

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM CIÊNCIA DO SOLO

CLOVISSON MENOTTI BOEIRA DE OLIVEIRA

COMPORTAMENTO DOS MÉTODOS MEHLICH 1, MEHLICH 3 E
RESINA TROCADORA DE ÂNIONS FRENTE AO PODER TAMPÃO
DO SOLO E À UTILIZAÇÃO DE FOSFATOS NATURAIS

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Dr. Luciano Colpo Gatiboni
Co-orientador: Ph.D. Paulo Roberto Ernani
Co-orientador: Dr. Jaime Antonio de Almeida

LAGES, SC

2010

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária
Renata Weingärtner Rosa – CRB 228/14ª Região
(Biblioteca Setorial do CAV/UDESC)

Oliveira, Clovisson Menotti Boeira de
Comportamento dos métodos mehlich 1, mehlich 3 e
resina trocadora de ânions frente ao poder tampão do
solo e a utilização de fosfatos naturais. / Clovisson
Menotti Boeira de Oliveira. – Lages , 2010.
70p.

Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências
Agroveterinárias / UDESC.

1. Fósforo disponível. 2. Métodos de extração. 3. Poder tampão
do solo. 4. Fosfato natural. I. Título.

CDD – 631.4

CLOVISSON MENOTTI BOEIRA DE OLIVEIRA

**COMPORTAMENTO DOS MÉTODOS MEHLICH 1, MEHLICH 3 E
RESINA TROCADORA DE ÂNIONS FRENTE AO PODER TAMPÃO
DO SOLO E À UTILIZAÇÃO DE FOSFATOS NATURAIS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre no Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

Aprovado em:

Homologado em:

Banca Examinadora:

Orientador / presidente: Prof. Dr. Luciano Colpo Gatiboni
UDESC / CAV – Lages – SC

Prof. Dr. Luciano Colpo Gatiboni –
Coordenador Técnico do Curso de Mestrado
em Ciência do Solo e Coordenador do
Programa de Pós-Graduação em Ciências
Agrárias – UDESC / CAV – Lages – SC

Membro: Prof. Ph. D. Paulo Roberto Ernani
UDESC / CAV – Lages – SC

Dr. Adil Knackfuss Vaz – Diretor Geral do
Centro de Ciências Agroveterinárias – UDESC
/ CAV – Lages – SC

Membro: Prof. Dr. João Kaminski
UFMS – Santa Maria – RS

**Lages, Santa Catarina
05 de Fevereiro de 2010**

A minha esposa Vanessa, e aos meus pais
Clovis e M^a Elisabeth.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e saúde.

A minha esposa Vanessa, aos meus pais Clovis e M^a Elisabeth e aos meus familiares, pelo incentivo e apoio.

Ao professor Luciano Colpo Gatiboni pela amizade, orientação, dedicação e pelos conhecimentos transmitidos fundamentaram a realização desse trabalho.

A todos os colegas de mestrado e doutorado, funcionários da limpeza pela amizade e convívio durante o curso.

A todos os professores do curso de Pós-graduação, pela amizade e pelos ensinamentos.

Aos laboratoristas Fátima e Henrique pela experiência e agradáveis conversas, e aos secretários do curso de Pós-graduação Leandro e Fernando pela competência profissional e sensibilidade no atendimento aos discentes.

Aos bolsistas de iniciação científica, Gustavo, Geovani e Julio pela ajuda do desenvolvimento dos experimentos.

À UDESC como instituição de ensino gratuito e de qualidade.

À CAPES e CNPQ, pela bolsa de estudos.

À FAPESC pelo fomento ao desenvolvimento da pesquisa.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o meu engrandecimento profissional e pessoal.

RESUMO

O Mehlich 1 é o método oficial recomendado pela Comissão de Química e Fertilidade do Solo (CQFS) – RS / SC (1994) para análise de P, mas apresenta como principais deficiências a sensibilidade ao poder tampão do solo e a superestimação de fósforo disponível em solos com adubação com fosfatos naturais. O objetivo do trabalho foi avaliar os métodos Mehlich 1 (M1), Mehlich 3 (M3), Resina Trocadora de Ânions (RTA) em lâminas (RTAl) e RTA em esferas (RTAe) frente ao poder tampão do solo e a utilização de fosfatos naturais. Foram realizados três experimentos. Para os dois primeiros, realizados em laboratório usou-se o horizonte subsuperficial (B) de um Latossolo Bruno que constou da construção de unidades experimentais com diferentes teores de argila, tendo como base o solo com 800 g kg^{-1} de argila. Este solo foi misturado com diferentes quantidades de areia, constituindo unidades experimentais com 0, 200, 400, 600 e 800 g kg^{-1} de argila. No primeiro experimento, nas unidades experimentais foram confeccionadas curvas de adsorção e ajuste pelos modelos de Langmuir e Freundlich. O ajuste da equação pelo modelo de Freundlich é melhor do que pelo de Langmuir e a constante “a” de Freundlich pode ser utilizada como indicador da capacidade de adsorção de fósforo no solo. Para o segundo experimento as unidades experimentais foram submetidas à aplicação de doses de fósforo (0, 100, 200, 400, 600 mg P kg^{-1} de solo) e incubados por 1, 30, 90 e 180 dias. Após cada incubação, as unidades experimentais foram submetidas à análise de P disponível pelos métodos M1, M3 RTAl e RTAe. Todos os métodos de extração de fósforo avaliados são sensíveis ao teor de argila e ao aumento do tempo de incubação e a interpretação dos teores de fósforo extraídos pelos métodos avaliados devem levar em conta o teor de argila do solo. A capacidade de extração de fósforo do solo foi semelhante entre os métodos Mehlich 1 e RTA em esferas. Por outro lado, a capacidade de extração do Mehlich 3 foi semelhante à RTA em Lâminas. Para o experimento três, realizado em casa de vegetação, usou-se um Cambissolo Húmico e foram testados os tratamentos pH 4,4 (natural) e pH 6,5 e as fontes de P Superfosfato triplo e Fosfato natural de Arad (FN), além da testemunha. O solo foi cultivado com milho por 43 dias e mediu-se produção de biomassa, absorção de P e fósforo disponível no solo pelos métodos M1, M3, RTAl e RTAe. O Mehlich 3, Resina Trocadora de Ânions em Lâmina e Esferas são métodos eficientes na determinação de P no solo quando da aplicação de Fosfato natural de Arad. O Mehlich 1 é um método inadequado na determinação de P quando da aplicação de Fosfato natural de Arad.

Palavras - chave: Fósforo disponível. Métodos de extração. Poder tampão do solo. Fosfatos naturais.

ABSTRACT

The Mehlich 1 is the official method used in the States of Santa Catarina and Rio Grande do Sul for analysis of P. This method, however, has some deficiencies such as the lack of sensitivity to the soil buffer capacity and the overestimation of available phosphorus in soils fertilized with rock phosphates. The objective of this study was to evaluate the ability of Mehlich 1 (M1), Mehlich 3 (M3), Exchange Resin Anion (ERA), both in strip (ERASTrip) and in spheres (ERASpheres) methods to extract P from soil samples with variable buffer capacity fertilized or not with rock phosphates. Three experiments were carried out. The first two experiments were carried out in laboratory using soil samples with variable amount of clay (0, 200, 400, 600 and 800 g kg⁻¹) made up by mixing pure sand with proportions of a soil collected from the B horizon (B) of an Oxisol that had 800 g kg⁻¹ clay. In the first study, adsorption isotherms were carried out and the obtained data were fitted by Langmuir and Freundlich models. The Freundlich model described the data better than the Langmuir model. In addition, the "a" constant of the Freundlich model can be used as an indicator of the P adsorption capacity. In the second experiment, phosphorus rates (0, 100, 200, 400, 600 mg P kg⁻¹) were applied to the soil samples which were incubated for 1, 30, 90 and 180 days. After each incubation period, P was determined by M1, M3, ERAstrip and ERASpheres methods. All methods were sensitive to variations on clay content and on the incubation time, showing that the amount of clay must be considered for evaluation of P availability. Mehlich 1 and ERA in spheres were equally efficient to extract P from the soil. The same occurred for Mehlich 3 and ERA in strips. The third experiment was carried out in a greenhouse, with an Inceptisol, cultivated with millet for 43 days. Treatments consisted of a factorial combination of acidity levels (pH 4.4, natural, and pH 6.5) and P sources (triple superphosphate and natural phosphate (FN) of Arad). The methods of Mehlich 3, anion exchange resin in strip and spheres were efficient for the determination of P from soil samples fertilized with the Arad natural phosphate, while the Mehlich 1 was inappropriate.

Keywords: Phosphorus available. Extraction methods. Soil buffer capacity. Natural rock phosphates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Curvas de adsorção obtidas a partir de valores estimados pelo modelo de Langmuir e modelo de Freundlich, em unidades experimentais com 0, 200, 400, 600 e 800 g Kg ⁻¹ de argila.....	23
Figura 2 -	Relação entre o teor de argila do solo e a CMAP do modelo de Langmuir e coeficiente “a” do modelo de Freundlich.....	24
Figura 3 -	Relação entre CMAP do modelo de Langmuir e o coeficiente “a” do modelo de Freundlich.....	24
Figura 4 -	Teores de P extraído pelos métodos Mehlich 1 (1), Mehlich 3 (2), RTA em lâminas (3) e RTA em esferas (4), com ajuste de equação para a aplicação de doses crescente de P, e para a variação no teor de argila, com 1 dia de incubação.....	41
Figura 5 -	Teores de P extraído pelos métodos Mehlich 1 (5), Mehlich 3 (6), RTA em lâminas (7) e RTA em esferas (8), com aplicação de doses crescente de P, com ajuste de equação para a aplicação de doses crescente de P, e para a variação no teor de argila, com 30 dias de incubação.....	42
Figura 6 -	Teores de P extraído pelos métodos Mehlich 1 (9), Mehlich 3 (10), RTA em lâminas (11) e RTA em esferas (12), com aplicação de doses crescente de P, com ajuste de equação para a aplicação de doses crescente de P, e para a variação no teor de argila, com 90 dias de incubação.....	43
Figura 7 -	Teores de P extraído pelos métodos Mehlich 1 (13), Mehlich 3 (14), RTA em lâminas (15) e RTA em esferas (16), com ajuste de equação para a aplicação de doses crescente de P, e para a variação no teor de argila, com aplicação de doses crescente de P, com 180 dias de incubação.....	44

Figura 8 - Teores de fósforo extraído pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e RTA em esferas com a aplicação de fosfato natural e fosfato solúvel em dois pHs, em casa de vegetação (Médias seguidas de letras iguais, minúsculas entre os métodos de extração, não diferem entre si pelo teste de Bonferroni: ($P < 0,05$), $CV = 14,53\%$)..... 60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Características químicas e físicas do horizonte subsuperficial (BW – 140 / 220 cm) de um latossolo Bruno coletado em Campos Novos – SC.....	18
Tabela 2 -	Frações do fósforo do horizonte subsuperficial (BW – 140 / 220 cm) de um Latossolo Bruno, coletado em Campos Novos – SC. Extraído de Almeida et al. (2003).....	19
Tabela 3 -	Características químicas e físicas das unidades experimentais, após a incubação com corretivo de acidez.....	20
Tabela 4 -	Coefficientes dos modelos de Langmuir e Freundlich estimados pelo programa SAS para unidades experimentais com teores crescentes de argila	22
Tabela 5 -	Correlações simples de Pearson para os teores de argila e os coeficientes dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	22
Tabela 6 -	Teores de fósforo extraído pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e RTA em esferas, em função da aplicação de doses crescentes de P em diferentes tempos de incubação em 5 teores de argila.....	38
Tabela 7 -	Valores referentes ao percentual de recuperação de fósforo da aplicação da dose de 200 mg P kg ⁻¹ solo, extraído pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e RTA em esferas, em função de diferentes tempos de incubação em 5 teores de argila.....	39
Tabela 8 -	Coefficientes de correlação simples de Pearson entre os teores de P extraído pelos métodos de Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e RTA em esferas, em função dos teores de argila, doses de P e tempos de incubação.....	40

Tabela 9 -	Características físicas e químicas do horizonte A, da camada de 0 – 20 cm de profundidade de um Cambissolo Húmico alumínico léptico coletado em Lages – SC.....	52
Tabela 10 -	Produção de Matéria Seca da parte aérea e raízes de plantas de milho, com a aplicação de fosfato natural e fosfato solúvel, em dois pHs, em casa de vegetação.....	56
Tabela 11 -	Percentual de P acumulado pelos componentes da parte aérea e raízes de plantas de milho, em relação à aplicação de fosfato natural e fosfato solúvel, em dois pHs, em casa de vegetação.....	56
Tabela 12 -	Fósforo acumulado nos componentes da parte aérea e raízes de plantas de milho, com a variação do pH e a aplicação de fosfato natural e fosfato solúvel, em casa de vegetação.....	58
Tabela 13 -	Coefficientes de correlação simples de Pearson entre o fósforo acumulado pelas plantas, os teores extraído no solo pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA em lâminas e RTA em esferas e a produtividade, realizado em casa de vegetação.....	60
Tabela 14 -	Teores de fósforo extraído no solo pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e RTA em esferas, após a aplicação de fonte natural e fonte solúvel de P em função da variação do pH.....	61

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	13
1 CAPÍTULO I: COMPORTAMENTO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO COM O AUMENTO NO TEOR DE ARGILA	15
1.1 EXPERIMENTO 1: CURVAS DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SISTEMAS COM DIFERENTES TEORES DE ARGILA E AJUSTE PELOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.....	15
1.1.1 Resumo	15
1.1.2 Abstract.....	15
1.1.4 Material e métodos.....	17
1.1.5 Resultados e discussão	21
1.1.6 Conclusões.....	25
1.2 EXPERIMENTO 2: AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO COM O AUMENTO DA ADSORÇÃO DO SOLO E O TEMPO DE INCUBAÇÃO DE P.....	26
1.2.1 Resumo	26
1.2.2 Abstract.....	26
1.2.3 Revisão bibliográfica.....	27
1.2.4 Material e métodos.....	31
1.2.5 Resultados e discussão	34
1.2.6 Conclusões.....	45
2 CAPÍTULO II: AVALIAR A DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO PELOS MÉTODOS DE MEHLICH 1, MEHLICH 3, RTA EM LÂMINAS E RTA EM ESFERAS A ADIÇÃO DE FOSFATO SOLÚVEL E FOSFATO NATURAL	46
2.1 EXPERIMENTO 1: AVALIAR A CAPACIDADE DE PREDIÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO PELOS EXTRATORES MEHLICH 1, MEHLICH 3 E RESINA DE TROCA DE ÂNIONS EM SOLOS QUE RECEBERAM FOSFATO SOLÚVEL E NATURAL.....	46
2.1.1 Resumo	46
2.1.2 Abstract.....	46
2.1.3 Revisão bibliográfica.....	47
2.1.4 Material e métodos.....	52

2.1.5 Resultados e discussão	55
2.1.6 Conclusões	62
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
APÊNDICE	70

INTRODUÇÃO GERAL

A existência de inúmeros métodos para a estimativa do fósforo (P) disponível no solo indica que ainda não há um consenso de método padrão que possa desempenhar com precisão e exatidão na avaliação da disponibilidade na grande diversidade dos sistemas edáficos existentes. A adoção de um método de análise de P disponível no solo se dá em função das características extrativas do método, a correlação entre os teores de P extraídos e os teores absorvidos pelas plantas e a abrangência da sua calibração à campo. Para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, o método recomendado pela CQFS – RS / SC e utilizado pela Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo (ROLAS) para a estimativa da disponibilidade de P para as plantas é o de Mehlich 1. Esse método é composto de uma mistura de ácidos fortes em baixas concentrações e a extração do P ocorre pela dissolução ácida dos compostos fosfatados de fraca energia, sendo maior para fosfatos de cálcio, seguido daqueles ligados ao alumínio e, por último, aqueles ligados ao ferro. Dentre as principais vantagens desse método está sua facilidade de execução e o baixo custo de análise. Por outro lado, como desvantagens há a extração preferencial de compostos de cálcio, superestimando os teores disponíveis em solos com presença de fosfatos de cálcio como mineral primário e também nos que receberam adubação com fosfatos naturais. Adicionalmente, em solos argilosos, o montante de fósforo extraído pelo Mehlich 1 é menor, pois com o aumento do teor de argila a capacidade extrativa diminui devido ao consumo de íons hidrogênio e sulfato do extrator pelos grupos funcionais não ocupados pelo P nos colóides inorgânicos e também pela readsorção de P aos colóides durante a extração. Por essas razões, podem ser encontradas correlações insatisfatórias entre a disponibilidade de P no solo e os parâmetros de plantas. Dessa maneira devido as suas limitações, o meio científico vem questionando a capacidade preditiva da disponibilidade de P pelo método Mehlich 1, principalmente por sua sensibilidade ao poder tampão do solo e a superestimação do teor de P disponível em solos com adições recentes de fosfatos naturais.

Diante desses problemas relacionados ao método Mehlich 1, se faz necessário a avaliação de métodos alternativos para a estimação do P disponível no solo, convergindo o

estudo à sensibilidade desses métodos ao poder tampão do solo e aplicação de adubos de solubilização lenta.

Nesse sentido a CQFS – RS / SC tem cogitado que o método possa ser substituído e os métodos mais promissores são os métodos de Mehlich 3 e Resina Trocadora de Ânions.

O propósito deste trabalho foi avaliar os métodos de Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e RTA em esferas frente à perda de capacidade de extração com o aumento da capacidade de sorção do solo e o tempo de incubação com P, e a predição da disponibilidade do fósforo pelos métodos em unidades experimentais com diferentes teores de argila que receberam adição de fosfato solúvel e fosfato natural.

As informações poderão ajudar em uma futura tomada de decisão pela CQFS – RS / SC, seja pela manutenção ou substituição do método de estimativa de análise de P disponível no solo. Desta forma, o beneficiado direto será o usuário da análise de solo, ou seja, o produtor rural, que poderá contar com um diagnóstico mais preciso da fertilidade do solo, o que acarretará numa melhor interpretação do sistema solo e uma recomendação de fertilizantes mais adequada.

1 CAPÍTULO I: COMPORTAMENTO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO COM O AUMENTO NO TEOR DE ARGILA

1.1 EXPERIMENTO 1: CURVAS DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM UNIDADES EXPERIMENTAIS COM DIFERENTES TEORES DE ARGILA E AJUSTE PELOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH

1.1.1 Resumo

Uma das principais maneiras para descrever o processo de adsorção de fósforo ao solo é a construção de curvas de adsorção e ajuste de modelos que descrevem o comportamento sortivo. O objetivo foi avaliar a capacidade de ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich e avaliar o significado prático das constantes calculadas em sistemas com capacidade de sorção crescentes, mas com o mesmo material sorvente. Foram utilizadas amostras do horizonte subsuperficial (B) de um Latossolo Bruno, e constou na construção de unidades experimentais com diferentes teores de argila, com base o solo de 800 g kg⁻¹ de argila, o qual foi misturado com distintas quantidades de areia lavada, construindo unidades experimentais com 0 a 800 g kg⁻¹ de argila. As curvas de adsorção foram realizadas com 0,5 g das unidades experimentais agitadas por 16 h com 15 mL de soluções de fósforo contendo 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 96 e 128 mg L⁻¹ P. Após a agitação, os tubos foram centrifugados e determinado o teor de P na solução pelo método de Murphy & Riley. O ajuste da equação pelo modelo de Freundlich é melhor do que pelo de Langmuir e a constante “a” de Freundlich pode ser utilizada como indicador da capacidade de adsorção de fósforo no solo.

Palavras - chave: Adsorção de fósforo. Isotermas de adsorção. Equação Langmuir. Equação Freundlich.

1.1.2 Abstract

The adsorption process of phosphorus by the soil can be described by adsorption curves. Different models have been used to describe the behavior of ion sorption. The

objective of this work was to evaluate the ability of Langmuir and Freundlich models to fit adsorption P data as well as the practical significance of the models constants on samples with variable sorption capacity, made up from the same sorption material. Soil samples were collected from the B horizon (B) of an Humic Xanthic Hapludox that had 800 g kg^{-1} clay subsequently mixed with different amounts of pure sand in order to get samples with variable amounts of clay contents, from 0 to 800 g kg^{-1} clay. To get the adsorption curves, 0.5 g of each sample were mixed with 15 mL of phosphate solutions containing 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 96 and 128 mg L^{-1} P. After 16 h of shaking, the tubes were centrifuged and it was determine the P concentration in the extracts by the Murphy & Riley method. The Freundlich model was more efficient than the Langmuir model to fit the P data. In addition, the "a" constant of the Freundlich model can be used as an indicator of the phosphorus adsorption capacity by the soil.

Keywords: Adsorption of phosphorus. Adsorption isotherms. Langmuir equation. Freundlich equation.

