALQ, 2009. 259p.
- Alvarez VVH, Fonseca DM. Definição de doses de fosforo para determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfatos e para ensaios em casa de vegetação. R. Bras. Ci. Solo, 1990;14:49-55.
- Andrade FV, Mendonça ES, Alvarez VVH, Novais RF. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. R. Bras. Ci. Solo. 2003;27:1003-1011.
- Antelo J, Arce F, Avena M, Fiol S, López R, Macías F. Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate. Geoderma, 2007;138:12-19.
- Bahia Filho AFC, Braga JM, Resende M, Ribeiro AC. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do Planalto Central. R. Bras. Ci. Solo. 1983;7:221-226,
- Barrow NJ. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. J. Soil Sci. 1983;34:733-750.
- Barrow NJ, Debnath A. Effect of phosphate status and pH on sulphate sorption and desorption. Eur. J. Soil Sci. 2015;66:286-297.
- Bolan NS, Barrow NJ, Posner AM. Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminium hydroxides. J. Soil Sci. 1985;36:187-197.
- Braga JM, Defelipo BV. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. Rev. Ceres. 1974;21:73-85.
- Chien SH, Clayton WR. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 1980;44:256-268.
- Colombo C, Barrón V, Torrent J. Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites. Geochim. Cosmochim. Ac. 1994;58:1261-1269.

- Comissão de fertilidade do solo do estado de Minas Gerais – CFSEMG. 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, 1999. p. 310.
- Cui H-J, Wang MK, Fu M-L, Ci E. Enhancing phosphorus availability in phosphorus-fertilized zones by reducing phosphate adsorbed on ferrihydrite using rice straw-derived biochar. *J. Soils and Sedim.* 2011;11:1135–114.
- Curtin D, Syers JK. Lime-induced changes in indices of soil phosphate availability. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2001;65:147-152.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. *Manual de métodos de análise de solo*. Brasília: EMBRAPA/CNPS. Rio de Janeiro. 1997. 212 p.
- Gonçalves JLM, Firme DJ, Novais RF, Ribeiro AC. Cinética de adsorção de fósforo em solos de cerrado. *R. Bras. Ci. Solo.* 1985;9:107-111.
- Griffin RA, Jurinak JJ. Kinetics of the phosphate interaction with calcite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1974;38:75-79.
- Guan XH, Shang C, Chen GH. Competitive adsorption of organic matter with phosphate on aluminum hydroxide. *J. Colloid Interf. Sci.* 2006;296:51-58.
- Heitkötter J, Marschner B. Interactive effects of biochar ageing in soils related to feedstock, pyrolysis temperature, and historic charcoal production. *Geoderma.* 2015;245:56-64.
- Ho YS. Citation review of Lagergren kinetic equation on adsorption reaction. *Scientometrics.* 2004;59:171-177.
- Ho YS. Pseudo-isotherms using a second order kinetic expression constant. *Adsorption.* 2004;10:151-158.
- Ho YS, Wase DJ, Forster CF. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environ. Technol.* 1996;17:71-77.
- Hodges SC, Johnson GC. Kinetics of sulfate adsorption and desorption by Cecil soil using miscible displacement. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1987;51:323-331.
- Jeffery S, Verheijen FGA, Van Der Velde M, Bastos AC. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agr. Ecosyst. Environ.* 2011;144:175-187.
- Jiang W, Zhang S, Shan XQ, Feng M, Zhu YG, McLaren RG. Adsorption of arsenate on soils. Part 1: Laboratory batch experiments using 16 Chinese soils with different physiochemical properties. *Environ. Pollut.* 2005;138:278-284.

- Ker JC. Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 181p. (Tese de Doutorado).
- Khare N, Hesterberg D, Beuchemin S, Wang SL. XANES determination of adsorbed phosphate distribution between ferrihydrite and boehmite in mixtures. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2004;68:460-469.
- Khare N, Hesterberg D, Martin JD. XANES investigation of phosphate sorption in single and binary systems of iron and aluminum oxide minerals. *Environ. Sci. Technol.* 2005;39:2152-2160.
- Kuo S, Lotse EG. Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1972;36:725-729.
- Kuo S, Lotse EG. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. *Soil Sci.* 1973;116:400-406.
- Lijklema L. Interaction of orthophosphate with iron (III) and aluminum hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* 1980;14:537-541.
- Lindsay WL. Chemical equilibria in soils. New Jersey: Blackburn, 2001. 449p.
- Lopes AS, Cox FR. Relação de características físicas, químicas e mineralógicas com fixação de fósforo em solos sob cerrados. *R. Bras. Ci. Solo.* 1979;3:82-88.
- Markiewicz-Patkowska J, Hursthouse A, Przybyla-Kij H. The interaction of heavy metals with urban soils: Sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit. *Environment International.* 2005;31:513-521.
- McBride M. B. Environmental chemistry of soils. Oxford university press, 1994.
- Munns DN, Fox RL. The slow reaction which continues after phosphate adsorption: Kinetics and equilibrium in some tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1976;40:46-51.
- Murphy J, Riley J. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* 1962;27:31-36.
- Nagodavithane CL, Singh B, Fang Y. Effect of ageing on surface charge characteristics and adsorption behaviour of cadmium and arsenate in two contrasting soils amended with biochar. *Soil Research.* 2014;52:155-163.
- Novais RF, Smyth TJ. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.