1.1.3 Revisão bibliográfica

O processo de adsorção e dessorção de fósforo do solo considera dois compartimentos interligados, a solução do solo (fator intensidade – I), e a fase sólida, que armazena os nutrientes que abastecem a solução (fator quantidade – Q). A cinética de como o primeiro compartimento é abastecido pelo segundo, chamado fator capacidade (C), representa o poder tampão, o qual é controlado, entre outras coisas, pela energia de ligação do nutriente em Q. No processo de adsorção, o nutriente adicionado em I é adsorvido por Q, sendo a velocidade de adsorção e a quantidade total adsorvida dependentes das características químicas e mineralógicas do material sorvente.

A adsorção de fósforo aos colóides inorgânicos do solo (argilas silicatadas e oxihidróxidos) ocorre com diferentes energias de ligação, dependendo do tipo de sítio adsorvente. Durante o processo de adsorção de fósforo ocorrem três estágios temporais: No estágio I predominam a neutralização das cargas positivas (grupos R-OH_2^+); no estágio II ocorrem as trocas de ligantes e, no estágio III, interações de caráter eletrostático entre o fosfato e a superfície dos colóides (PARFITT, 1978). Desta maneira o processo de adsorção de fósforo ao solo é complexo e envolve fases distintas que, dependendo do grau de saturação do solo com fósforo, fazem com que a quantidade, e tipo de sítios adsorventes varie, variando,

portanto a energia de ligação a esses sítios e a possibilidade de dessorção do fósforo.

A partir de meados do século XX, na tentativa de descrever o processo de adsorção de fósforo ao solo, começaram a serem utilizadas equações matemáticas chamadas de isotermas para descrever as proporções de fósforo adsorvido a fase sólida (fator Q) em função da adição de quantidades crescentes de fósforo na solução ou variação do tempo de contato do fósforo com o solo. O modelo matemático mais difundido é o de Langmuir, que passou a ser amplamente utilizado em estudos da adsorção de fósforo, principalmente porque possibilita a obtenção da capacidade máxima de adsorção de fósforo ao solo (CMAP) e também da constante relacionada à energia de ligação deste elemento ao solo (K). Contudo, há outros métodos que podem ser usados, como os de Freundlich, Temkin e BET (NOVAIS & SMYTH, 1999). Embora bastante utilizado o modelo de Langmuir apresenta alguns problemas devido as suas pressuposições, que são as seguintes: 1) A energia de adsorção é constante; 2) A adsorção é vetorial, não ocorrendo interações laterais no plano da superfície e; 3) A máxima adsorção possível corresponde a uma camada monomolecular na superfície dos colóides. Para um sistema complexo e heterogêneo como solo-solução do solo, esses postulados não são atendidos, pois os sítios de adsorção não são uniformes, podem ocorrer interações não vetoriais e, ainda, o fosfato pode precipitar com outros íons na solução do solo, principalmente quando as concentrações de P na solução tornam-se altas. Além disso, com a restrição matemática da equação de Langmuir de ter-se que atingir um valor máximo de adsorção, nem sempre a equação ajustada descreve exatamente o comportamento cinético observado.

Outro modelo amplamente difundido é o modelo de Freundlich, o qual utiliza coeficientes empíricos para descrever a sorção. Contudo, o pressuposto deste modelo é o decréscimo exponencial da energia de ligação com a saturação da superfície do colóide (NOVAIS & SMYTH, 1999). Por isso normalmente a equação ajustada é mais coerente com os dados observados, contudo os coeficientes calculados não tem significado prático.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich e avaliar o significado prático das constantes calculadas em sistemas com capacidade de sorção crescentes, mas com o mesmo material sorvente.

1.1.4 Material e métodos

Para o desenvolvimento do experimento foi utilizado o horizonte subsuperficial (BW – 140 / 220cm) do mesmo solo do trabalho de Almeida et al. (2003), classificado como

Latossolo Bruno (EMBRAPA, 1999). O solo foi coletado em área de campo nativo no município de Campos Novos – SC. Após a coleta, o solo foi seco em estufa com aeração forçada a 65° C, moído e tamisado em peneira com malha de 2 mm.

Alguns atributos químicos e físicos do solo foram compilados do trabalho de Almeida et al. (2003), e os resultados são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Características químicas e físicas do horizonte subsuperficial (BW – 140 / 220 cm) de um latossolo Bruno coletado em Campos Novos – SC.

Atributo	Valor
pH – água ⁽²⁾	5,2
Índice – SMP ⁽²⁾	5,8
Matéria Orgânica * ⁽²⁾	7,2 g kg ⁻¹
Fe H ₂ SO ₄ * ⁽¹⁾	126 g kg ⁻¹
Fe _d *	149 g kg ⁻¹
Fe _o /Fe _d *	0,02
Hm / (Hm + Gt) *	0,62
Área superficial específica * ⁽¹⁾	82 m ² g ⁻¹
Soma de Bases * ⁽¹⁾	0,32 cmol _c kg ⁻¹
Al * ⁽¹⁾	0,99 cmol _c kg ⁻¹
CTC pH 7 * ⁽¹⁾	7,11 cmol _c kg ⁻¹
Saturação por Bases * ⁽¹⁾	5 %

* = valores transcritos do trabalho de Almeida et al. (2003).

⁽¹⁾ Metodologia de análise descrita pela Embrapa (1997) Fe H₂SO₄ = ferro total; Fe_d= óxidos de ferro livres extraídos por ditionito-citrato e bicarbonato de sódio; Fe_o= óxidos de ferro amorfos extraídos por oxalato de amônio; Al = alumínio trocável; ⁽²⁾ Metodologia de análise descrita por Tedesco et al. (1995); Gt = goethita; Hm = hematita;

Tabela 2 - Frações do fósforo do horizonte subsuperficial (BW – 140 / 220 cm) de um Latossolo Bruno, coletado em Campos Novos – SC. Extraído de Almeida et al. (2003).

Fração de P	Teor (mg kg ⁻¹)
P _{lável} (Citrato de Na 0,27 mol L ⁻¹ + NaHCO ₃ 0,11 mol L ⁻¹)	0,2
P _{pouco lábil} (NaOH 0,1 mol L ⁻¹ + NaCl 0,1 mol L ⁻¹)	84,2
P _{moderadamente ocluso} (Citrato Na 0,2 mol L ⁻¹ + Ácido ascórbico 0,05 mol L ⁻¹)	35,5
P _{ocluso} (Citrato de sódio 0,27 mol L ⁻¹ + NaHCO ₃ 0,11 mol L ⁻¹ + 0,8 g de ditionito de sódio)	384,6
P _{não lábil} (HCl 1 mol L ⁻¹)	2,3
P _{o total} (Ignição)	184,2
P _{total} (Digestão com H ₂ SO ₄)	963,4

O experimento e as análises químicas foram conduzidos no Laboratório de Fertilidade do Solo do Centro de Ciências Agroveterinárias (CAV) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), em Lages – SC, em outubro de 2008. O experimento constou na construção de unidades experimentais com diferentes teores de argila, tendo como base o solo coletado em Campos Novos – SC, com alto teor de argila (800 g kg⁻¹), o qual foi misturado com diferentes quantidades de areia peneirada em malha 1,0 mm e retida em malha de 0,5 mm, lavada previamente com HCl 0,1 mol L⁻¹ e água destilada. Para a composição das unidades experimentais foram feitas misturas de areia e solo nas proporções de 100 % de areia + 0 % solo; 75 % de areia + 25 % solo; 50 % areia + 50 % solo; 25 % areia + 75 % solo; 0 % areia + 100 % solo, constituindo as unidades experimentais com 0, 200, 400, 600 e 800 g kg⁻¹ de argila, respectivamente.

As unidades experimentais foram acondicionadas em baldes plásticos, colocadas em casa de vegetação e incubadas por 30 dias a 80 % da capacidade de campo para estabilização de propriedades físico-químicas. Posteriormente, foram secas em estufa com aeração forçada a 60° C, passado em peneira de 2 mm e reincubadas por 30 dias com corretivo de acidez (calcário Filler 98,11 % PRNT) para correção do pH em H₂O até 6,0 (doses calculadas pelo índice SMP (CQFS – RS / SC, 2004). Durante as incubações, a umidade do solo era mantida próxima a 80% da capacidade de campo por meio de regas periódicas com água destilada para

repor a água perdida por evaporação. As unidades experimentais eram monitoradas por meio de pesagem, as quais eram revolvidas a cada cinco dias. As análises físicas e químicas realizadas nas unidades experimentais após a incubação são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características químicas e físicas das unidades experimentais, após a incubação com corretivo de acidez.

Unidade Experimental (g kg ⁻¹ de argila)	Argila (1)	Silte (1)	Areia (1)	pH	Índice	P (2)	K (2)	Ca (2)	Mg (2)	Al (2)	M.O (2)
				(H ₂ O) (2)	SMP (2)						
		%		(1:1)		mg kg ⁻¹		cmol _c dm ⁻³			%
0	0	0	100	5,7	7,5	1,8	7	0,0	0,0	0,4	0,1
200	20	5	75	5,4	6,8	1,7	8	0,1	0,1	0,2	0,0
400	40	10	50	5,3	6,7	1,9	7	0,8	0,5	0,1	0,0
600	60	15	25	5,8	6,7	1,8	9	2,5	1,4	0,0	0,2
800	80	18	2	5,7	6,6	1,6	10	3,5	2,1	0,0	0,3

⁽¹⁾ determinado pelo método da pipeta (EMBRAPA 1997); ⁽²⁾ Metodologia de análise descrita por Tedesco et al. (1995); MO: Matéria orgânica.

Ao final das incubações, as amostras das unidades experimentais com diferentes teores de argila foram submetidas aos testes de adsorção seguindo os procedimentos padrões para confecção de isothermas. As isothermas foram executadas pela seguinte metodologia: Pesou-se, em tubo de centrífuga, 0,5 g da unidade experimental seca em estufa a 60°C, passado em peneira de 2mm, em quadruplicata, às quais foram aplicados 15mL de soluções de fósforo nas concentrações 0, 1, 2, 4, 6, 8, 16, 32, 64, 96 e 128 mg L⁻¹ P, que corresponderam às doses de 0, 30, 60, 120, 180, 240, 480, 960, 1920, 2880, 3840 mg P kg⁻¹ solo. Utilizou-se como fonte de P soluções construídas a partir de KH₂PO₄ P.A. As amostras foram agitadas durante 16h em agitador tipo Wagner, a 30 rotações por minuto (rpm). Após a agitação, procedeu a separação do solo da solução, através da centrifugação a 5.000 rpm, por 14 minutos, procedendo as determinações de fósforo no sobrenadante pelo método de (MURPHY & RILEY, 1962).

Para cada solo, os dados experimentais foram submetidos ao procedimento *proc nonlim* do pacote estatístico SAS, ajustando-se o modelo de Langmuir: $Psor = (K * CMAP * Psol) / (1 + K * Psol)$, onde $Psor = P$ sorvido, $K =$ constante relacionada à energia de ligação, $CMAP =$ capacidade de adsorção de P e $Psol = P$ na solução de equilíbrio. Também foi ajustado o modelo de Freundlich: $Psor = a * (Psol)^{1/b}$, onde a e b são constantes. As constantes das duas equações foram submetidas à análise de correlação simples de Pearson.

As unidades experimentais foram caracterizadas fisicamente pela análise granulométrica pelo método da pipeta, Embrapa (1997), e a caracterização química realizada segundo (TEDESCO et al., 1995).

1.1.5 Resultados e discussão

A Figura 1 mostra os dados de adsorção de fósforo nas unidades experimentais com diferentes teores de argila e os ajustes matemáticos pelos modelos de Langmuir e Freundlich. A adsorção de fosfato foi proporcional ao teor de argila, havendo maior adsorção nas unidades experimentais de textura mais argilosa. O ajuste das equações pelo modelo de Freundlich foi melhor que o de Langmuir, pois os parâmetros da equação de Freundlich são empíricos e sem restrição, tendo uma boa descrição do fenômeno ocorrido. Por outro lado, o ajuste pelo modelo de Langmuir mostra que o ajuste não é perfeito, principalmente porque o modelo prevê atingir um valor máximo, a chamada capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP). Assim, a restrição matemática faz com que o traçado da equação não siga fielmente os dados observados e todas as situações estudadas, produzindo, às vezes, valores de CMAP e K (constante relacionada à energia de ligação) com pouca aderência aos valores esperados. Por esta razão, têm sido proposto modificações da equação de Langmuir, separando a curva de adsorção de P em duas ou três regiões a fim de evitar distorções maiores (NOVAIS & SMYTH, 1999). Com isso, são encontrados mais de um K, que representa a energia de ligação na fase inicial de adsorção e posterior(es). Adicionalmente, a CMAP ainda pode ser obtida nestes modelos modificados fazendo-se o somatório das CMAP nos diferentes segmentos da curva de adsorção (Σ CMAP).

A Tabela 4 mostra que a CMAP variou de 33 a 2112 mg P kg⁻¹ para as unidades experimentais variando de 0 a 800 g kg⁻¹ de argila, respectivamente, mostrando correlação de 0,996** entre estes parâmetros (Tabela 5). Ocorreu um aumento de 27,046 mg kg⁻¹ de P para o aumento de cada ponto percentual no teor de argila (Figura 2). Isso indica que o parâmetro CMAP calculado pelo modelo de Langmuir refletiu bem o tamanho do complexo sortivo das unidades experimentais (Fator Q). Por outro lado, os valores de K (Tabela 4), que é o parâmetro do modelo de Langmuir relacionado à energia de ligação, não correlacionaram como os teores de argila (Tabela 5), o que era esperado. Contudo, se o K refletisse apenas a avidez por fósforo dos sítios de adsorção, os valores de K seriam semelhantes para todos os teores de argila (200, 400, 600 e 800 g kg⁻¹), já que foi usado o mesmo material sorvente e variou apenas a quantidade de areia que foi adicionada. Porém, foram observados valores

diferentes e sem relação com os parâmetros das unidades experimentais, indicando que a constante K pode não ser um bom fator para interpretação.

A constante “a” do modelo de Freundlich (Tabela 4) também foi proporcional ao teor de argila (Figura 2), apresentando correlação de 0,998** entre estes parâmetros (Tabela 5). Isso indica que embora seja uma constante empírica, há uma boa correlação entre ela e a capacidade de sorção do solo, podendo ser utilizada para se ter informações sobre o Fator Q do solo. A Figura 3 mostra que a constante “a” representa 37,4% do valor da CMAP pelo modelo de Langmuir e esses parâmetros apresentaram uma correlação de 0,990** (Tabela 5). Por outro lado, o coeficiente “b” do modelo de Freundlich não mostrou relação com os parâmetros estudados, parecendo não ter significado prático.

Tabela 4 - Coeficientes dos modelos de Langmuir e Freundlich estimados pelo programa SAS para unidades experimentais com teores crescentes de argila.

Unidade experimental (g kg ⁻¹ de argila)	“a” Freundlich	“b” Freundlich	“K” Langmuir	CMAP Langmuir (mg P kg ⁻¹)
0	12	0,5422	0,6523	33
200	247	0,3154	4,6534	379
400	452	0,2885	2,5261	999
600	617	0,2495	0,6201	1630
800	851	0,2797	2,9849	2112

Tabela 5 - Correlações simples de Pearson para os teores de argila e os coeficientes dos modelos de Langmuir e Freundlich.

	“a” Freundlich	“b” Freundlich	“K” Langmuir	“CMAP” Langmuir
Teor de Argila	0,998**	-0,791 ^{ns}	0,058 ^{ns}	0,996**
“a” Freundlich		-0,804 ^{ns}	0,107 ^{ns}	0,990**
“b” Freundlich			-0,363 ^{ns}	-0,748 ^{ns}
“K” Langmuir				-0,028 ^{ns}

** (P<0,01); ns = não significativo (P>0,05). N=5.

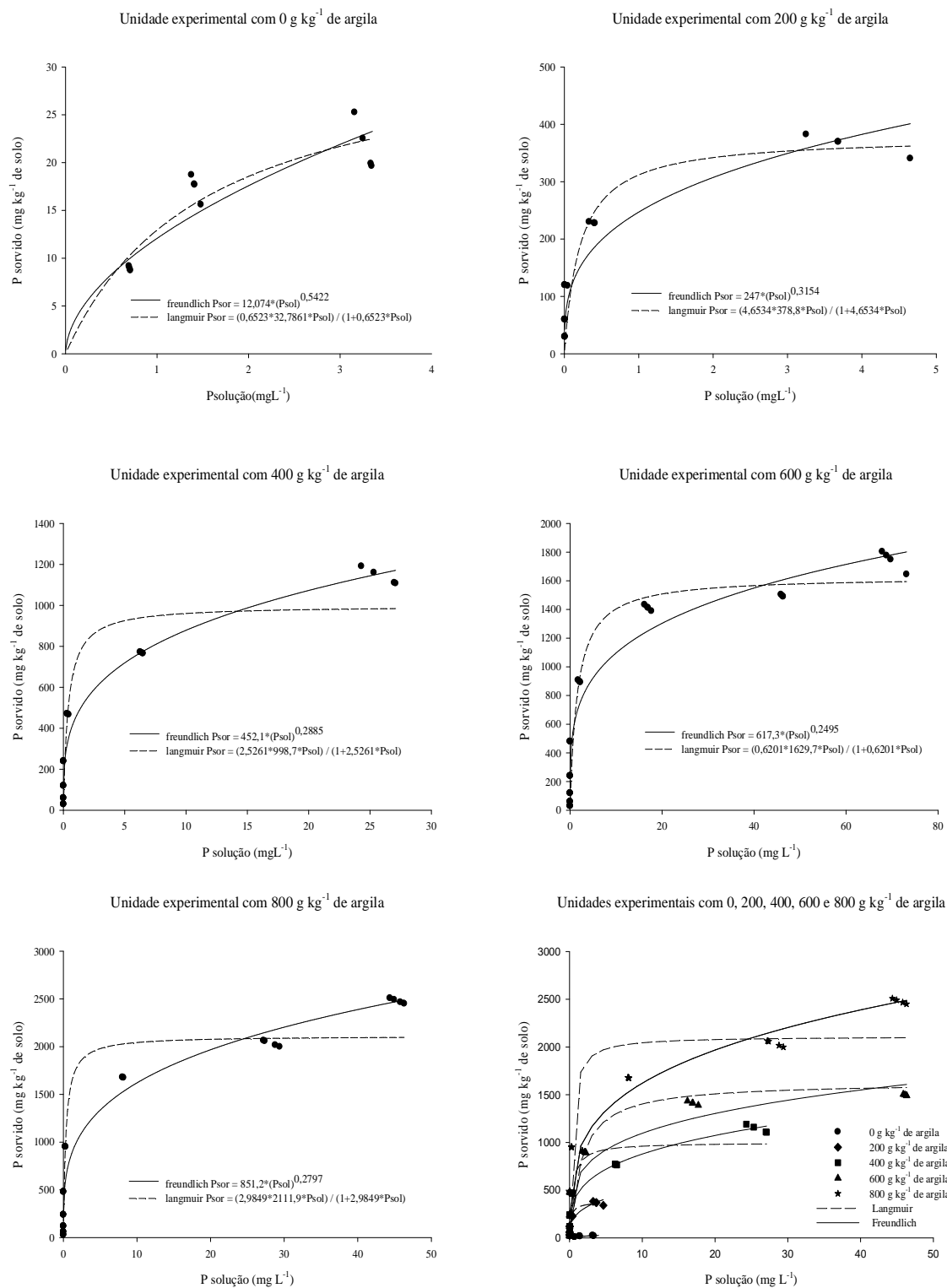


Figura 1 - Curvas de adsorção obtidas a partir de valores estimados pelo modelo de Langmuir e modelo de Freundlich, em unidades experimentais com 0, 200, 400, 600 e 800 g kg⁻¹ de argila.

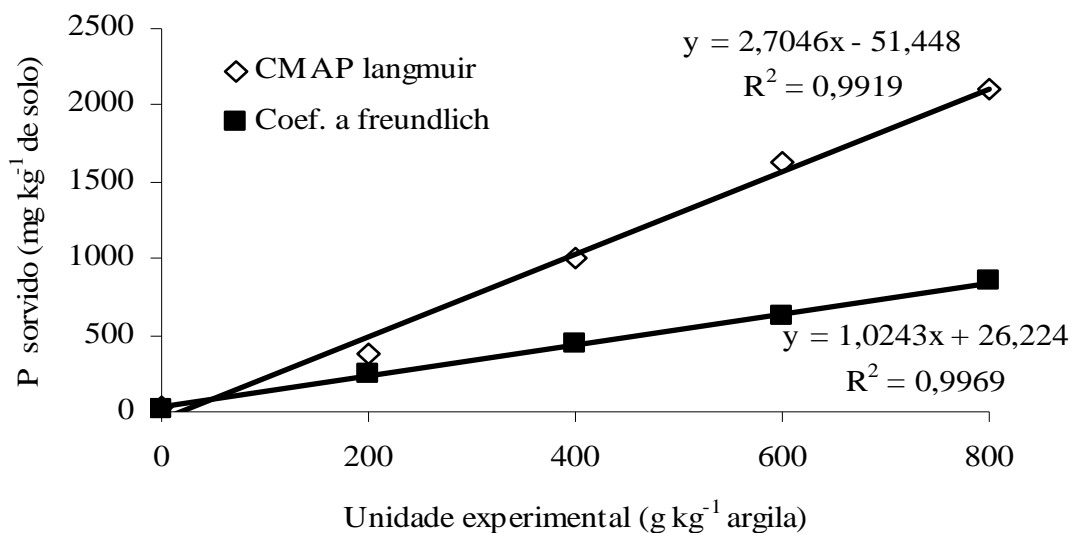


Figura 2 - Relação entre o teor de argila e a CMAP do modelo de Langmuir e coeficiente "a" do modelo de Freundlich.

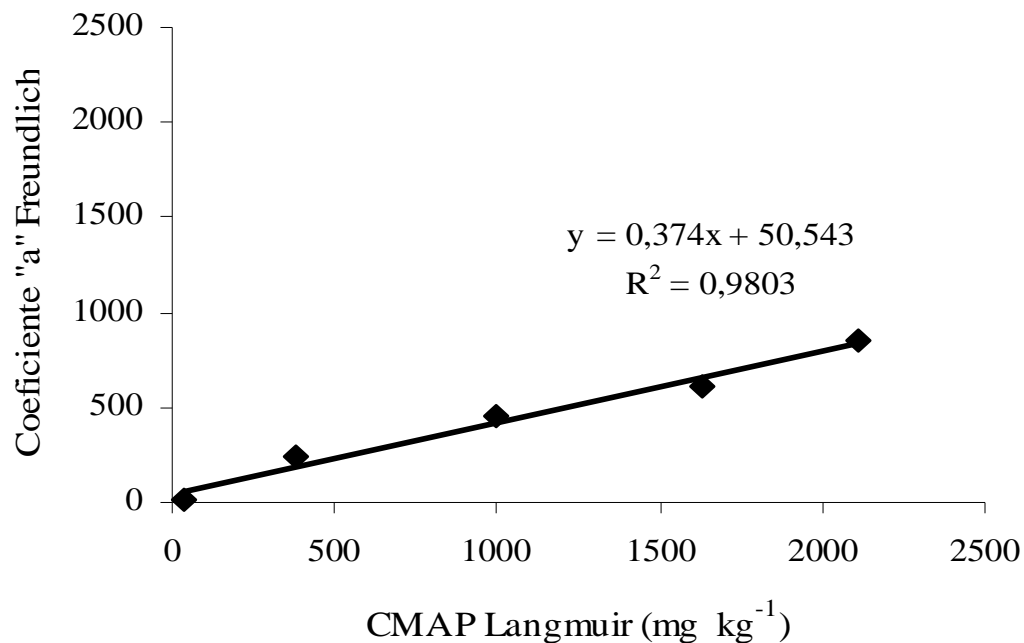


Figura 3 - Relação entre CMAP do modelo de Langmuir e o coeficiente "a" do modelo de Freundlich.

1.1.6 Conclusões

O ajuste da equação pelo modelo de Freundlich é melhor do que pelo de Langmuir e a constante “a” de Freundlich pode ser utilizada como indicador da capacidade de adsorção de fósforo no solo.

1.2 EXPERIMENTO 2: AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO COM O AUMENTO DA ADSORÇÃO DO SOLO E O TEMPO DE INCUBAÇÃO DE P

1.2.1 Resumo

Para análise do fósforo (P) disponível, o método Mehlich 1 apresenta alguns problemas como a sensibilidade ao poder tampão do solo. Assim, outros métodos têm sido testados para substituir o Mehlich 1. O objetivo foi avaliar a perda de capacidade de extração dos métodos Mehlich 1, Mehlich 3, Resina Trocadora de Ânions (RTA) em lâminas e RTA em esferas com o aumento no teor de argila e o tempo de incubação com P. O experimento foi conduzido usando o horizonte subsuperficial (B) de um Latossolo Bruno e constou da construção de unidades experimentais com diferentes teores de argila, como base um solo com 800 g kg⁻¹ de argila, que foi misturado com diferentes quantidades de areia lavada, a fim de construir unidades experimentais de 0 a 800 g kg⁻¹ de argila. O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, em esquema fatorial (5 teores de argila x 5 doses de P x 4 tempos de incubação) com quatro repetições. Estas unidades experimentais foram submetidas à aplicação de cinco doses de fósforo sendo 0, 100, 200, 400 e 600 mg P kg⁻¹ de solo e incubados por 1, 30, 90 e 180 dias. Após cada incubação, as amostras foram submetidas à análise de P disponível pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e RTA em esferas. Todos os métodos de extração de fósforo avaliados são sensíveis ao teor de argila e ao aumento do tempo de incubação e a interpretação dos teores de fósforo extraídos pelos métodos avaliados devem levar em conta o teor de argila do solo. A capacidade de extração de fósforo do solo foi semelhante entre os métodos Mehlich 1 e RTA em esferas. Por outro lado, a capacidade de extração do Mehlich 3 foi semelhante à RTA em Lâminas.

Palavras - chave: Disponibilidade de Fósforo. Método de Mehlich. Resina Trocadora de Ânions.

1.2.2 Abstract

The Mehlich 1 method is widely used for extraction of phosphorus (P) from the soil but it presents some low sensitivity to the soil buffer capacity. Thus, other methods have been tested in order to overcome this problem. The objective of this work was to evaluate the extraction capacity of Mehlich 1, Mehlich 3, Exchange Resin Anion (ERA), both in strips and in spheres, as affected by increases on clay content and on incubation time. Samples with a wide range on clay contents (from 0 up to 800 g kg⁻¹) were prepared by mixing pure sand with variable amounts of soil that had 800 g kg⁻¹ clay, collected from the B horizon (B) of an Humic Xanthic Hapludox. Treatments include a factorial combination of five clay contents with five rates of P and four incubation periods. The four replicates were arranged in a completely randomized experimental design. Rates of P were 0, 100, 200, 400 and 600 mg P kg⁻¹, which remained incubated with soil samples for 1, 30, 90 or 180 days. After each incubation period, P was determined by the following methods: Mehlich 1, Mehlich 3, ERA in strips and ERA in spheres. All methods were sensitive to the amount of clay in the soil and to the length of the incubation time. Mehlich 1 and ERA in spheres were equally efficient to extract P from the soil; the same occurred between Mehlich 3 and ERA in strips.

Keywords: Phosphorus availability. Mehlich method. Anion exchange resin.

1.2.3 Revisão bibliográfica

A quantidade de fósforo (P) passível de ser absorvido pelas plantas, chamado P disponível para as plantas, está associado à fração sólida do solo. Para a avaliação do fósforo disponível no solo, devem-se dimensionar os fatores que descrevem a dinâmica do nutriente no solo. Tais fatores são: quantidade (Q), intensidade (I) e capacidade (C). A fração P-lábil, também denominado fator quantidade (Q), é que abastece a solução do solo, P-solução, que constitui o fator intensidade (I). O equilíbrio entre esses compartimentos é controlado pela energia de ligação do fósforo em Q e pela difusividade para I o que é representado pelo fator capacidade (C). A interação dos fatores Q e C é conhecido como poder tampão do solo. Deste modo, em solos com alta sorção de fósforo, o fator Q representa o maior compartimento de fósforo no solo em relação ao fator I, porém com um menor fator C. Já para solos com baixa sorção de fósforo, o fator C é maior, permitindo um maior fator I, mas por outro lado, um menor fator Q.

Para o fosfato, quanto maior a quantidade na fração Q, menor será a energia de ligação do nutriente aos colóides inorgânicos, devido aos sítios de ligação de maior avidéz já estarem

saturados. Desta forma, a avaliação do P disponível está relacionada com valores que variam entre os fatores Q e I. Porém, o fator Q é o mais importante índice da fração do P disponível no solo, uma vez, que a quantidade de fósforo presente na fração I é relativamente inferior a fração Q (NOVAIS & SMITH, 1999).

Durante o processo de adsorção de P no solo, a energia de ligação dele aos colóides pode ser influenciada também pelo tempo de contato. A fração de P retido no solo de forma irreversível não se encontra em equilíbrio com o P-solução do solo. A fixação de P pelo solo é caracterizada pela transformação de P-lábil (Q) em P-não lábil (NQ). Desta forma, a absorção do P-solução pela planta é repostada pelo Q e não pelo NQ. A formação de NQ é representada por uma fase rápida de adsorção seguida de uma fase lenta (REIS et al., 1995). Essas fases ocorrem por meio de duas ligações coordenadas com a superfície adsorvente. A primeira fase é caracterizada por uma atração eletrostática e, com a aproximação de P à superfície adsorvente, há a troca de ligantes OH^- por H_2PO_4^- , que formam as ligações coordenadas simples, caracterizadas como monodentadas e bidentadas, tornando-se como componente externo da estrutura de argilas silicatadas e óxidos, respectivamente. A segunda fase, mais lenta, é dependente do tempo Parfitt (1978), e é caracterizada pela ligação binucleada, com a difusão do fosfato nas imperfeições dos cristais, tornando-se de forma irreversível a disponibilidade para as plantas. Segundo Barrow (1974) presumi-se um decréscimo do P extraível com o aumento do tempo de equilíbrio das formas inicialmente solúveis com o solo, o que Novais & Smith (1999) chamam de “envelhecimento do fósforo”. Desta maneira, é possível que ao se aumentar o tempo de reação do P com o solo, sua disponibilidade seja gradativamente diminuída.

A quantificação da disponibilidade de fósforo para as plantas, feita por meio de métodos de extração é realizada através de soluções com reagentes químicos ou agentes de troca. Em função da diversidade de solos e devido às características intrínsecas químicas e físicas, os solos respondem de maneira diferente a ação dos extratores. Para qualquer método, a extração do P disponível busca a quantificação da quantidade em Q possível em repor I e, ainda, na sua facilidade operacional nos laboratórios de análises de rotina. Para Fixen & Grove (1990), os métodos para avaliação do P disponível podem ser classificados em quatro grandes grupos segundo seus modos de ação. São eles: a) dissolução ácida; b) troca iônica; c) complexação de cátions e; d) hidrólise de cátions.

A utilização de extratores que agem por dissolução ácida, a exemplo do Mehlich 1, que é composto de uma mistura de ácidos fortes em baixas concentrações (H_2SO_4 0,0125 mol l^{-1} e HCl 0,05 mol l^{-1}) com pH entre 2 e 3, o qual tem acesso a formas de P que variam entre o

P-solução (fator intensidade) e o P-lábil (fator quantidade), podendo também, em certas situações, extrair parte do P-não lábil, sendo seus resultados influenciados por características do solo, principalmente por aquelas ligadas ao poder tampão do solo (NOVAIS & SMYTH, 1999). Com esta composição esse método é capaz de extrair fósforo, potássio e sódio (TEDESCO et al., 1995). O princípio do método é a dissolução ácida de forma parcial nos colóides inorgânicos, porém um efeito secundário de troca iônica nos sítios de adsorção também ocorre, no caso, do íon sulfato pelo fosfato. A vantagem deste método é a facilidade de execução, que consiste basicamente em agitar o solo com a solução extratora, deixar decantar e retirar uma alíquota límpida sem necessidade de filtrar o sobrenadante. A sua ação consiste na solubilização em ordem decrescente de efetividade das formas P-Ca, P-Al e P-Fe. Desta forma como desvantagem há a extração preferencial de compostos de cálcio, superestimando os teores disponíveis em solos com presença de fosfatos de cálcio como mineral primário e também nos que receberam adubação com fosfatos naturais (MEHLICH, 1978). Também, em solos argilosos, o montante de fósforo extraído pelo Mehlich 1 é menor, pois com o aumento do teor de argila a capacidade extrativa diminui, devido ao consumo de íons hidrogênio e sulfato do extrator pelos grupos funcionais não ocupados pelo fósforo nos colóides inorgânicos e também pela readsorção de fósforo aos colóides durante a extração (BAHIA FILHO et al., 1983; CAJUSTE & KUSSOW, 1974). Por essas razões, podem ser encontradas correlações insatisfatórias entre o P extraído do solo e o P absorvido pelas plantas, como observado por Silva & Raij (1999), que reuniram dados de 25 trabalhos que utilizaram Mehlich 1 e constataram que o coeficiente de correlação médio entre o P extraído do solo e o P absorvido pelas plantas foi de 46%.

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

Várias modificações foram introduzidas no Mehlich 3 para melhorar sua capacidade de extração e também para extrair outros nutrientes do solo. Sua ação de extração de fósforo também é baseada na presença do íon fluoreto e na acidez da solução. Devido à necessidade

de manter o pH baixo para estimativa de compostos P-Fe e P-Al, foi mantido o ácido acético para tamponar o pH abaixo de 2,9. Em pH baixo, o íon fluoreto é mais efetivo na troca com o fosfato e, ao mesmo tempo, não causa dissolução excessiva de P-Ca por causa de sua constante de dissociação. Para resolver o problema de corrosão, os compostos clorados foram substituídos por nitratos (NH_4NO_3 e HNO_3). Ainda, para extração simultânea de micronutrientes, especificamente o cobre, foi introduzido na solução extratora o EDTA. Assim, a composição da solução Mehlich 3 é CH_3COOH $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ + NH_4NO_3 $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ + NH_4F $0,015 \text{ mol l}^{-1}$ + HNO_3 $0,013 \text{ mol l}^{-1}$ + EDTA $0,001 \text{ mol l}^{-1}$. Segundo o autor, este método é efetivo na extração de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, sódio, manganês, zinco e cobre.

Também extratores que agem por troca iônica como o método da resina trocadora de íons, pode ser utilizado para a extração de fósforo disponível no solo. Proposto por Amer (1955) a Resina Trocadora de Ânions (RTA) em lâmina é um material sintético, orgânico, poroso, que possuem sítios permanentes de adsorção de ânions, na qual o princípio da extração do fósforo é a sua remoção contínua de fósforo da solução do solo pela troca com o ânion bicarbonato, que é previamente saturado nos sítios de adsorção, criando um gradiente de concentração que força a saída da superfície dos colóides, até que seja alcançado um equilíbrio eletroquímico entre o solo e a RTA (SKOGLEY & DOBERMANN, 1996). Outra característica favorável ao método é que pode ser usado também em solo alcalino, não superestimando a disponibilidade de P em solos que receberam fosfato natural como os extratores ácidos e por simular mais eficientemente o comportamento das raízes das plantas (Silva & Raij, 1999). Porém, Rheinheimer et al. (2003, 2008) utilizando membranas aniônicas, alertam que a RTA também é sensível à textura, diminuindo sua capacidade de extração com o aumento do teor de argila do solo, embora em menor magnitude que o ocorrente para o Mehlich 1. Já para o problema dos solos com adição de fosfatos naturais, Kroth (1998) mostra que embora a RTA extraia menos fósforo que o Mehlich 1, ela também superestima o fósforo disponível, apresentando baixas correlações com a absorção das plantas.

Para os solos do estado de São Paulo, Raij et al. (1983) adaptaram para uso em laboratório de rotina o método da RTA em esferas. Seu princípio de extração é semelhante ao da resina em lâminas, sendo que a diferença consiste no material trocador. Segundo Silva & Raij (1999), estas esferas formam um sistema poroso devido a um arranjo matricial das cadeias de poliestireno e em função da presença de grupos funcionais nessas cadeias, o material comporta-se como base forte, estando dissociado em qualquer valor de pH. Raij et al.

(1986) salientam que o método tem propriedades que permitem a avaliação apenas do P-lábil. Ao contrário do Mehlich 1, é um procedimento com embasamento técnico mais consistente, no qual o processo tem semelhança com a adsorção de fósforo pelas raízes das plantas, caracterizado pela transferência do P-lábil para a solução do solo P-solução e adsorção pela resina. Para os autores esse método é válido na extração de fósforo, cálcio, magnésio e potássio, que é feita com a mistura de resinas de troca aniônica e catiônica saturada com bicarbonato de sódio. A limitação da utilização desse método é a pouca praticidade comparado com os métodos anteriores, dificultando seu uso em larga escala. Já a RTA em lâminas apresenta vantagens em relação às esferas, devido à praticidade da separação da resina-solo. Porém a extração de fósforo pela RTA em esferas é superior a RTA em lâminas. Esta diferença parece ser causada pela menor superfície extratora diminuindo o contato com o solo (ROLIM et al., 2008).

Esses problemas relacionados ao método Mehlich 1, como a superestimação de fósforo em solos calcários ou com adição de fosfatos naturais e a baixa capacidade de extração em solos argilosos, trazem controvérsias para análise de solo, quanto a sua eficiência para prever suficientemente a disponibilidade de fósforo às plantas. Os métodos Mehlich 3 e RTA, em razão de sua composição química e modo de ação, podem apresentar menor sensibilidade ao poder tampão do solo.

O objetivo do trabalho foi avaliar a perda de capacidade de extração dos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA com o aumento da capacidade de sorção do solo e o tempo de incubação com P.

1.2.4 Material e métodos

Para o desenvolvimento do experimento foi utilizado o horizonte subsuperficial (BW – 140 / 220 cm) do mesmo solo do trabalho de Almeida et al. (2003), classificado como Latossolo Bruno (EMBRAPA, 1999). O solo foi coletado em área de campo nativo no município de Campos Novos – SC. Após a coleta, o solo foi seco em estufa com aeração forçada a 65° C, moído e tamizado em peneira com malha de 2 mm.

O experimento e as análises químicas foram conduzidos no Laboratório de Fertilidade do Solo do Centro de Ciências Agroveterinárias (CAV) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), em Lages – SC, no período de junho de 2008 a junho de 2009. O experimento constou na construção de unidades experimentais, com diferentes teores de argila, tendo como base o solo coletado em Campos Novos – SC, com alto teor de argila (800

g kg⁻¹), o qual foi misturado com diferentes quantidades de areia peneirada em malha 1,0 mm e retida em malha de 0,5 mm, lavada previamente com HCl 0,1 mol L⁻¹ e água destilada. Para a composição das unidades experimentais foram feitas misturas de areia e solo nas proporções de 100 % de areia + 0 % solo; 75 % de areia + 25 % solo; 50 % areia + 50 % solo; 25 % areia + 75 % solo; 0 % areia + 100 % solo, constituindo as unidades experimentais com 0, 200, 400, 600 e 800 g kg⁻¹ de argila, respectivamente.

As unidades experimentais foram acondicionadas em baldes plásticos colocados em casa de vegetação e incubados por 30 dias a 80 % da capacidade de campo para estabilização de propriedades físico-químicas. Posteriormente, as unidades experimentais foram secas em estufa com aeração forçada a 60° C, passado em peneira de 2 mm e reincubadas por 30 dias com corretivo de acidez (calcário Filler 98,11 % PRNT) para correção do pH em H₂O até 6,0 (doses calculadas pelo índice SMP (CQFS – RS / SC, 2004). Durante as incubações, a umidade do solo era mantida próxima a 80% da capacidade de campo por meio de regas periódicas com água destilada para repor a água perdida por evaporação. As unidades experimentais eram monitoradas por meio de pesagem, e ainda, eram revolvidas a cada cinco dias.

Ao final das incubações, as amostras foram secas em estufa, tamizadas em peneira com malha de 2 mm e as unidades experimentais com diferentes teores de argila foram acondicionadas em potes plásticos com tampa rosca com capacidade de 500 gramas e submetidas à aplicação de cinco doses de fósforo sendo 0, 100, 200, 400, 600 mg P kg⁻¹ de solo utilizado-se como fonte de P soluções – padrão de KH₂PO₄ P.A. Foram aplicados 10 mL da solução e completado com água destilada o volume para atingir a umidade do solo próximo a 80% da capacidade de campo.

Após a adição das doses de fósforo as unidades experimentais foram incubadas, em quadruplicata, por 1, 30, 90 e 180 dias. Durante o período de incubação, quinzenalmente monitorava-se aleatoriamente dez amostras de cada unidade experimental por meio de pesagem, visando mantê-los com a umidade do solo próximo a 80% da capacidade de campo. Após cada período de incubação, as unidades experimentais foram secas em estufa com aeração forçada a 65° C, moídos e tamizados em peneira com malha de 2,0 mm. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, em esquema fatorial (5 teores de argila x 5 doses de P x 4 tempos de incubação), com quatro repetições, totalizando 400 amostras.

As amostras foram submetidas à extração do fósforo disponível pelos métodos de Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e a RTA em esferas (descritos respectivamente por

MEHLICH, 1953; MEHLICH, 1984; TEDESCO et al. 1995; RAIJ et al., 1983). A saturação e recuperação da RTA em lâminas foi adaptado de (MIOLA, 1995). Para a extração do P pela resina em lâminas foram utilizadas as membranas catiônicas (CRG1CZR42) e aniônicas (AR 103 QDP 434) da Ionics Inc. (E.U.A). Na extração do P pela resina em esferas foram utilizadas esferas aniônicas (Amberlite IRA 410). Para a extração de P pela resina em esferas não foi utilizada a mistura com a resina catiônica.

Para a extração por Mehlich 1 e Mehlich 3, pesou-se 3 g da amostra em tubo de centrifuga de 50 mL com tampa rosca e adicionou-se 30 mL da solução extratora, com agitação de cinco minutos em agitador circular horizontal a 120 rpm, deixando em repouso por 16 horas e retirando uma alíquota do sobrenadante para determinação do fósforo disponível.