- Olsen SR, Watanabe FSA. Method to determination a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 1957;21:147-149.
- Pierce ML, Moore CB. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.* 1982;16:1247-1253.
- Pozza AAA, Curi N, Guilherme LRG, Marques JJGSM, Costa ETS, Zuliani DQ. Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. *Quim. Nova.* 2009;32:99-105.
- Ranno SK, Silva LS, Gatiboni LC, Rhoden AC. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do Estado do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo.* 2007;31:21-28.
- Reddy KR, Parupudi US, Devulapalli SN, Xu CY. Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics. *J. Hazard. Mater.* 1997;55:135-158.
- Santos DRD, Gatiboni LC, Kaminski J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. *Ciência Rural.* 2008;38:576-586.
- Sato S, Comerford NB. Influence of soil pH on inorganic phosphorus sorption and desorption in a humid Brazilian Ultisol. *R. Bras. Ci. Solo.* 2005;29:685-694.
- Schwertmann U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammonium-oxalat-Lösung. *Zeitschrift fuer Pflanzernahrung.* 1964;105:194-202.
- Shang C, Stewart JWB, Huang PM. pH effect on kinetics of adsorption of organic and inorganic phosphates by short-range ordered aluminum and iron precipitates. *Geoderma.* 1992;53:1-14.
- Shen J, Yuan L, Zhang J, Li H, Bai Z, Chen X, Zhang W, Zhang F. Phosphorus dynamics: from soil to plant. *Plant Physiol.* 2011;156:997-1005.
- Sims JT, Simard RR, Joern BC. Phosphorus loss in agricultural drainage: Historical perspective and current research. *J. Environ. Qual.* 1998;27:277-293.
- Smillie GW, Curtin D, Syers JK. Influence of exchangeable calcium on phosphate retention by weakly acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1987;51:1169-1172.
- Tan KH. *Principles of soil chemistry.* CRC Press, 2010.
- Vilar CC, Costa ACSD, Hoepers A, Souza Junior IGD. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. *R. Bras. Ci. Solo.* 2010;34:1059-1068.

- Xu G, Shao HB, Sun JN. What is more important for enhancing nutrient bioavailability with biochar application into a sandy soil: Direct or indirect mechanism. *Ecol. Eng.* 2013;52:119-124.
- Wei S, Tan W, Liu F, Zhao W, Weng L. Surface properties and phosphate adsorption of binary systems containing goethite and kaolinite. *Geoderma.* 2014;213:478-484.
- Wei S, Tan W, Zhao W, Yu Y, Liu F, Koopal LK. Microstructure, interaction mechanisms, and stability of binary systems containing goethite and kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2012;76:389-398.
- Wild A. The retention of phosphate by soil. A review. *J Soil Sci.* 1950;1:221-238.
- Zhang G, Liu H, Liu R, Qu J. Removal of phosphate from water by a Fe–Mn binary oxide adsorbent. *J. Colloid Interf. Sci.* 2009;335:168-174.

CONCLUSÕES GERAIS

Fosfatos naturais de baixa reatividade, marginalizados pelas altas concentrações de impurezas, se acidificados com o efluente ácido da indústria metalúrgica de tântalo e nióbio, apresentam eficiência agrônômica semelhante a do Fosfato natural de Bayovar. Essa informação útil à indústria de fertilizantes quanto à metalúrgica, sendo possível resolver de dois problemas com uma solução.

A cinética de adsorção de P no solo é extremamente elevada e rápida. Com o conhecimento de que a velocidade de adsorção de P é proporcional ao quadrado da concentração de P em solução, a fosfatagem não é uma prática eficiente na utilização de P, pois favorece a adsorção pelo solo e não a absorção pela planta.

A prática da calagem se mostrou eficiente em manter o P em frações mais lábeis, por mais tempo no solo, sendo essa uma prática já consagrada para melhorar a eficiência das fertilizações fosfatadas.