A extração por RTA em lâminas procedeu-se da seguinte maneira: pesou-se 1,0 g da amostra em tubo de centrifuga de 15 mL com tampa rosca, adicionou-se 10 mL de água destilada e colocou uma lâmina de resina de 1 x 3 cm saturada com NaHCO_3 , em seguida foi colocado em agitação por 16 horas em agitador tipo Wagner a 33 rpm, e após esse período de agitação transferiu-se a lâmina para um tubo de centrifuga de 15 mL com tampa rosca contendo 10 mL de HCl 0,5 mol l^{-1} . Posteriormente, deixou-se por 90 minutos os tubos abertos para liberação do CO_2 com agitação por 30 minutos em agitador circular horizontal a 130 rpm e retirou-se uma alíquota do sobrenadante para determinação do fósforo disponível.

Para a extração pelo método da RTA em esferas, pesou-se 2,5 g da amostra em tubo de centrifuga de 50 mL com tampa rosca, adicionou-se 25 mL de água destilada e colocou uma bolinha de vidro com diâmetro de 20 mm e agitou-se por 15 minutos em agitador circular horizontal a 170 rpm para a desagregação do solo. Após retirou-se a bolinha de vidro e adicionou-se 2,5 cm^3 de resina em esferas maiores de 0,5 mm de diâmetro com cachimbo provido de fundo de malha de poliéster. Em seguida foi colocada em agitação por 16 horas em agitador tipo Wagner a 33 rpm, e após separou-se a resina com peneira com malha de poliéster de 0,4 mm para um tubo de centrifuga de 50 mL com tampa rosca, contendo 40 mL de NH_4Cl 0,8 mol l^{-1} + HCl 0,2 mol l^{-1} . Posteriormente, deixou-se por 30 minutos os tubos abertos para liberação do CO_2 e agitou-se por 60 minutos em agitador circular horizontal a 130 rpm, e retirou-se uma alíquota do sobrenadante para determinação do fósforo disponível. O fósforo dos extratos foi determinado segundo a metodologia de (MURPHY & RILEY, 1962).

Para as análises estatísticas foi adotado um modelo linear de análise da variância e regressão, considerando os dados como oriundos de um grupo de experimentos sob diferentes

ambientes (métodos de extração de fósforo), em parcelas sub-subdivididas. As parcelas constituíram-se nos diferentes teores de argila do solo, as sub-parcelas nas doses de fósforo empregadas e as sub-sub-parcelas nos tempos de reação. As estimativas dos parâmetros do modelo foram baseadas na teoria geral de modelos lineares Littel et al. (1991, 2006) e testadas através dos testes F e t. As comparações entre os valores médios da variável analisada para os diferentes métodos de extração de fósforo em cada combinação dos teores de argila vs. doses de fósforo vs. tempos de reação foi efetuada com o uso do teste de Bonferroni (STEEL et al., 1997). Também foram ajustadas equações de superfície dos teores de argila e doses de fósforo em cada combinação método vs. tempo. As análises foram conduzidas usando-se os procedimentos GLM e MIXED do software SAS[®] (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 2003). Para todos os testes efetuados foi considerado o nível mínimo de significância de 5%.

1.2.5 Resultados e discussão

A quantidade de fósforo extraído, após a incubação das amostras das unidades experimentais com diferentes teores de argila em função da aplicação de doses crescentes de fósforo, estimados pelos métodos Mehlich 1 (M1), Mehlich 3 (M3), Resina Trocadora de Ânions em Lâminas (RL) e Resina Trocadora de Ânions em Esferas (RE) são apresentados na Tabela 6.

Os resultados da Tabela 6 mostram que, de maneira geral, todos os métodos de extração estudados foram sensíveis à aplicação de P, aumentando as quantidades extraídas com o aumento da dose de P adicionada. Também, de maneira geral, todos os métodos foram sensíveis ao aumento do teor de argila do solo, pois em todos foi observado diminuição do montante extraído com aumento do teor de argila.

No intuito de simplificar os dados da Tabela 6 são apresentados na Tabela 7 os dados na forma de análise do percentual de fósforo recuperado, estimada pela seguinte fórmula: % de fósforo recuperado = $((P \text{ análise} - P \text{ testemunha}) / P \text{ adicionado}) \times 100$. Ainda, o percentual de fósforo recuperado apresentado refere-se à aplicação da dose de 200 mg P kg⁻¹ solo nos tempos de incubação.

Os resultados obtidos mostram que no tratamento constituído por areia pura (0 g kg⁻¹ de argila), nas doses aplicadas, a extração pelo método M1 diferiu significativamente das RTA (RL e RE). Mostrando a maior eficiência do extrator Mehlich 1, exceto no tempo de incubação de 90 dias nas doses de 400 e 600 mg P kg⁻¹ de solo, no qual a RE não diferiu do método M1 (Tabela 6). Isso pode ter ocorrido devido ao aumento da temperatura no momento

da extração que influenciou no aumento da extração de fósforo. Kroth (1998) verificou que a variação da temperatura provocou uma diferença no processo de extração das resinas, nas quais aumentaram a extração com o aumento da temperatura ambiente. Portanto, em regiões com grandes variações de temperatura anual, necessita-se de um controle de temperatura ambiente mais rigoroso para não restringir o uso da resina na determinação de fósforo do solo em laboratórios de rotina. Para os métodos de extração M1, M3, RL e RE, o percentual de fósforo recuperado com a aplicação da dose de 200 mg P kg⁻¹ solo que representa 610 % da CMAP na unidade experimental com 0 g kg⁻¹ de argila foi de 94,28 %, 70,05 %, 71,44 %, 76,24 % do fósforo adicionado, respectivamente (Tabela 7). Nesta condição houve a maior capacidade de extração do método Mehlich 1, em comparação aos métodos de troca iônica, quando o solo tem baixa capacidade de sorção. Porém, o M3 apresentou a menor capacidade de extração para essa unidade experimental com 0 g kg⁻¹ de argila, mostrando semelhança com os métodos da RTA. Rheinheimer et al. (2003) mostraram que a resina e o Mehlich 1 representaram em média 49 % e 89 % de fósforo dessorvível, respectivamente, indicando a baixa capacidade de extração da resina em relação ao Mehlich 1 em solos arenosos. A capacidade do método Mehlich 1 em extrair fósforo disponível também foram verificados por Cajuste & Kussow (1974), que apresentaram coeficientes de 0,93 em solos arenosos contra 0,58 em solos argilosos.

Com o aumento no teor de argila para 200 g kg⁻¹ de argila, a extração do fósforo pelo método da RE já apresentou valores superiores na extração em relação ao Mehlich 1 (Tabela 6), principalmente nos tratamentos com maiores doses de P. Observa-se nesta unidade experimental de 200 g kg⁻¹ de argila com a aplicação da dose de 200 mg kg⁻¹ de P que representa 53 % da CMAP, o método Mehlich 1 apresentou o maior percentual de recuperação do fósforo (12,92 %). Para os métodos M3, RL e RE, os percentuais foram de 12,46 %, 11,61 % e 11,48 % do fósforo adicionado, respectivamente (Tabela 7). Essa diminuição de fósforo recuperado em relação a unidade experimental com 0 g kg⁻¹ de argila, mostra a capacidade de sorção da fração argila com uma redução na capacidade de extração de fósforo de 86,3 %, 82,2 %, 83,8 %, e 84,9 % para os métodos M1, M3, RL e RE, respectivamente. Para Baldovinos & Thomas (1967) o teor de argila é indicado como um fator primordial, tendo um grande efeito na disponibilidade de fósforo.

Para a unidade experimental com 400 g kg⁻¹ de argila (Tabela 6), o Mehlich 1 mostrou valores superiores na extração de P nas doses de 0 a 200 mg P kg⁻¹ de solo dos demais métodos avaliados, porém não diferiu estatisticamente de Mehlich 3 nas doses de 100 a 600 mg P kg⁻¹ de solo. Nas doses de 0 a 200 mg P kg⁻¹ de solo, o Mehlich 1 não diferiu

significativamente da RE. Todavia, nas doses de 400 e 600 mg P kg⁻¹ de solo a RE diferiu significativamente dos demais métodos avaliados (Tabela 6). Na unidade experimental com 400 g kg⁻¹ de argila com a aplicação da dose de 200 mg kg⁻¹ de P que representa 20 % da CMAP, os métodos M1, M3, RL e RE recuperaram 5,66 %, 4,13 %, 1,65 % e 5,29 % do fósforo adicionado, respectivamente (Tabela 7). Embora os métodos da RL e RE terem o mesmo princípio de extração, os teores de fósforo extraídos pela RL nas doses aplicadas que diferiram significativamente foi menor que os extraídos pela RE (Tabela 6). Esses resultados corroboram com o trabalho de Rolim et al. (2008), na qual esta diferença em relação à RE, parece ser causada pela menor superfície extratora da RL em relação à RE.

Na unidade experimental com 600 g kg⁻¹ de argila, apenas na dose de 600 mg P kg⁻¹ de solo a extração do fósforo foi maior pelo método da RE, no qual os métodos Mehlich 1 e Mehlich 3 não diferiram da RL. Nas demais doses o Mehlich 1 mostrou valores superiores na extração entre os métodos avaliados, porém nas doses com efeito significativo os métodos Mehlich 1 e Mehlich 3 não diferiram da RE (Tabela 6), evidenciando o Mehlich 1 com o maior percentual de recuperação de fósforo na unidade experimental com 600 g kg⁻¹ de argila com a aplicação da dose de 200 mg kg⁻¹ de P que representa 12 % da CMAP foi de 5,00 % do fósforo adicionado. Para os demais métodos, o percentual de recuperação de fósforo foi de 1,13 %, 1,03 % e 3,67 % do fósforo adicionado, para M3, RL, RE, respectivamente (Tabela 7).

Para a unidade experimental com 800 g kg⁻¹ de argila, apenas na dose de 0 mg P kg⁻¹ de solo houve efeito significativo, no qual os métodos M1, M3 e RE diferiram significativamente da RL (Tabela 6). Com qualquer dose de P aplicada, os métodos extraíram teores similares. O percentual de recuperação de fósforo na unidade experimental com 800 g kg⁻¹ de argila com a aplicação da dose de 200 mg kg⁻¹ de P que representa 10 % da CMAP foi maior para o método de Mehlich 1 com 2,63 % do fósforo adicionado. Para os demais métodos, o percentual de recuperação de fósforo foi de 0,15 %, 0,55 % e 2,61 % do fósforo adicionado, para M3, RL, RE, respectivamente (Tabela 7).

No conjunto dos dados, a capacidade de recuperação de fósforo aplicado no solo foi diferenciada entre os extratores, variando a média na seguinte ordem de valores: M1 > RE > M3 > RL.

O método M3 apresentou capacidade equivalente de extrair quantidades de fósforo em relação ao M1 nas unidades experimentais com baixo teor de argila (0 e 200 g kg⁻¹ de argila). Com o aumento no teor de argila os métodos M3 e M1 distinguiram-se na capacidade de extração de fósforo, pronunciado essa diferença em unidades experimentais com alto teor de

argila (600 e 800 g kg⁻¹ de argila) (Tabela 6). Bortolon & Gianello (2008) observaram que em solos com teores menores que 200 g kg⁻¹ de argila, o método Mehlich 3 extraiu em média 60 % a mais de fósforo que o método Mehlich 1, porém em solos com teores maiores que 600 g kg⁻¹ de argila, os teores de fósforo extraído pelo método Mehlich 3 foram 20 % menores que os extraídos pelo método Mehlich 1. Isso representa a variação da capacidade extrativa de fósforo do método Mehlich 3 com o aumento do teor de argila do solo. Com o aumento no teor de argila do solo, o método M3 apresentou semelhança na capacidade de extração de fósforo em relação à RL.

Na unidade experimental com menor teor de argila (0 g kg⁻¹ de argila) a RE mostrou-se semelhante na capacidade de extração de fósforo em relação à RL, sendo que nas unidades experimentais de 200 a 800 g kg⁻¹ de argila a RE passou a extrair uma maior quantidade de fósforo, com capacidade de extração próxima ao método M1 (Tabela 6).

A adição de fósforo promoveu modificações nos teores de fósforo extraídos pelos métodos avaliados, na razão inversa do teor de argila. Segundo Baldovinos & Thomas (1967) esse efeito é atribuído a exaustão do extrator pela argila, pela readsorção do P aos colóides (Cajuste & Kussow, 1974) ou ainda pela maior sorção de P à argila (NOVAIS & SMITH, 1999). Sendo que na dose de 400 mg P kg⁻¹ de solo a extração de fósforo pela RE foi na média 1,7 vezes maior que o extraído por M1 nas unidades experimentais com 200 e 400 g kg⁻¹ de argila. Na dose de 600 mg P kg⁻¹ de solo a diferença maior foi na unidade experimental com 400 g kg⁻¹ de argila, no qual para a RE a extração foi na média 3,2 vezes maior que o extraído por M1. Nas outras unidades experimentais a RE extraiu quantidades de fósforo maiores que o extraído por M1, que variaram entre 1,2; 1,6 e 1,3 nas unidades experimentais com 200, 600 e 800 g kg⁻¹ de argila, respectivamente (Tabela 6). Bissani et al. (2002) utilizando 20 solos do Rio Grande do Sul com variação no teor de argila de 40 – 770 g kg⁻¹ de argila, verificou que a quantidade de fósforo extraído do solo pelos métodos da RL e RE foram na média 2,6 vezes maior que os extraídos por Mehlich 1, no entanto, essa diferença foi maior em solos com teores maiores que 400 g kg⁻¹ de argila, e nos outros solos estudados a extração pelos métodos das RTA foram na média 1,6 vezes maior que os valores extraídos por Mehlich 1.

Braida et al. (1996), trabalhando com 10 solos do Rio Grande do Sul, com teores entre 80 – 700 g kg⁻¹ de argila, verificaram que a separação de classes de solos em função do teor de argila à correlação dos métodos Mehlich 1 e resina foram equivalentes, porém considerando todos os solos, o método da RTA foi de 0,93 e o método Mehlich 1 foi de 0,84, indicando que este último é mais afetado pelo teor de argila do solo.

Tabela 6 - Teores de fósforo extraído pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e RTA em esferas, em função da aplicação de doses crescentes de P em diferentes tempos de incubação em 5 teores de argila.

Unidade experimental (g kg ⁻¹ argila)	Métodos	Doses de P (mg kg ⁻¹ solo)																			
		0				100				200				400				600			
		Tempo de incubação (dias)																			
		1	30	90	180	1	30	90	180	1	30	90	180	1	30	90	180	1	30	90	180
		P (mg kg ⁻¹ solo)																			
0	M1	1,67 a	1,68 a	1,70 a	1,20 a	110,70 a	106,42 a	99,50 a	80,75 a	218,81 a	189,42 a	195,52 a	156,78 a	426,45 a	414,03 a	358,32 a	318,88 b	594,62 a	576,60 a	526,50 a	502,22 a
	M3	1,20 a	1,32 a	0,64 b	0,96 ab	98,11 b	75,87 c	69,06 c	84,13 a	155,08 b	138,24 c	118,49 d	152,67 a	439,46 a	422,48 a	266,93 b	375,84 a	600,82 a	581,76 a	519,05 a	525,08 a
	RL	0,37 b	0,46 b	0,51 b	0,47 b	78,24 c	75,17 c	72,62 bc	68,05 c	153,24 b	149,77 b	144,40 c	125,91 b	370,49 b	326,16 b	285,82 b	245,35 c	451,30 b	418,35 c	451,99 b	401,66 b
	RE	1,15 a	0,27 b	0,43 b	0,30 b	81,99 c	81,12 b	77,21 b	73,63 b	154,73 b	154,62 b	168,83 b	133,32 b	362,16 b	330,29 b	362,07 a	254,60 c	459,22 b	470,78 b	530,36 a	409,90 b
200	M1	1,27 a	1,26 a	1,19 a	1,15 a	14,56 a	14,73 a	13,35 a	9,82 a	28,07 ^{ns}	29,95 ^{ns}	25,03 ab	25,18 ^{ns}	101,31 b	87,13 b	78,74 c	75,22 c	202,78 a	204,54 ab	197,51 ab	145,01 b
	M3	1,34 a	1,22 a	0,68 ab	0,91 ab	10,07 ab	8,26 b	5,14 b	6,66 ab	33,25 ^{ns}	27,81 ^{ns}	19,36 b	23,47 ^{ns}	88,60 b	81,85 b	80,81 c	103,64 b	143,99 b	112,24 c	140,58 c	168,44 b
	RL	0,56 b	0,38 b	0,52 b	0,27 b	6,69 b	6,27 b	5,97 b	3,92 b	23,32 ^{ns}	20,24 ^{ns}	31,04 a	19,99 ^{ns}	108,93 b	77,89 b	111,45 b	92,96 bc	179,02 ab	161,39 b	155,63 bc	139,88 b
	RE	1,39 a	0,55 b	1,32 a	0,85 ab	9,62 ab	8,17 b	6,81 b	8,28 ab	24,37 ^{ns}	22,47 ^{ns}	20,61 b	26,81 ^{ns}	159,14 a	118,49 a	149,21 a	156,06 a	223,68 a	226,86 a	222,92 a	234,71 a
400	M1	1,49 a	1,48 b	1,37 a	1,06 a	7,64 a	6,63 ^{ns}	6,34 ^{ns}	4,62 ^{ns}	16,52 a	12,16 ^{ns}	11,20 ^{ns}	10,50 ^{ns}	49,14 b	44,39 ab	31,77 b	26,73 b	80,90 bc	73,08 bc	72,15 bc	59,37 bc
	M3	0,60 bc	0,52 c	0,34 c	0,32 b	3,02 ab	3,00 ^{ns}	1,51 ^{ns}	2,40 ^{ns}	14,22 ab	9,65 ^{ns}	4,70 ^{ns}	6,29 ^{ns}	36,04 b	27,15 b	23,79 b	26,60 b	38,25 c	54,61 c	53,30 c	41,59 c
	RL	0,40 c	0,25 c	0,46 bc	0,39 ab	1,68 b	1,69 ^{ns}	1,34 ^{ns}	1,21 ^{ns}	4,31 b	3,82 ^{ns}	4,38 ^{ns}	2,17 ^{ns}	31,01 b	28,79 b	34,26 b	15,25 b	105,29 ab	114,05 b	110,15 b	89,04 ab
	RE	1,26 ab	2,81 a	1,12 ab	0,40 ab	6,33 ab	4,26 ^{ns}	2,51 ^{ns}	2,73 ^{ns}	15,08 a	13,79 ^{ns}	8,96 ^{ns}	9,03 ^{ns}	76,28 a	60,27 a	72,73 a	55,56 a	144,73 a	164,61 a	163,30 a	134,89 a
600	M1	1,36 a	1,30 a	1,26 a	1,03 ^{ns}	6,54 a	4,79 ^{ns}	4,65 ^{ns}	3,29 ^{ns}	14,07 ^{ns}	10,99 ^{ns}	10,09 ^{ns}	9,77 ^{ns}	41,29 a	30,97 ^{ns}	28,86 ^{ns}	20,91 ^{ns}	72,92 b	59,44 ^{ns}	51,92 ab	44,93 b
	M3	0,79 ab	0,75 ab	0,49 b	0,60 ^{ns}	1,82 ab	1,23 ^{ns}	0,96 ^{ns}	0,66 ^{ns}	4,46 ^{ns}	2,89 ^{ns}	2,16 ^{ns}	2,22 ^{ns}	18,99 ab	13,58 ^{ns}	5,81 ^{ns}	11,97 ^{ns}	34,87 b	26,00 ^{ns}	20,98 b	26,88 b
	RL	0,28 b	0,22 b	0,29 b	0,74 ^{ns}	1,09 b	0,81 ^{ns}	0,85 ^{ns}	0,73 ^{ns}	4,27 ^{ns}	2,40 ^{ns}	1,18 ^{ns}	2,01 ^{ns}	10,66 b	16,19 ^{ns}	8,43 ^{ns}	6,39 ^{ns}	50,57 b	41,35 ^{ns}	26,09 b	17,81 b
	RE	0,69 ab	0,73 ab	0,62 ab	0,44 ^{ns}	4,38 ab	3,52 ^{ns}	2,47 ^{ns}	2,81 ^{ns}	9,34 ^{ns}	7,61 ^{ns}	5,27 ^{ns}	9,41 ^{ns}	26,76 ab	17,50 ^{ns}	18,66 ^{ns}	22,66 ^{ns}	124,93 a	62,15 ^{ns}	79,87 a	95,92 a
800	M1	1,29 a	1,15 a	1,10 a	2,24 a	4,41 ^{ns}	3,95 ^{ns}	3,47 ^{ns}	3,36 ^{ns}	9,56 ^{ns}	6,16 ^{ns}	4,37 ^{ns}	5,91 ^{ns}	24,45 ^{ns}	20,38 ^{ns}	18,13 ^{ns}	11,73 ^{ns}	61,47 ^{ns}	32,16 ^{ns}	25,17 ^{ns}	24,44 ^{ns}
	M3	0,83 ab	0,67 ab	0,42 b	1,52 b	0,94 ^{ns}	0,71 ^{ns}	0,32 ^{ns}	0,32 ^{ns}	1,88 ^{ns}	1,01 ^{ns}	0,86 ^{ns}	0,74 ^{ns}	5,24 ^{ns}	4,12 ^{ns}	2,71 ^{ns}	2,66 ^{ns}	16,72 ^{ns}	7,00 ^{ns}	5,35 ^{ns}	6,67 ^{ns}
	RL	0,46 b	0,40 b	0,55 ab	0,51 c	1,02 ^{ns}	0,60 ^{ns}	0,72 ^{ns}	0,81 ^{ns}	2,07 ^{ns}	1,86 ^{ns}	1,06 ^{ns}	1,35 ^{ns}	3,39 ^{ns}	3,43 ^{ns}	2,44 ^{ns}	2,50 ^{ns}	23,40 ^{ns}	7,32 ^{ns}	6,34 ^{ns}	6,48 ^{ns}
	RE	0,65 ab	0,33 b	0,78 ab	0,54 c	3,50 ^{ns}	2,49 ^{ns}	2,78 ^{ns}	2,94 ^{ns}	9,00 ^{ns}	2,77 ^{ns}	5,55 ^{ns}	5,54 ^{ns}	24,68 ^{ns}	21,36 ^{ns}	15,73 ^{ns}	17,86 ^{ns}	59,64 ^{ns}	28,49 ^{ns}	46,00 ^{ns}	41,34 ^{ns}

Médias seguidas de letras iguais, minúsculas na coluna entre os métodos de extração, não diferem entre si pelo teste de Bonferroni: (P < 0,05).

M1 = Mehlich 1; M3 = Mehlich 3; RL = Resina trocadora de ânions em lâminas; RE = Resina trocadora de ânions em esferas
ns = não significativo.

Tabela 7 - Valores referentes ao percentual de recuperação de fósforo da aplicação da dose de 200 mg P kg⁻¹ solo, extraído pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e RTA em esferas, em função de diferentes tempos de incubação em 5 teores de argila.

Unidade experimental (g kg ⁻¹ argila)	Métodos de extração	Percentual de recuperação de fósforo				
		Tempo de incubação (dias)				
		1	30	90	180	Média
		----- % -----				
0	Mehlich 1	108,57	93,87	96,91	77,79	94,28
	Mehlich 3	76,94	68,46	58,93	75,85	70,05
	RTA em lâminas	76,44	74,65	71,94	62,72	71,44
	RTA em esferas	76,91	77,21	84,28	66,56	76,24
200	Mehlich 1	13,40	14,33	11,92	12,02	12,92
	Mehlich 3	15,95	13,27	9,34	11,28	12,46
	RTA em lâminas	11,38	9,93	15,26	9,87	11,61
	RTA em esferas	11,85	11,02	9,89	13,14	11,48
400	Mehlich 1	7,52	5,34	4,91	4,86	5,66
	Mehlich 3	6,81	4,56	2,18	2,98	4,13
	RTA em lâminas	1,96	1,78	1,98	0,89	1,65
	RTA em esferas	7,14	5,53	4,09	4,39	5,29
600	Mehlich 1	6,35	4,84	4,41	4,37	5,00
	Mehlich 3	1,84	1,07	1,00	0,62	1,13
	RTA em lâminas	2,00	1,09	0,45	0,58	1,03
	RTA em esferas	4,33	3,44	2,32	4,57	3,67
800	Mehlich 1	4,14	2,51	1,64	2,25	2,63
	Mehlich 3	0,53	0,17	0,28	-0,39	0,15
	RTA em lâminas	0,81	0,73	0,26	0,42	0,55
	RTA em esferas	4,19	1,24	2,41	2,60	2,61

Na Tabela 8 observam-se os coeficientes de correlação entre os teores de P disponível no solo estimado pelos métodos avaliados, as doses de P e os tempos de incubação. Verifica-se que os teores de P disponível determinado por todos os métodos apresentaram correlação negativa significativa com o teor de argila, confirmando que todos são sensíveis ao poder tampão do solo. Também foram calculadas as correlações entre os teores de P disponível no solo estimado pelos métodos e a aplicação das doses de P, mostrando correlação positiva significativa para todos os métodos avaliados, mostrando que todos detectaram a adição de fósforo realizada. Por outro lado, não houve correlação significativa entre os teores de P disponível no solo pelos métodos avaliados e os tempos de incubação com P, mostrando que a diminuição da disponibilidade de P até 180 dias de incubação não foi um fator de maior importância neste estudo.

Já para a correlação entre os métodos, todos foram estreitamente relacionados entre si (todos acima de 0,93**), mostrando que todos os métodos foram semelhantes na estimativa do P disponível do solo, e que todos seriam adequados para utilização na situação estudada.

Tabela 8 - Coeficientes de correlação simples de Pearson entre os teores de P extraído pelos métodos de Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e RTA em esferas, em função dos teores de argila, doses de P e tempos de incubação.

	Mehlich 1	Mehlich 3	RTA em lâminas	RTA em esferas
Argila	-0,546**	-0,543**	-0,569**	-0,529**
Dose de P	0,49**	0,44**	0,51**	0,61**
Tempo de incubação	-0,06 ^{ns}	-0,02 ^{ns}	-0,05 ^{ns}	-0,03 ^{ns}
Mehlich 1		0,97**	0,98**	0,94**
Mehlich 3			0,97**	0,93**
RTA em lâminas				0,97**

** (P<0,01); ^{ns} = não significativo (P>0,05). N=400.

O aumento do teor de argila mostrou-se altamente relacionado com o aumento da capacidade de sorção de fósforo, refletindo nos baixos percentuais de fósforo recuperado pelos métodos avaliados. Essa sorção condiz com o solo utilizado que na sua formação apresenta alto conteúdo de óxidos de ferro com predomínio de goethita e minerais de argila como a caulinita (ALMEIDA et al., 2003).

Pode-se observar nas (Figuras 4; 5; 6 e 7) representando a extração do teor de P disponível do solo pelos métodos, em função da aplicação de doses crescentes de P e com a variação no teor de argila, todos os métodos avaliados mostraram efeito linear com a aplicação das doses de P e efeito exponencial com o aumento do teor de argila.

Os resultados apresentados pelos os métodos M1 (Figura 4:1) e M3 (Figura 4:2) mostram com 1 dia de incubação na unidade experimental com 0 g kg⁻¹ de argila na dose de 600 mg P kg⁻¹ de solo, extraíram 594,62 e 600,82 mg P kg⁻¹ solo, respectivamente. Para os métodos da RL (Figura 4:3) e RE (Figura 4:4), as extrações nas mesmas condições anteriores foram de 451,30 e 459,22 mg P kg⁻¹ solo, respectivamente. Verificando na unidade experimental com 800 g kg⁻¹ de argila na dose de 600 mg P kg⁻¹ de solo com 1 dia de incubação o método M1 (Figura 4:1) a extração foi 3,7 vezes maior que a extração por M3 (Figura 4:2), com valores de 61,47 e 16,72 mg P kg⁻¹ de solo de fósforo adicionado, respectivamente. Para essa unidade experimental com 800 g kg⁻¹ de argila a RE (Figura 4:4) a extração foi 2,5 vezes maior que a extração por RL (Figura 4:3), extraíndo 59,64 e 23,40 mg P kg⁻¹ de solo do fósforo adicionado, respectivamente.

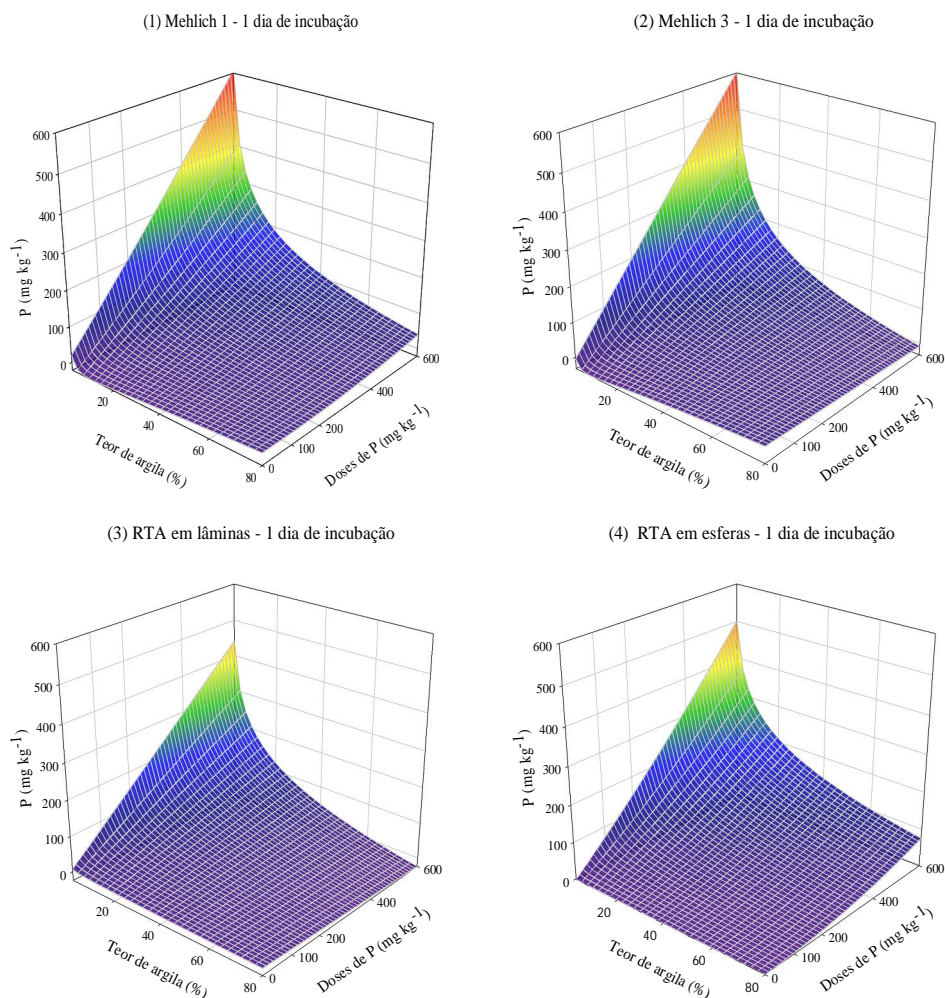


Figura 4 - Teores de P extraído pelos métodos Mehlich 1 (1), Mehlich 3 (2), RTA em lâminas (3) e RTA em esferas (4), com ajuste de equação para a aplicação de doses crescente de P, e para a variação no teor de argila, com 1 dia de incubação.

Para melhor compreensão das próximas Figuras a discussão dos dados será aplicado o percentual de fósforo recuperado, conforme equação apresentada anteriormente. Com 30 dias de incubação os métodos mantiveram o comportamento, sendo que na unidade experimental com 0 g kg^{-1} de argila na dose de 600 mg P kg^{-1} de solo os métodos M1 (Figura 5:5) e M3 (Figura 5:6) extraíram 96,1 % e 96,96 % do fósforo adicionado, respectivamente. Para os métodos da RL (Figura 5:7) e RE (Figura 5:8), as extrações foram de 69,73 % e 78,46 % de fósforo adicionado, respectivamente. Na unidade experimental com 800 g kg^{-1} de argila com 30 dias de incubação na dose de 600 mg P kg^{-1} de solo o método M1 (Figura 5:5) e M3 (Figura 5:6), apresentaram valores de 5,36 % e 1,17 % do fósforo adicionado,

respectivamente, sendo que o método M1 a extração foi 4,6 vezes maior que a extração por M3. Para a unidade experimental com 800 g kg^{-1} de argila a RE (Figura 5:8) a extração foi 3,9 vezes maior que a extração por RL (Figura 5:7), extraíndo 4,75 % e 1,22 % do fósforo adicionado, respectivamente.

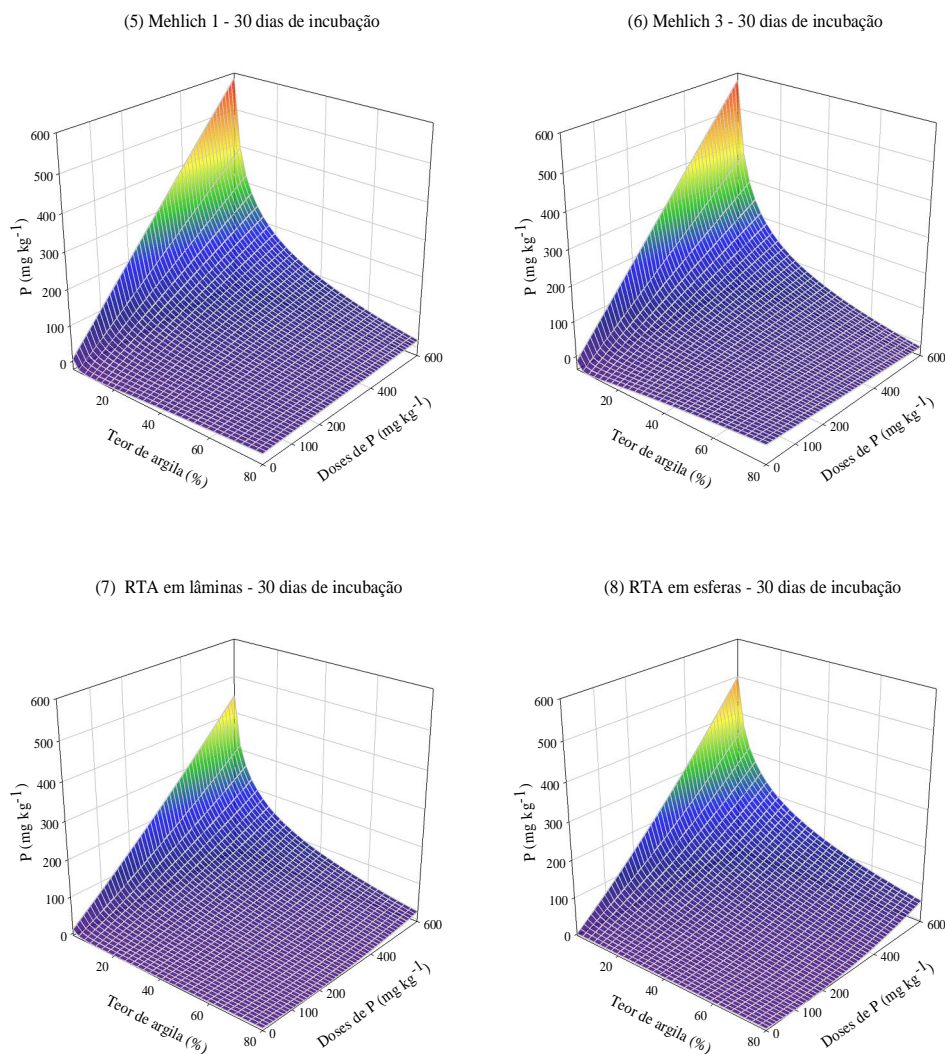


Figura 5 - Teores de P extraído pelos métodos Mehlich 1 (5), Mehlich 3 (6), RTA em lâminas (7) e RTA em esferas (8), com aplicação de doses crescente de P, com ajuste de equação para a aplicação de doses crescente de P, e para a variação no teor de argila, com 30 dias de incubação.

Com 90 dias de incubação na unidade experimental com 0 g kg^{-1} de argila na dose de 600 mg P kg^{-1} de solo os métodos M1 (Figura 6:9) e M3 (Figura 6:10) extraíram 87,75 % e 86,51 % do fósforo adicionado, respectivamente. Para os métodos da RL (Figura 6:11) e RE (Figura 6:12), as extrações nas mesmas condições foram de 75,33 % e 88,39 % do fósforo

adicionado, respectivamente. Para a unidade experimental com 800 g kg^{-1} de argila na dose de 600 mg P kg^{-1} de solo o método M1 (Figura 6:9) a extração foi 4,7 vezes maior que a extração por M3 (Figura 6:10) extraindo 4,2 % e 0,89 % do fósforo adicionado, respectivamente. Para unidade experimental com 800 g kg^{-1} de argila a RE (Figura 6:12) a extração foi 7,2 vezes maior que a extração por RL (Figura 6:11) extraindo 7,67 % e 1,06 % do fósforo adicionado, respectivamente.

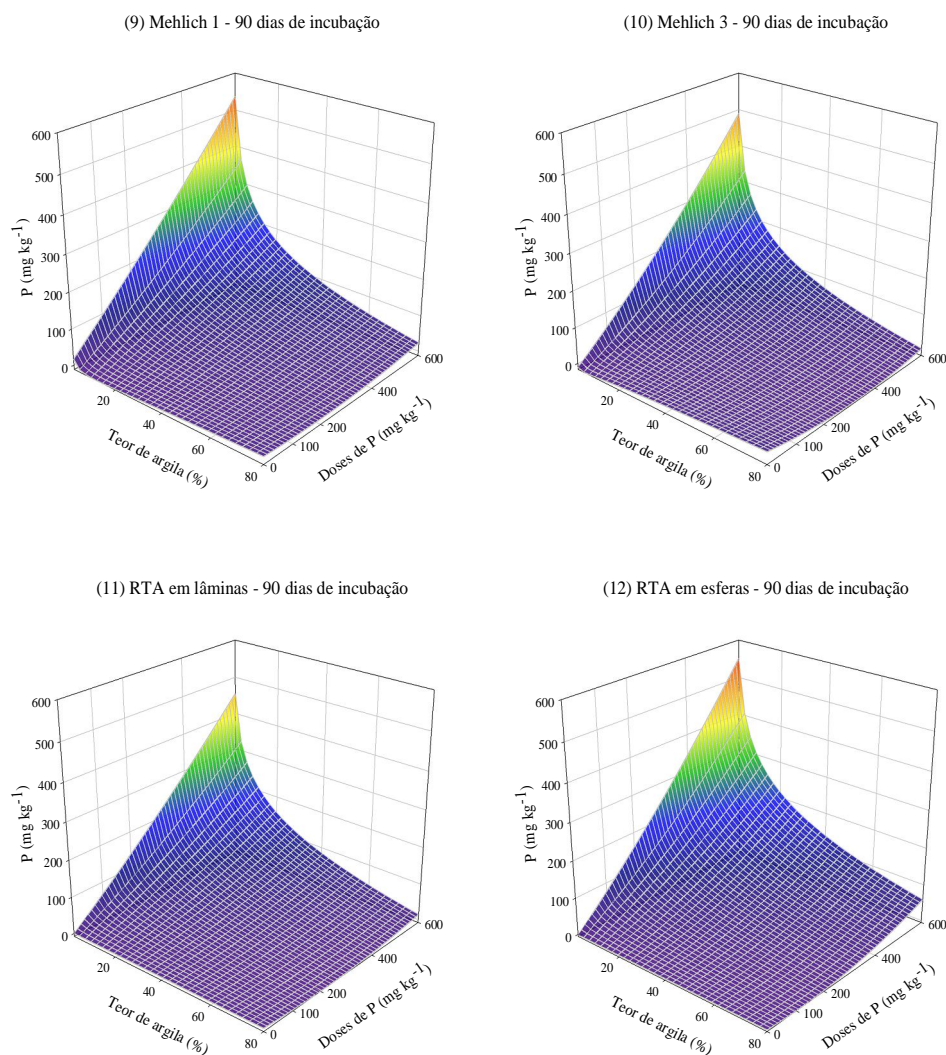


Figura 6 - Teores de P extraído pelos métodos Mehlich 1 (9), Mehlich 3 (10), RTA em lâminas (11) e RTA em esferas (12), com aplicação de doses crescente de P, com ajuste de equação para a aplicação de doses crescente de P, e para a variação no teor de argila, com 90 dias de incubação.

Com 180 dias de incubação na unidade experimental com 0 g kg^{-1} de argila na dose de 600 mg P kg^{-1} de solo os métodos M1 (Figura 7:13) e M3 (Figura 7:14) extraíram 83,7 % e

87,51 % do fósforo adicionado, respectivamente. Para os métodos da RL (Figura 7:15) e RE (Figura 7:16), as extrações nas mesmas condições foram de 66,94 % e 68,32 % do fósforo adicionado, respectivamente. Para a unidade experimental com 800 g kg^{-1} de argila na dose de 600 mg P kg^{-1} de solo o método M1 (Figura 7:13) a extração foi 3,7 vezes maior que a extração por M3 (Figura 7:14) extraíndo 4,07 % e 1,11 % do fósforo adicionado, respectivamente. Para a unidade experimental com 800 g kg^{-1} de argila a RE (Figura 7:16) a extração foi 6,4 vezes mais do que a RL (Figura 7:15) extraíndo 6,89 % e 1,08 % do fósforo adicionado, respectivamente.

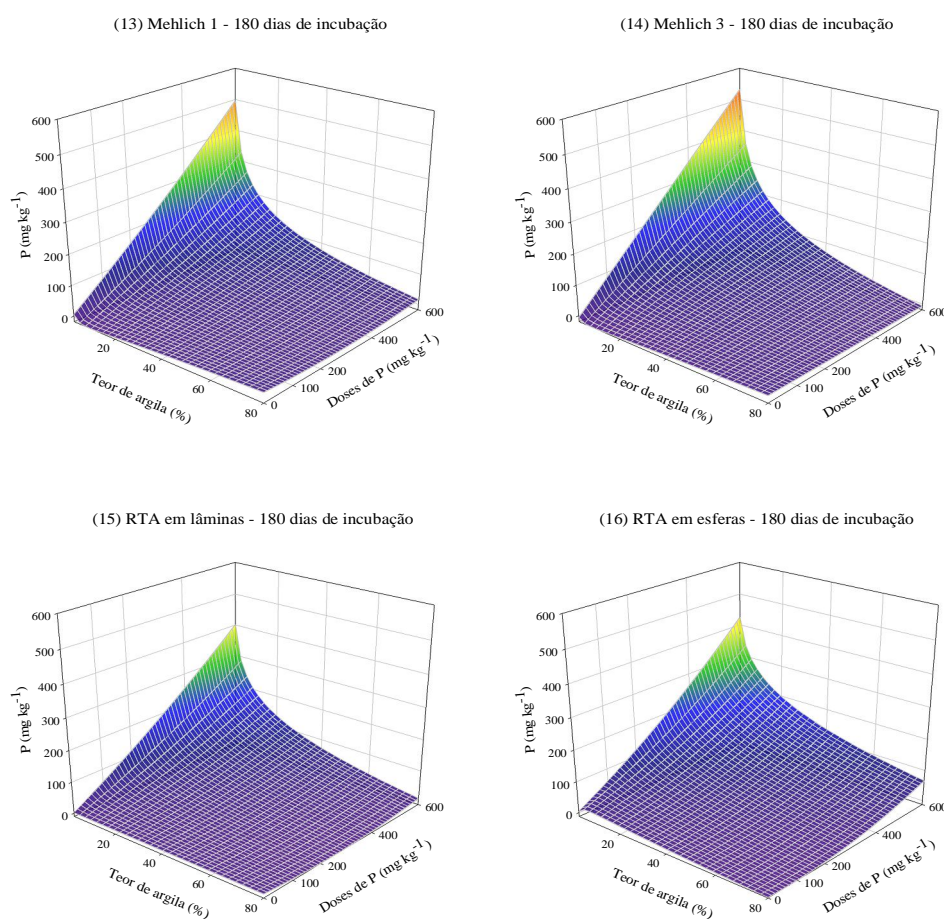


Figura 7 - Teores de P extraído pelos métodos Mehlich 1 (13), Mehlich 3 (14), RTA em lâminas (15) e RTA em esferas (16), com ajuste de equação para a aplicação de doses crescente de P, e para a variação no teor de argila, com aplicação de doses crescente de P, com 180 dias de incubação.

Com a variação no tempo de incubação os métodos M1, M3, RL e RE, mostraram sensibilidade à capacidade de extração de fósforo do solo. Esse fator é mais pronunciado nas unidades experimentais com alto teor de argila.

Em função dos tempos de incubação os métodos M1 e RL, mostraram que há uma tendência da diminuição do fósforo extraído com o aumento no tempo de incubação. Para o método da RE também houve uma tendência da diminuição do fósforo extraído, porém em alguns tempos de incubação houve aumento na extração, devido ao aumento da temperatura no momento da sua extração.

Esses resultados mostram que o tempo transcorrido desde a aplicação do fosfato até sua extração pelos métodos é importante, mostrando o aumento da energia de ligação entre o fosfato e os sítios adsorventes neste período.

1.2.6 Conclusões

Todos os métodos de extração de fósforo avaliados são sensíveis ao teor de argila e ao aumento do tempo de incubação e a interpretação dos teores de fósforo extraídos pelos métodos avaliados devem levar em conta o teor de argila do solo.

A capacidade de extração de fósforo do solo foi semelhante entre os métodos Mehlich 1 e RTA em esferas. Por outro lado, a capacidade de extração do Mehlich 3 foi semelhante à RTA em Lâminas.

2 CAPÍTULO II: AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO PELOS MÉTODOS DE MEHLICH 1, MEHLICH 3, RTA EM LÂMINAS E RTA EM ESFERAS A ADIÇÃO DE FOSFATO SOLÚVEL E FOSFATO NATURAL

2.1 EXPERIMENTO 1: AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE PREDIÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO PELOS EXTRATORES MEHLICH 1, MEHLICH 3 E RESINA DE TROCA DE ÂNIONS EM SOLO ADUBADO COM FOSFATO SOLÚVEL E NATURAL

2.1.1 Resumo

A busca por fontes alternativas de menor custo econômico tem atraído o aumento pelo consumo por fosfatos naturais reativos. Entretanto a superestimação do teor de fósforo disponível após a adição de fosfatos naturais é um problema relacionado ao método Mehlich 1. O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de predição da disponibilidade de fósforo pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e Resina trocadora de Ânions (RTA) em solo adubado com fosfato solúvel e natural. O experimento foi realizado em casa de vegetação usando um Cambissolo Húmico, coletado da profundidade de 0 – 20 cm. O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, em esquema fatorial (2 pHs x 3 fontes de P) com quatro repetições. Os tratamentos foram pH 4,4 (natural) e pH 6,5 (obtido pela incubação prévia do solo com calcário) e, para a adubação fosfatada, os tratamentos foram testemunha, Superfosfato triplo e Fosfato natural de Arad, na quantidade equivalente à 100 kg ha⁻¹ de P₂O₅, e cultivados com milheto. O Mehlich 3, Resina Trocadora de Ânions em Lâmina e Esferas são métodos eficientes na determinação de P no solo quando da aplicação de Fosfato natural de Arad. O Mehlich 1 é um método inadequado na determinação de P quando da aplicação de Fosfato natural de Arad.

Palavras - chave: Fosfato natural. Mehlich. Resina Trocadora de Ânions. Acidez do solo.

2.1.2 Abstract

The search for alternative sources of P fertilizers with low economic cost has increased the use of reactive natural rock phosphates. The amount of available P in soils fertilized with these phosphates is overestimated when the Mehlich 1 method is used to extract P. The objective of this work was to evaluate the capacity of Mehlich 1, Mehlich 3 and Exchange Resin Anion (ERA) to predict available P to millet plants in a soil fertilized with soluble phosphate or rock phosphate. The experiment was carried out in a greenhouse using a Humic Dystrudepts, collected from the 0 - 20 cm layer. Treatments included a factorial combination of two pH levels (4.4 and 6.5) and two P sources (triple superphosphate and Arad rock phosphate), in addition to a control, without P. The amount of P added was equivalent to $100 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$. The four replications were arranged in a completely randomized experimental design. Anion exchange resin, in strips or in spheres, and Mehlich 3 are efficient methods for the determination of P in soil fertilized with Arad rock phosphate, while Mehlich 1 is inappropriate.

Keywords: Rock phosphate. Mehlich method. Anion exchange resin. Soil acidity.

2.1.3 Revisão bibliográfica

A quantidade de fósforo passível de ser absorvido pelas plantas, chamado P disponível, está associado à fração sólida do solo. Para a avaliação do fósforo disponível no solo, devem-se dimensionar os fatores que descrevem a dinâmica do nutriente no solo. Tais fatores são: quantidade (Q), intensidade (I) e capacidade (C). A fração P disponível ou lábil, também denominado fator quantidade (Q), é que abastece a solução do solo, P solução, que constitui o fator intensidade (I). O equilíbrio entre esses compartimentos é controlado pela energia de ligação do fósforo em Q e pela difusividade para I o que é representado pelo fator capacidade (C). A interação dos fatores Q e C é conhecido como poder tampão do solo. Deste modo, em solos com alta sorção de fósforo, o fator Q representa o maior compartimento de fósforo no solo em relação ao fator I, porém com um menor fator C. Já para solos com baixa sorção de fósforo, o fator C é maior, permitindo um maior fator I, mas por outro lado, um menor fator Q.

Para o fosfato, quanto maior a quantidade na fração Q, menor será a energia de ligação do nutriente aos colóides inorgânicos, devido aos sítios de ligação de maior avidéz já estarem saturados. Desta forma, a avaliação do P disponível está relacionada com valores que variam entre os compartimentos Q e I. Porém, o fator Q é o mais importante índice da fração de P

disponível no solo, uma vez, que a quantidade de fósforo presente na fração I é menor que a fração Q (NOVAIS & SMITH, 1999).

A condição eficaz para aumentar o fósforo disponível às plantas é a aplicação de adubos fosfatados, que constitui a principal fonte de P para as culturas anuais. A matéria prima para a produção desses adubos fosfatados provém de jazidas que são constituídas por minerais do grupo das apatitas. A utilização da rocha fosfática (após concentração) é denominada como fosfato natural. Essas fontes naturais de fósforo apresentam distintos graus de reatividade no solo dependendo do tipo de material de origem (HOROWITZ & MEURER, 2004). Esta diferença na reatividade está intimamente ligada ao regime geológico em que é formada a apatita e à quantidade de substituições isomórficas do fosfato por carbonato ou outros ânions na rede cristalina (KAMINSKI & PERUZZO, 1997). Os principais materiais de rochas fosfáticas são de origens ígneas e sedimentares. Os materiais de origem ígnea são os que ocorrem na maioria das jazidas nacionais Cekinski (1990), e são de menor reatividade. Por outro lado, os materiais de origem sedimentar são normalmente os de maior reatividade, dependendo do grau de substituição isomórfica (KORNDÖRFER et al., 1999). Um produto bastante difundido oriundo dessas jazidas de alta reatividade é o fosfato natural reativo de Israel, conhecido também como fosfato de Arad.

Porém, em razão da maioria das jazidas fosfáticas terem baixas concentrações de P_2O_5 no material de origem, o seu uso industrial é inviabilizado, sendo necessário o processo de extração da rocha com britagem, moagem, flotação e filtração, fornecendo o concentrado fosfático. Este concentrado é utilizado como matéria prima para a indústria de fertilizantes. O processo industrial, pelo qual o concentrado fosfático é submetido, é a aplicação de ácido sulfúrico (H_2SO_4), formando como subproduto o fosfato Super Simple (SS) e ou ácido fosfórico (H_3PO_4), formando o Superfosfato Triplo (SFT), caracterizados como fosfatos solúveis. O processo químico realizado no concentrado fosfático aumenta sua eficiência reativa em contato com o solo. Deste modo, os fosfatos solúveis quando adicionados ao solo, reagem com maior intensidade no solo, e aumentam rapidamente a concentração de P na solução do solo, disponibilizando o P a curto prazo, o que faz desses fosfatos solúveis mais eficaz que os fosfatos naturais. A utilização do SFT como fonte padrão de P, é devido a sua disponibilidade satisfatória sob as mais variadas condições de solo, cultura e clima.

Os fosfatos naturais, por não terem passado por um processo prévio de solubilização, têm uma reatividade mais lenta no solo, podendo ser acelerada pela presença de acidez. Tanaka et al. (1981) verificaram que com aplicação de calagem e elevação do pH para 5,6 a

absorção de P pela planta proveniente de fonte solúvel foi maior do que de fonte natural, mostrando menor disponibilidade de P a curto prazo deste último.

Embora a menor eficiência agrônômica dessas fontes naturais, a busca por fontes alternativas de menor custo econômico tem atraído o aumento pelo consumo por fosfatos naturais reativos. Entretanto a utilização dessas fontes naturais depende de situações específicas, para que possam mostrar sua eficiência agrônômica em relação às fontes solúveis. Uma situação favorável à solubilização dos fosfatos naturais é o pH baixo, o que aumenta sua eficiência com a aplicação em solos ácidos (CANTARUTTI et al., 1981; ROSCOE et al., 1955). Gatiboni et al. (2003) mostram que os fosfatos de rocha são fontes de fósforo passíveis de utilização em solos com acidez moderada, porém com a aplicação de calcário, aumenta a eficiência das fontes solúveis, e reduz o desempenho das fontes naturais. Para Yost et al. (1982) em pH natural 4,3 sem aplicação de calagem, o suprimento de P disponível pelos fosfatos naturais foram similares aos fosfatos solúveis, porém com a aplicação de calagem e elevação do pH para 5,4 os fosfatos naturais foram menos solubilizados, diminuindo a disponibilidade de fósforo em relação aos fosfatos solúveis. Para os autores, a aplicação de calagem reduz a disponibilidade de fósforo dos fosfatos naturais em curto período. Robinson & Syers (1990) avaliando a dissolução de fosfato de Gafsa no solo, relacionaram a influência dos fatores do solo como condição de pH, concentração de fósforo e cálcio, e encontraram que com a mudança do pH 6,1 e 4,5, teve pouca efeito na dissolução do fosfato de Gafsa de 1,5 % e 6,0 %, respectivamente. A inclusão de dreno de fósforo em pH 6,2 resultou em uma dissolução de 3,2 % do fosfato de Gafsa e em pH 4,5 a dissolução foi de 9,8 %. Porém, com a acidez e com o dreno de fósforo os percentuais de dissolução do fosfato de Gasfa foram baixos, e com a presença de dreno de cálcio a dissolução do fosfato resultou em duas vezes mais de pH 4,5 para pH 6,2, de 30 % para 60 %, respectivamente. Em pH 6,2 na presença de dreno de cálcio a dissolução de fosfato de Gafsa foi 10 vezes maior que com a presença de dreno de fósforo, de 30 % para 3,2 %, respectivamente. E em pH 4,5 na presença simultânea de dreno de fósforo e dreno de cálcio houve uma dissolução de 95 % do fosfato. Esses resultados mostram que o dreno de cálcio é o fator de maior importância na influência da dissolução do fosfato natural de Gafsa, no entanto a interação entre a condição de pH, dreno de fósforo e cálcio são eficientes fatores do solo que aceleram o processo de dissolução fosfato natural de Gafsa.

A utilização de diferentes fontes de fósforo nos solos necessita que se use de extratores versáteis que estimem com precisão o fósforo disponível do solo capaz de suprir a absorção pelas plantas. Os extratores que agem por dissolução ácida, como o Mehlich 1, que é

composto de uma mistura de ácidos fortes em baixas concentrações (H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol l}^{-1}$ e HCl $0,05 \text{ mol l}^{-1}$) com pH entre 2 e 3, pode também, em certas situações, extrair parte do P não lábil, principalmente o P-Ca dos fosfatos naturais (KAMINSKI & PERUZZO, 1997). A sua ação consiste na solubilização em ordem decrescente de efetividade das formas P-Ca, P-Al e P-Fe, e desta forma, como desvantagem, há a extração preferencial de compostos de cálcio, superestimando os teores disponíveis em solos com presença de fosfatos de cálcio como mineral primário e também nos que receberam adubação com fosfatos naturais (MEHLICH, 1978).

Os extratores químicos que atacam a estrutura cristalina das apatitas deveriam ser evitados porque não são estimadores confiáveis da disponibilidade de fósforo para as plantas, superestimando a disponibilidade de P (GATIBONI et al., 2003). Como exemplo Bahia Filho et al. (1982), aplicando fontes de P solúvel e natural, em solo de textura argilosa e analisando as formas inorgânicas de fósforo e fósforo disponível por diferentes extratores, constatou que a extração pelo método Mehlich 1 foi mais sensível as variações de P-Ca proveniente dos fosfatos naturais, indicando que esse método não seja adequado para solos que receberam fonte natural de fósforo. Devido aos problemas de superestimação de fósforo em solos calcários ou com adição de fosfatos naturais, o método Mehlich 1 foi modificado por Mehlich (1978), criando o método Mehlich 2. A solução extratora deste método é composta por NH_4Cl $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ + CH_3COOH $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ + NH_4F $0,015 \text{ mol l}^{-1}$ + HCl $0,012 \text{ mol l}^{-1}$ e tem pH aproximado de 2,5. Este extrator tem sua ação na extração de fósforo baseada na presença do íon fluoreto e na acidez da solução. Porém, devido à alta concentração de compostos clorados na solução extratora, ocorre corrosão excessiva do aparato laboratorial. Por isso, em 1984 Mehlich modificou a composição da solução extratora, criando o método Mehlich 3 (MEHLICH, 1984).

Sua ação de extração do fósforo também é baseada na presença do íon fluoreto e na acidez da solução. Devido à necessidade de manter o pH baixo para estimativa de compostos P-Fe e P-Al, foi mantido o ácido acético para tamponar o pH abaixo de 2,9. Em pH baixo, o íon fluoreto é mais efetivo na troca com o fosfato e, ao mesmo tempo, não causa dissolução excessiva de P-Ca por causa de sua constante de dissociação. Para resolver o problema de corrosão, os compostos clorados foram substituídos por nitratos (NH_4NO_3 e HNO_3). Ainda, para extração simultânea de micronutrientes, especificamente o cobre, foi introduzido na solução extratora o EDTA. Assim, a composição da solução Mehlich 3 é CH_3COOH $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ + NH_4NO_3 $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ + NH_4F $0,015 \text{ mol l}^{-1}$ + HNO_3 $0,013 \text{ mol l}^{-1}$ + EDTA $0,001 \text{ mol l}^{-1}$.

Para melhorar os problemas dos extratores sensíveis ao P-Ca de fontes naturais pode-

se utilizar métodos sensíveis apenas as formas de P-solução e P-lábil. São extratores que agem por troca iônica, como o método da resina trocadora de íons. Proposto por Amer (1955) a Resina Trocadora de Ânions (RTA) em lâmina é um material sintético, orgânico, poroso, que possuem sítios permanentes de adsorção de ânions, no qual o princípio da extração do fósforo é a sua remoção contínua do fósforo da solução do solo pela troca com o ânion bicarbonato, que é previamente saturado nos sítios de adsorção, criando um gradiente de concentração que força a saída da superfície dos colóides, até que seja alcançado um equilíbrio eletroquímico entre o solo e a RTA (SKOGLEY & DOBERMANN, 1996). Outra característica favorável ao método é que pode ser usado também em solo alcalino, não superestimando a disponibilidade do P em solos que receberam fosfato natural, como os extratores ácidos, e por simular mais eficientemente o comportamento das raízes das plantas (SILVA & RAIJ, 1999). Porém em solos com adição de fosfatos naturais, Kroth (1998) mostra que embora a RTA extraia menos fósforo que o Mehlich 1, ela também superestima o fósforo disponível, apresentando baixas correlações com a absorção das plantas.

Para os solos do estado de São Paulo, Raij et al. (1983) adaptaram para uso em laboratório de rotina o método da RTA em esferas. Seu princípio de extração é semelhante ao da resina em lâminas, sendo que a diferença consiste no material trocador. Segundo Silva & Raij (1999), estas esferas formam um sistema poroso devido a um arranjo matricial das cadeias de poliestireno e em função da presença de grupos funcionais nessas cadeias, o material comporta-se como base forte, estando dissociado em qualquer valor de pH. Raij et al. (1986) salientam que o método tem propriedades que permitem a avaliação apenas do P-lábil. Ao contrário do Mehlich 1, é um procedimento com embasamento técnico mais consistente, no qual o processo tem semelhança com a adsorção de fósforo pelas raízes das plantas, caracterizado pela transferência do P-lábil para a solução do solo P-solução e adsorção pela resina. A limitação da utilização desse método é a pouca praticidade comparado com os métodos anteriores, dificultando seu uso em larga escala, embora seja usado nos laboratórios de rotina do estado de São Paulo. Já a RTA em lâminas apresenta vantagens em relação às esferas, devido à praticidade da separação da resina-solo.

O problema estabelecido neste trabalho é que há a superestimação de fósforo em solos calcários ou a adição de fosfatos naturais são alguns problemas relacionados ao método Mehlich 1, no qual verifica-se a incompatibilidade entre o fósforo extraído e o fósforo absorvido pelas plantas. Os métodos Mehlich 3 e RTA, em razão de sua composição química e modo de ação, podem apresentar melhor sensibilidade em solos que receberam a adubação com diferentes fontes de fosfatos. Com isso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade

de predição da disponibilidade do fósforo pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA em solo com dois níveis de pH e que receberam adição de fosfato solúvel e fosfato natural.

2.1.4 Material e métodos

Para o desenvolvimento do experimento foi utilizado um Cambissolo Húmico alumínico léptico Embrapa (1999), coletado da profundidade de 0 – 20 cm. O solo foi coletado em área de campo nativo do Centro de Ciências Agroveterinárias (CAV) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), em Lages – SC. Após a coleta, o solo foi seco em estufa com aeração forçada a 65° C por 48h, moído e tamisado em peneira com malha de 2 mm. Os atributos químicos e físicos desse solo são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Características físicas e químicas do horizonte A, da camada de 0 – 20 cm de profundidade de um Cambissolo Húmico alumínico léptico coletado em Lages – SC.

Argila (1)	Silte (1)	Areia (1)	pH (H ₂ O) (2)	Índice SMP (2)	P (2)	K (2)	Ca (2)	Mg (2)	Al (2)	M.O. (2)
%			(1:1)		mg kg ⁻¹		cmol _c kg ⁻¹			%
25	46	29	4,4	4,7	14,8	121	3,2	1,4	4,8	4,8

⁽¹⁾ determinado pelo método da pipeta (EMBRAPA 1997); ⁽²⁾ Metodologia de análise descrita por Tedesco et al. (1995); MO: Matéria orgânica.

O experimento foi realizado em casa de vegetação e as análises químicas foram conduzidas no Laboratório do CAV, no período de dezembro de 2008 a junho de 2009. Parte do solo foi colocado em baldes plásticos e aplicou-se corretivo de acidez (calcário Filler 98,11 % PRNT) para correção do pH em H₂O até 6,5 (dose calculada pelo índice SMP CQFS – RS / SC, (2004). As doses utilizadas foram as seguintes: testemunha sem aplicação de calcário e correção do pH solo até 6,5. O solo foi incubado por 30 dias a 80 % da capacidade de campo, com revolvimento a cada três dias. Após a incubação, o solo foi novamente seco em estufa com aeração forçada a 65°C por 48h, moído e tamizado em peneira com malha de 2 mm. Os tratamentos constaram da aplicação de fontes de fósforo solúvel e natural na dose de 100 % da quantidade de fósforo recomendada pela (CQFS – RS / SC, 2004). Foram utilizadas as fontes Superfosfato triplo (fosfato solúvel) e Fosfato de Arad (fosfato natural reativo), as quais foram aplicadas ao solo e incorporadas. As fontes de fosfatos utilizadas apresentavam 42% de P₂O₅ e 33 % P₂O₅, respectivamente, as quais foram previamente moídas. Para a aplicação das fontes de fosfatos considerou-se o volume da camada arável em um hectare equivalente a 2.000.000 quilogramas, com 20 cm de profundidade. Para as duas fontes de

fósforo foi aplicada a quantidade equivalente à dose de 100 kg ha^{-1} de P_2O_5 . Assim os tratamentos foram constituídos de duas faixas de pH (4,4 e 6,5) e três tipos de adubação fosfatada (testemunha sem P, SFT e Fosfato de Arad), os quais foram conduzidos em casa de vegetação em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições.

Para o cultivo, as amostras foram acondicionadas em vasos com capacidade de 1000 gramas com sacos plasticos para evitar a perda de solo e água por lixiviação. A implantação ocorreu em 10 de fevereiro de 2009, semeando-se 5 sementes por vaso de milho (*Pennisetum americanum*) pré – germinada em papel filtro. Aos 8 dias após a implantação, fez-se um desbaste deixando duas plantas uniformes de milho por vaso e efetuou-se a adubação com 20 e 25 mg Kg^{-1} de N e K, utilizando como fonte uréia e cloreto de potássio, respectivamente. A umidade do solo foi mantida próxima a 80% da capacidade de campo por meio de regas diárias com água destilada para repor a água perdida por evapotranspiração, fazendo-se o monitoramento por meio de pesagens dos vasos.

As plantas foram cultivadas até o estágio vegetativo, com 43 dias após a implantação, quando fez-se a coleta da parte aérea, com corte realizado rente a superfície do solo. O material vegetal foi colocado em sacos de papel e seco em estufa com aeração forçada a 60°C por 48h, para determinação da produção de matéria seca. As raízes foram separadas do solo e lavadas com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e água destilada para a retirada do solo aderido, e secas em estufa com aeração forçada a 60°C por 48h. As amostras da parte aérea e de raízes foram moídas, submetidas à digestão sulfúrica e determinados os teores do fósforo no tecido vegetal conforme (TEDESCO et al., 1995). As amostras de solo foram retiradas da casa de vegetação e colocadas para secar em estufa com aeração forçada a 65°C por 48h, moídas e tamizadas e peneira com malha de 2 mm, para determinação dos teores do P disponível.

As amostras foram submetidas à extração do fósforo disponível pelos métodos de Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e a RTA em esferas (descritos respectivamente por MEHLICH, 1953; MEHLICH, 1984; TEDESCO et al. 1995; RAIJ et al., 1983). A saturação e recuperação da RTA em lâminas foi adaptado de (MIOLA, 1995). Para a extração do P pela resina em lâminas foram utilizadas as membranas catiônicas (CRG1CZR42) e aniônicas (AR 103 QDP 434) da Ionics Inc. (E.U.A). Na extração do P pela resina em esferas foram utilizadas esferas aniônicas (Amberlite IRA 410). Para a extração de P pela resina em esferas não foi utilizada a mistura com a resina catiônica.

Para a extração por Mehlich 1 e Mehlich 3, pesou-se 3 g da amostra em tubo de centrifuga de 50 mL com tampa rosca e adicionou-se 30 mL da solução extratora, com

agitação de cinco minutos em agitador orbital a 120 rpm, deixando em repouso por 16 horas e retirando uma alíquota do sobrenadante para determinação do fósforo disponível.

A extração por RTA em lâminas procedeu-se da seguinte maneira: pesou-se 1,0 g da amostra em tubo de centrifuga de 15 mL com tampa rosca, adicionou-se 10 mL de água destilada e colocou uma lâmina de resina de 1 x 3 cm saturada com NaHCO_3 , em seguida foi colocado em agitação por 16 horas em agitador tipo Wagner a 33 rpm, e após esse período de agitação transferiu-se a lâmina para um tubo de centrifuga de 15 mL com tampa rosca contendo 10 mL de HCl $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Posteriormente, deixou-se por 90 minutos os tubos abertos para liberação do CO_2 com agitação por 30 minutos em agitador orbital a 130 rpm e retirou-se uma alíquota do sobrenadante para determinação do fósforo disponível.

Para a extração pelo método da RTA em esferas, pesou-se 2,5 g da amostra em tubo de centrifuga de 50 mL com tampa rosca, adicionou-se 25 mL de água destilada, e colocou uma bolinha de vidro com diâmetro de 20 mm e agitou-se por 15 minutos em agitador circular horizontal a 170 rpm para a desagregação do solo. Após retirou-se a bolinha de vidro e adicionou-se $2,5 \text{ cm}^3$ de resina em esferas maiores de 0,5 mm de diâmetro com cachimbo provido de fundo de malha de poliéster. Em seguida foi colocada em agitação por 16 horas em agitador tipo Wagner a 33 rpm, e após separou-se a resina com peneira com malha de poliéster de 0,4 mm para um tubo de centrifuga de 50 mL com tampa rosca, contendo 40 mL de NH_4Cl $0,8 \text{ mol l}^{-1}$ + HCl $0,2 \text{ mol l}^{-1}$. Posteriormente, deixou-se por 30 minutos os tubos abertos para liberação do CO_2 e agitou-se por 60 minutos em agitador orbital a 130 rpm, e retirou-se uma alíquota do sobrenadante para determinação do fósforo disponível.

O fósforo dos extratos foi determinado segundo a metodologia de (MURPHY & RILEY 1962).

A análise estatística foi adotada um modelo linear de análise da variância considerando os dados obtidos a partir de um delineamento em parcelas subdivididas. As parcelas constituíram-se nos diferentes valores de pH e as sub-parcelas nas diferentes fontes de fósforo empregadas. As estimativas dos parâmetros do modelo foram baseadas na teoria geral de modelos lineares Littel et al. (1991, 2006) e testadas através dos testes F e t. As comparações entre os valores médios das variáveis analisadas para os diferentes valores de pH em cada fonte de fósforo e para as fontes em cada valor de pH utilizado foram efetuadas com o uso do teste de Bonferroni (STEEL et al., 1997). As análises foram conduzidas usando-se os procedimentos GLM e MIXED do software SAS[®] (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 2003). Para todos os testes efetuados foi considerado o nível mínimo de significância de 5%.

2.1.5 Resultados e discussão

A maior produção de matéria seca (MS) da parte aérea foi obtido com aplicação de SFT com 3,29 e 3,76 g vaso⁻¹, para o pH 4,4 e pH 6,5, respectivamente, sendo estatisticamente superior aos demais tratamentos (Tabela 10). A aplicação de FN não diferiu significativamente do tratamento testemunha, porém com o aumento do pH 6,5 a produção de MS diminuiu 47,53 % (de 2,02 a 1,06 g vaso⁻¹) em relação à produção de MS a pH 4,4.

A produção de MS de raízes não diferiu em pH 4,4 entre FN e SFT. Contudo em pH 6,5 a aplicação de SFT favoreceu a maior produção com 1,91 g vaso⁻¹, diferindo significativamente dos demais tratamentos (Tabela 10). Com aplicação de FN a produção de MS de raízes mostrou o mesmo comportamento do componente da parte aérea, onde no pH 6,5 a produção de MS diminuiu 63,03 % em relação a produção de MS em pH 4,4 (de 1,65 à 0,61 g vaso⁻¹).

A produção de MS total distinguiu em ordem decrescente nos seguintes tratamentos: SFT > FN > testemunha. Verificamos deste modo que a aplicação de SFT nos pHs avaliados não alterou a produção de MS. Contudo a aplicação de FN houve uma diminuição de 54,5 % da produção de MS com o aumento de pH, na qual a MS total foram de 3,67 e 1,67 g vaso⁻¹, para pH 4,4 e pH 6,5, respectivamente. Esses dados observados expõem que a utilização de fontes naturais podem ter respostas satisfatórias em solos com pH ácidos, sendo que sua eficiência na produção de matéria seca pode ser comprometida em solos que receberam calagem. Dados obtidos por Gatiboni et al. (2003) trabalhando em um Argissolo plúntico também mostram que em tratamento sem calagem a produção de MS de pastagem natural em resposta a aplicação de FN não diferiu da aplicação de SFT, porém, nos tratamentos com aplicação de calcário o SFT produziu a maior MS diferindo do FN. Yost et al. (1982) utilizando um solo também verificaram que o efeito das fontes naturais sobre o rendimento de forragem em solos sem correção da acidez apresentaram rendimentos similares aos fosfatos solúveis, no qual a correção com calagem pode reduzir a disponibilidade de P desses materiais em curto tempo. Cantarutti et al. (1981) verificaram que em solos sem a aplicação de material corretivo favoreceu a intensa solubilização de FN. Robinson & Syers (1990) avaliando três fatores (pH, dreno de P, dreno de Ca) constataram que a influencia individual do pH exerce pouco efeito sobre a dissolução de FN, sendo de 1,5 % a 6 % para pH 6,1 a pH 4,5, respectivamente. O maior efeito de dissolução de FN é a conjugação do dreno de Ca e P com o pH podendo atingir 95 % de dissolução do FN.

Tabela 10 - Produção de Matéria Seca da parte aérea e raízes de plantas de milho, com a aplicação de fosfato natural e fosfato solúvel, em dois pHs, em casa de vegetação.

Componentes da planta	Fontes de P	Matéria seca			
		pH 4,4		pH 6,5	
		g vaso ⁻¹			
Parte aérea	Testemunha	0,92	bA	1,05	bA
	Fosfato de arad	2,02	bA	1,06	bA
	Superfosfato triplo	3,29	aA	3,76	aA
Raízes	Testemunha	0,81	bA	0,67	bA
	Fosfato de arad	1,65	aA	0,61	bB
	Superfosfato triplo	1,80	aA	1,91	aA
Total	Testemunha	1,73	cA	1,72	bA
	Fosfato de arad	3,67	bA	1,67	bB
	Superfosfato triplo	5,09	aA	5,67	aA

Matéria seca parte aérea, CV pH = 39,33 %; CV fonte = 30,54%; Matéria seca Raízes, CV pH = 42,78 %; CV fonte = 33,93 % Médias seguidas de letras iguais, minúsculas na coluna entre as fontes, e maiúsculas na linha entre os pH, não diferem entre si pelo teste de Bonferroni: (P < 0,05).

De acordo com os resultados do percentual de P acumulado pelos componentes da parte aérea e raízes, não houve diferença significativa entre os tratamentos. Os valores médios de percentual de P ficaram entre 0,07 e 0,11 % de P, que está dentro de valores normais para as culturas (Tabela 11).

Tabela 11 - Percentual de P acumulado pelos componentes da parte aérea e raízes de plantas de milho, em relação à aplicação de fosfato natural e fosfato solúvel, em dois pHs, em casa de vegetação.

Componentes da planta	Fontes de P	Percentual de fósforo acumulado			
		pH 4,4		pH 6,5	
		%			
Parte aérea	Testemunha	0,11	aA	0,07	aA
	Fosfato de arad	0,09	aA	0,09	aA
	Superfosfato triplo	0,11	aA	0,09	aA
Raízes	Testemunha	0,08	aA	0,09	aA
	Fosfato de arad	0,07	aA	0,08	aA
	Superfosfato triplo	0,07	aA	0,10	aB

Parte aérea, CV pH = 28,12 % CV fonte = 22,81 %; Raízes, CV pH = 26,56 % CV fonte = 16,47 %; Médias seguidas de letras iguais, minúsculas na coluna entre as fontes, maiúsculas na linha entre os pH, não diferem entre si pelo teste de Bonferroni: (P < 0,05).

Embora o percentual de P acumulado nas plantas não diferiu significativamente entre os tratamentos, a interação do percentual de P com a MS forneceram o P acumulado, os quais refletiram efeito significativo sobre os tratamentos (Tabela 11).

O P acumulado na parte aérea variou de 0,73 a 3,73 mg vaso⁻¹ e nas raízes de 0,63 a 1,99 mg vaso⁻¹ (Tabela 12). O P acumulado na parte aérea e raízes (Tabela 12) refletiram na produção de MS (Tabela 10), onde os efeitos dos tratamentos foram similares entre a produção de MS e o P acumulado, evidenciando a resposta da planta a aplicação de P. Esse P acumulado nos componentes da planta variou em função do tratamento aplicado e a quantidade de P acumulado foi maior com a aplicação de fosfato solúvel.

No acúmulo de P na parte aérea a aplicação de SFT teve o maior valor com 3,73 e 3,08 mg vaso⁻¹ nos pHs 4,4 e pH 6,5, respectivamente. Com a aplicação de FN houve diferença significativa entre os pHs no P acumulado de 1,71 para 0,91 mg vaso⁻¹ do pH 4,4 para o pH 6,5, diminuição essa de 46,78 %. Essa diminuição do P acumulado na parte aérea equiparou-se com a diminuição da MS da parte aérea que foi de 47,53 % quando do aumento de pH 4,4 para pH 6,5.

O P acumulado nas raízes não diferiu em pH 4,4 entre as fontes avaliadas, porém em pH 6,5 a aplicação de SFT favoreceu a maior produção de MS com 1,99 g vaso⁻¹, diferindo significativamente dos demais tratamentos (Tabela 12). Com a variação no pH diferiram significativamente as fontes FN e SFT, destacando que para o FN houve uma diminuição de 60,00 % no P acumulado com o aumento do pH. Esse valor condiz com a diminuição da MS de raízes que foi 63,03 % com o aumento do pH.

O P acumulado total (parte aérea + raízes) diferiu significativamente entre as fontes em pH 4,4, destacando a aplicação de SFT com 5,06 mg vaso⁻¹. A variação no pH não interferiu no acúmulo de P com a aplicação de SFT, todavia, com a aplicação de FN houve diminuição de 52,23 % do P acumulado, com valores de 2,91 e 1,39 mg vaso⁻¹ para os pH 4,4 e pH 6,5, respectivamente.

Tabela 12 - Fósforo acumulado nos componentes da parte aérea e raízes de plantas de milho, com a variação do pH e a aplicação de fosfato natural e fosfato solúvel, em casa de vegetação.

Componentes da planta	Fontes de P	Fósforo acumulado			
		pH 4,4		pH 6,5	
		----- mg vaso ⁻¹ -----			
Parte aérea	Testemunha	0,97	b	0,73	b
	Fosfato de arad	1,71	bA	0,91	bB
	Superfosfato triplo	3,73	a	3,08	a
Raízes	Testemunha	0,64	a	0,63	b
	Fosfato de arad	1,20	aA	0,48	bB
	Superfosfato triplo	1,33	aA	1,99	aB
Total	Testemunha	1,61	c	1,36	b
	Fosfato de arad	2,91	bA	1,39	bB
	Superfosfato triplo	5,06	a	5,07	a

Fósforo acumulado parte aérea, CV pH = 21,21 %; CV fonte = 30,12 %; fósforo acumulado raízes, CV pH = 37,2%; CV fonte = 34,2%; Médias seguidas de letras iguais, minúsculas na coluna entre as fontes, e maiúsculas na linha entre os pH, não diferem entre si pelo teste de Bonferroni: (P < 0,05).

Os dados apresentados na Figura 8 permitem comparar o efeito da aplicação de fosfato natural e fosfato solúvel em dois pHs em relação ao teor de fósforo (P) extraído pelos métodos Mehlich 1 (M1), Mehlich 3 (M3), RTA em lâminas (RL) e RTA em esferas (RE). Verificou-se que no tratamento com a aplicação de fosfato natural (FN), nos pHs avaliados, a quantificação de P pelo o método de Mehlich 1 diferiu significativamente dos demais métodos, onde houve a extração de teores mais elevados de P com a aplicação de fonte natural (Figura 8). Em pH 4,4 com a aplicação de fosfato natural a extração por Mehlich 1 foi de 2,6; 4,1 e 3,7 vezes maior que os métodos M3, RL e RE, respectivamente. Essas diferenças em pH 6,5 foram ainda maiores, sendo a extração por Mehlich 1 de 4,2; 4,7 e 7,2 vezes maior que os métodos M3, RL e RE, respectivamente. Esses resultados demonstram a sensibilidade aos fosfatos de cálcio do método Mehlich 1, extraíndo mais P em solos com a aplicação de fosfato natural, o que leva à superestimação do teor de P disponível do solo. Através da Tabela 13 constatam-se os baixos índices de correlação apresentado entre os teores de P no solo extraído pelo método Mehlich 1 e o P acumulado pela planta ($r = 0,194^{ns}$) e também com a produção de matéria seca ($r = 0,18^{ns}$), apontando que este extrator de fósforo é inadequado, principalmente quando se utiliza o fosfato natural, pois eleva os teores extraídos de P. Esta limitação do extrator de Mehlich 1 foram relatadas por Raij et al. (1987) e observada por vários autores. Sfredo et al. (1979) verificaram que num período curto de tempo após a

aplicação do fosfato natural de origem sedimentar o método Mehlich 1 extraiu P em excesso da rocha fosfatada adicionada ao solo. Também Rossi et al. (1999) mostraram maiores valores de P extraído pelo método Mehlich 1 para os fosfatos naturais, comparativamente aos métodos Mehlich 3 e resina. Segundo Holanda et al. (1995) e Moreira & Malavolta (2001), quando são utilizados extratores ácidos em solos adubados com fosfatos naturais, os valores encontrados são maiores que o disponível.

Os valores obtidos da aplicação de fosfato natural pela extração do método Mehlich 3 não diferiram significativamente dos métodos da RL e RE (Figura 8). As modificações introduzidas no método Mehlich 3, com a presença do íon fluoreto complexando os cátions ligados ao P nas formas P-Al e P-Fe e a acidez da solução, mostram a efetividade da quantificação do P disponível do solo, evidenciando a adequabilidade do Mehlich 3 com a aplicação de fosfato natural. Essas evidências são apresentadas na Tabela 13 pela obtenção da melhor correlação entre os teores de P no solo extraído pelo método Mehlich 3 e a produção de matéria seca das plantas de milho ($r = 0,914^{**}$) e para o P acumulado na parte aérea e raízes ($r = 0,806^{**}$). Dados observados por Corrêa et al. (2008) mostraram que o método Mehlich 3 é mais adequado para determinar P no solo com aplicação de fosfato natural. As correlações dos métodos da RL e RE, apresentados na Tabela 13, também mostraram correlação significativa entre os teores de P no solo extraídos pelas RTA e a produção de matéria seca das plantas de milho ($r = 0,857^{**}$) e ($r = 0,782^{**}$) e para o P acumulado na parte aérea e raízes ($r = 0,780^{**}$) e ($r = 0,694^{**}$), respectivamente.

Constatou-se também que com a aplicação de Superfosfato Triplo (SFT) o método Mehlich 1 extraiu mais fósforo disponível que os demais extratores, mostrando diferença significativa apenas no pH 4,4 (Figura 8).

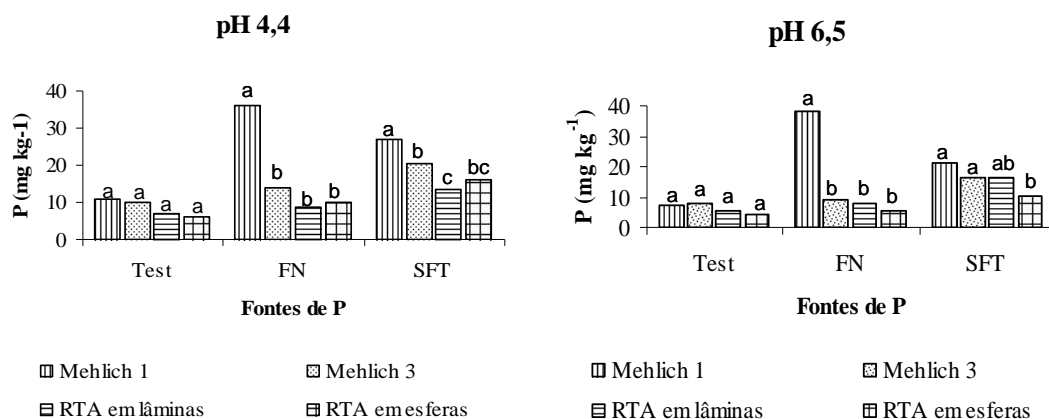


Figura 8 - Teores de fósforo extraído pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e RTA em esferas com a aplicação de fosfato natural e fosfato solúvel em dois pHs, em casa de vegetação (Médias seguidas de letras iguais, minúsculas entre os métodos de extração, não diferem entre si pelo teste de Bonferroni: ($P < 0,05$), $CV = 14,53\%$).

Tabela 13 - Coeficientes de correlação simples de Pearson entre o fósforo acumulado pelas plantas, os teores extraído no solo estimados métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e RTA em lâminas e RTA em esferas e a produtividade, realizado em casa de vegetação.

	Mehlich 3	RTA em lâminas	RTA em esferas	Matéria seca	P acumulado
Mehlich 1	0,304 ^{ns}	0,290 ^{ns}	0,292 ^{ns}	0,180 ^{ns}	0,194 ^{ns}
Mehlich 3		0,789 ^{**}	0,942 ^{**}	0,914 ^{**}	0,806 ^{**}
RTA em lâminas			0,660 ^{**}	0,857 ^{**}	0,780 ^{**}
RTA em esferas				0,782 ^{**}	0,694 ^{**}
Matéria seca					0,908 ^{**}

** = $P < 0,01$; ^{ns} = $P > 0,05$. N=24.

A variação entre os pHs, é observado na Tabela 14, na qual a aplicação de SFT diferiu significativamente para o método Mehlich 1 de 26,93 para 20,92 mg P kg⁻¹ solo de pH 4,4 para pH 6,5, respectivamente. Da mesma maneira a RE também diferiu com a aplicação de SFT com 16,23 para 10,60 mg P kg⁻¹ solo de pH 4,4 para pH 6,5, respectivamente. Com a aplicação de fosfato natural apenas o método Mehlich 3 apresentou diferença significativa com 14,09 para 9,07 mg P kg⁻¹ solo de pH 4,4 para pH 6,5, respectivamente.

Confirmando as observações entre as fontes de P aplicadas no solo, o comportamento foi semelhante nos pHs avaliados, e a extração pelo método Mehlich 1 foi maior quando se utilizou o fosfato natural, com 36,30 e 38,16 mg P kg⁻¹ solo para o pH 4,4 e pH 6,5, respectivamente, diferindo significativamente dos demais tratamentos (Tabela 14). Para os métodos M3, RL e RE a diferença significativa entre as fontes aplicadas foram com a

aplicação de SFT. Os maiores teores disponíveis com a aplicação de SFT é devido a sua eficiência agronômica, pois quando adicionados ao solo aumentam rapidamente a concentração de P lábil. Já o maior valor com a aplicação de fosfato natural para o método Mehlich 1 é devido a sua preferência em solubilizar formas de P-Ca, superestimando o P disponível, contudo, para o método Mehlich 1 a aplicação de SFT acarretou em valores de 26,93 e 20,92 mg P kg⁻¹ solo para o pH 4,4 e pH 6,5, respectivamente, representando o maior valor extraído entre os métodos avaliados.

Tabela 14 - Teores de fósforo extraído no solo pelos métodos Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e RTA em esferas, após a aplicação de fonte natural e fonte solúvel de P em função da variação do pH.

Métodos de extração	Fontes de P	Teor de fósforo extraído			
		pH 4,4		pH 6,5	
		----- mg kg ⁻¹ solo -----			
Mehlich 1	Testemunha	10,66	aC	7,52	aC
	Fosfato de arad	36,30	aA	38,16	aA
	Superfosfato triplo	26,93	aB	20,92	bB
Mehlich 3	Testemunha	9,84	aB	7,66	aB
	Fosfato de arad	14,09	aB	9,07	bB
	Superfosfato triplo	20,40	aA	16,63	aA
RTA em lâminas	Testemunha	6,77	aB	5,22	aB
	Fosfato de arad	8,88	aAB	8,09	aB
	Superfosfato triplo	13,60	aA	16,26	aA
RTA em esferas	Testemunha	6,19	aB	4,38	aB
	Fosfato de arad	9,79	aB	5,32	aB
	Superfosfato triplo	16,23	aA	10,60	bA

CV fontes = 13,13%; CV pH = 11,58%; Médias seguidas de letras iguais, minúsculas na linha entre os pH, e maiúsculas na coluna entre as fontes de P, não diferem entre si pelo teste de Bonferroni: (P < 0,05).

Pela análise dos dados obtidos, verifica-se o comportamento dos métodos de extração frente às aplicações fosfatadas, no qual o método Mehlich 1 mostrou uma superestimação de P quando se aplicou FN em relação aos demais métodos avaliados. Mostrando dessa forma que o uso de Mehlich 1 na determinação de P com a aplicação de FN não há correlação com as variáveis de produção de MS e a quantidade de P acumulado na planta. Ao contrário, o método Mehlich 3 apresentou a melhor correlação com as variáveis citadas anteriormente. Com aplicação de calagem constatou-se que o fosfato solúvel apresentou interação positiva, onde as produções de MS e P acumulado aumentaram com a elevação do pH, ao contrário do

fosfato natural, que mostrou interação negativa para as variáveis produção de MS e P acumulado.

2.1.6 Conclusões

O Mehlich 3, Resina Trocadora de Ânions em Lâmina e Esferas são métodos eficientes na determinação de P no solo quando da aplicação de Fosfato natural de Arad.

O Mehlich 1 é um método inadequado na determinação de P quando da aplicação de Fosfato natural de Arad.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ainda que, segundo o modelo de Freundlich, as constantes sejam empíricas e sem significado prático, a correlação significativa da constante “a” de Freundlich com a capacidade máxima de adsorção de fósforo e com o teor de argila, pressupõe a existência de afinidade entre esses parâmetros. Desta forma, sugere-se que estudos com solo de distintos teores de argila possam constituir informações sobre a constante “a” de Freundlich, podendo ser utilizado como parâmetro relacionado à capacidade de adsorção de fósforo no solo, a exemplo como se utiliza o modelo de Langmuir por este fornecer a capacidade máxima de adsorção de fósforo. Por não conter restrições matemáticas, o modelo de Freundlich tem um melhor ajuste da equação aos dados observados do que o Langmuir, entretanto o último é o mais utilizado, principalmente porque possibilita a obtenção da capacidade máxima de adsorção de fósforo.

A sensibilidade ao poder tampão de fósforo no solo ocorreu em todos os métodos avaliados. Diante dessa observação, atesta-se que há a necessidade da inclusão do teor de argila na interpretação dos teores de fósforo extraído, possibilitando aumentar a capacidade preditiva dos métodos de Mehlich 1, Mehlich 3, RTA em lâminas e RTA em esferas. De maneira geral, os métodos Mehlich 1 e RTA em esferas tiveram comportamento semelhante na capacidade de extração de P no solo, e extraíram mais P que os métodos de Mehlich 3 e RTA em lâminas. Provavelmente, Mehlich 1 extraiu mais por ser um método mais agressivo e a RTA em esferas devido a sua alta Área Superficial Específica.

A aplicação de fosfato natural provocou superestimação dos teores de P disponível determinados pelo Mehlich 1, acarretando em baixas correlações com a produção de matéria seca e P absorvido pelas plantas, mostrando que seu uso é inadequado quando da utilização de fonte natural de P. Porém, os métodos de Mehlich 3, RTA em lâminas e RTA em esferas mostraram altas correlações com a produção de matéria seca e P absorvido pelas plantas, mesmo quando da aplicação de fosfatos naturais. O Mehlich 3 apresentou a melhor correlação, mostrando ser um método eficaz e promissor, no qual deverá ser avaliado para que no futuro possa ser adotado como método alternativo aos laboratórios de análise do solo, pois

se trata de um método de fácil execução e de extração multielementar, o que pode trazer agilidade de análise e redução de custos no âmbito da ROLAS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMER, F.; BOULDIN, D. R.; BLACK, C. A. et al. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and P32 equilibration. **Plant and Soil**, The Hague, v. 6, p. 391-408, 1955.

ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 27, n. 6, p. 985-1002, 2003.

BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M.; RIBEIRO, A. C.; NOVAIS, R. F. Sensibilidade de extratores químicos à capacidade tampão de fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 7, p. 243-249, 1983.

BAHIA FILHO, A. F. C.; et al. Formas de fósforo inorgânico e fósforo “disponível” em um latossolo vermelho-escuro, fertilizado com diferentes fosfatos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 6, p. 99-104, 1982.

BALDOVINOS, F.; THOMAS, G. W.; The effect of soil Clay content on phosphorus uptake. **Soil Sci. Soc. Amer.Proc.**, v. 31, 1967.

BARROW, N. J. The slow reactions between soil and anions. 1 Effects of time, temperature, and water content of a soil on the decrease in effectiveness of phosphaste for plant growth. **Soil Sci**. 118: 380-386, 1974.

BISSANI, C.A.; TEDESCO, M. J.; CAMARGO, F. A. O.; MIOLA, G. L.; GIANELLO, C. Anion-exchange resins and iron oxide-impregnated filter paper as plant available phosphorus indicators in soils. **Communications Soil Science and Plant Analysis**, v.33, p.1119-1129, 2002.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Interpretação de resultados analíticos de fósforo pelos extratores mehlich 1 e mehlich 3 em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2751-2756, 2008.

BRAIDA, J. A.; CAMARGO, F. A. O.; ROSSO, I. J.; GIANELLO, C.; MEURER, E. J. Comparação de métodos de determinação da disponibilidade de fósforo do solo para as plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 20, p. 345-347, 1996.

CAJUSTE, L. J.; KUSSOW, W. R. Use and limitations of the North Carolina method to predict available phosphorus in some oxisols. **Tropical Agriculture**, Trinidad, v. 51, p. 246-252, 1974.

CANTARUTTI, R. B.; BRAGA, J. M.; NOVAIS, R. F.; THIEBAUT, J. T. L. Época de aplicação de fosfato natural em relação à calagem num solo com elevado teor de alumínio trocável. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 5, n. 2, p. 129-133, 1981.

CEKINSKI, E. Fertilizantes Fosfatados. In: CEKINSKI, E. (coord.). **Tecnologia de Produção de Fertilizantes**. IPT, São Paulo, cap. 3, p. 35-130 (Publicações IPT, 1816). 1990.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – CQFS – RS / SC **Manual de Adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 10^o ed. Porto Alegre: SBCS/NRS, 400 p., 2004.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – CQFS – RS / SC **Recomendação de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 3^o ed. Passo Fundo, SBCS/NRS/EMBRAPA/CNPT. 224 p., 1994.

CORRÊA, R. M., NASCIMENTO, C. W. A., FREIRE, F. J., SOUZA, S. K. S., SILVA, G. B. Disponibilidade e níveis críticos de fósforo em milho e solos fertilizados com fontes fosfatadas. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 3, n. 3, p. 218-224, jul.-set., 2008.

EMBRAPA – CNPS. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: EMBRAPA. Rio de Janeiro. 412 p., 1999.

EMBRAPA – CNPS. **Manual de métodos de análise de solo**. Brasília: EMBRAPA. Rio de Janeiro. 212 p., 1997.

FIXEN, P. E.; GROVE, J. H. Testing soils for phosphorus. In: WESTERMAN, R. L. (Ed) **Soil Testing and Plant Analysis**, 3 ed. Madison. p. 141-180, 1990.

GATIBONI, L. C., KAMINSKI, J., RHEINHEIMER, D. S., BRUNETTO, G. Superphosphate and rock phosphates as phosphorus sources for grass-clover pasture on a limed acid soil in southern brazil. **Communications in soil science and plant analysis**. v. 34, Nos. 17 & 18, p. 2503-2514, 2003.

HOLANDA, J. S.; BRASIL, E. C.; SALVIANO, A. A. C.; CARVALHO, M. C. S.; RODRIGUES, M. R. L.; MALAVOLTA, E. Eficiência de extratores de fósforo para um solo adubado com fosfatos e cultivado com arroz. **Scientia Agricola**, v.52, n.3, p.561-568, 1995.

- HOROWITZ, N. & MEURER, E. J. **Eficiência agronômica dos fosfatos naturais**. In: YAMADA, T. & ABDALLA, S. R. S., eds. Fósforo na agricultura brasileira. Piracicaba, Potafos, p.665-682, 2004.
- KAMINSKI, J. PERUZZO, G. **Eficácia de fosfatos naturais reativos em sistemas de cultivo**. SBCS/NRS, Santa Maria - RS, Boletim Técnico n.3 p. 31, 1997.
- KORNDÖRFER G. H.; CABEZAS, W. A. L.; HOROWITZ, N., Eficiência agronômica de fosfatos naturais reativos na cultura do milho. **Scientia Agricola**. v. 56 n. 2,1999.
- KROTH, P. L. **Disponibilidade de fósforo no solo para plantas e fatores que afetam a extração por resina de troca em membrana**. 1998. 168 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 1998.
- LITTEL, R. C.; MILLIKEN, G. A.; STROUP, W. W.; WOLFINGER, R. D.; SCHABENBERGER, O. **SAS[®] for Mixed Models 2**. ed. SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. 834 p., 2006.
- LITTEL, R. C.; FREUND, R. J.; SPECTOR, P. C. **SAS System for Linear Models 3**. ed. SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. 329 p., 1991.
- MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v 15, p. 1409-1416, 1984.
- MEHLICH, A. New extractant for soil test evaluation of phosphorus, potassium, magnesium, calcium, sodium, manganese and zinc. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v 9, p. 477-492, 1978.
- MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina Soil Testing Laboratoris. **Raleigh: University of North Carolina**, 1953. Mimeografado.
- MIOLA, G. R. **Extração de P, K, Ca, e Mg do solo por diferentes métodos e avaliação da disponibilidade de P às plantas**. Porto Alegre. UFRGS, 1995, 127 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- MOREIRA, A.; MALAVOLTA, E. Fontes, doses e extratores de fósforo em alfafa e centrosema. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 12, p. 1519-1527, 2001.
- MURPHY, J. RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, Oxford, v 27, p. 31-36, 1962.
- NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 399 p., 1999.

PARFITT, R. L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, San Diego, v 30, p. 01-46, 1978.

RAIJ, B. VAN, QUAGGIO, J. A., CANTARELLA, H., FERREIRA, M. E., LOPES, A. S., BATAGLIA, O. C. **Análise química de solos para fins de fertilidade**. Campinas, Fundação Cargil, 170 p. 1987.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A.; SILVA, N. M. Extraction of phosphorus, potassium, calcium and magnesium from soils by an ion-exchange resin procedure. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.17, n.5, p.547-566, 1986.

RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas, Instituto Agrônômico, 31 p. (boletim técnico, 81), 1983.

REIS, C.; FABRIS, D.; NOVAIS, R. F.; BAHIA FILHO, A. F. C.; SANTANA, D. P.; CURI, N. & COEY, J. M. D. **Cinética de sorção de fósforo em alguns solos de Minas Gerais**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 19: p. 337-344, 1995.

RHEINHEIMER, D. S.; GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, João . Fatores que afetam a disponibilidade de fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, v. 38, p. 576-586, 2008.

RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I.; CONTE, E.; KAMINSKI, J.; GATIBONI, L. C.; Dessorção de fósforo avaliada por extrações sucessivas em amostras de solo provenientes dos sistemas Plantio Direto e Convencional. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, n. 6, p. 1053-1059, 2003.

ROBINSON, J. S. & SYERS, J. K. A critical evolution of the factors influencing the dissolution of gafsa phosphase rock. **Journal of Soil Science**, 41: 597-605, 1990.

ROLIM, M. V.; NOVAIS, R. F.; NUNES, F. N.; ALVAREZ, V. H. V. Efeito da moagem do solo no teor de fósforo disponível por mehlich-1, resina em esferas e em lâmina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32: p. 1181-1190, 2008

ROSCOE, E. J.; QUADER, M. A.; TROUG, E. Rock phosphate availability as influenced by soil pH. **Soil Science Society Proceedings**. v. 19:484-87, 1955.

ROSSI, CARLA et al. Efeito residual de fertilizantes fosfatados para o arroz: avaliação do fósforo na planta e no solo por diferentes extratores. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 56, n. 1, 1999.

SAS Institute Inc[®] 2003 **SAS Ver. 9.1 . 3** SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. Lic. UDESC.

SFREDO, G. J.; BORKERT, C. M.; CORDEIRO, D. S.; PALHANO, J. B.; DITTRICH, R. C.; Comparação de cinco extratores de fósforo do solo, considerando-se o tempo de incorporação de três adubos fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 3, p. 111-115, 1979.

SILVA, F. C.; RAIJ, B. V. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, n. 2, p. 267-288, 1999.

SKOGLEY, O.; DOBERMANN, A. Synthetic Ion-exchange Resins: Soil and environmental studies. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, p. 13-24, 1996.

STEEL, R.G.D.; TORRIE, J.H.; DICKEY, D.A. **Principles and procedures of statistics – a biometrical approach**. 3. Ed. McGraw-Hill : New York, USA. 666 p., 1997.

TANAKA, R. T., BAHIA, V. G., COELHO, A. M., FREIRE, J. C., Seleção de extratores de fósforo do solo em função das respostas das plantas de milho (*zea mays L.*) e da adubação com fosfato patos-de-minas em condições de casa de vegetação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v. 5: p. 38-42, 1981.

TEDESCO, M. J; GIANELLO, C; BISSANI, C. A; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174 p.

YOST, R. S.; NADERMAN, G. C.; KAMPRATH, E. J.; LOBATO, E. Availability of rock phosphate as measured by an acid tolerant pasture grass and extractable phosphorus. **Agronomy Journal**, Madison, v. 74, n. 3, p. 462-468, 1982.

APÊNDICE

APÊNDICE A - Ajuste de equações de superfície de resposta dos teores de argila e doses de fósforo, em cada combinação método vs tempo.

Mehlich 1		
Tempo de incubação	Equação	R2
1 dia	$Y = 20.05 - 36.62*\ln(X1) + 0.915*(X2) + 7.835*\ln(X1)*\ln(X1) + 0.00011272*(X2*X2) - 0.212*\ln(X1)*(X2)$	0.98
30 dias	$Y = 6.65 - 27.35*\ln(X1) + 0.97*(X2) + 6.106*\ln(X1)*\ln(X1) + - 0.214*\ln(X1)*(X2)$	0.97
90 dias	$Y = 17.09 - 24.75*\ln(X1) + 0.78*(X2) + 5.174*\ln(X1)*\ln(X1) + 0.0001449*(X2*X2) - 0.1919*\ln(X1)*(X2)$	0.98
180 dias	$Y = 5.54 - 24.00*\ln(X1) + 0.729*(X2) + 5.89*\ln(X1)*\ln(X1) + 0.00014859*(X2*X2) - 0.1859*\ln(X1)*(X2)$	0.99
Mehlich 3		
Tempo de incubação	Equação	R2
1 dia	$Y = - 4.314 - 30.06*\ln(X1) + 1.01*(X2) + 7.736*\ln(X1)*\ln(X1) - 0.239*\ln(X1)*(X2)$	0.97
30 dias	$Y = - 13.35 - 28.175*\ln(X1) + 0.989*(X2) + 7.860*\ln(X1)*\ln(X1) - 0.236*\ln(X1)*(X2)$	0.98
90 dias	$Y = - 10.86 - 9.44*\ln(X1) + 0.675*(X2) + 3.546*\ln(X1)*\ln(X1) + 0.000266*(X2*X2) - 0.1955*\ln(X1)*(X2)$	0.97
180 dias	$Y = - 5.23 - 15.20*\ln(X1) + 0.897*(X2) + 3.88*\ln(X1)*\ln(X1) - 0.208*\ln(X1)*(X2)$	0.98
RTA em lâminas		
Tempo de incubação	Equação	R2
1 dia	$Y = 6.502 - 2.89*\ln(X1) + 0.724*(X2) + 0.0001270*(X2*X2) - 0.1724*\ln(X1)*(X2)$	0.98
30 dias	$Y = 10.71 - 12.21*\ln(X1) + 0.642*(X2) + 2.192*\ln(X1)*\ln(X1) + 0.0001425*(X2*X2) - 0.1575*\ln(X1)*(X2)$	0.98
90 dias	$Y = - 0.156 + 0.66*(X2) + 0.0001609*(X2*X2) - 0.16786*\ln(X1)*(X2)$	0.98
180 dias	$Y = 1.186 + 0.56*(X2) + 0.0001776*(X2*X2) - 0.1491*\ln(X1)*(X2)$	0.97
RTA em esferas		
Tempo de incubação	Equação	R2
1 dia	$Y = - 2.55 + 0.721*(X2) + 0.0001966*(X2*X2) - 0.1622*\ln(X1)*(X2)$	0.95
30 dias	$Y = 0.35 + 0.68*(X2) + 0.0002594*(X2*X2) - 0.1694*\ln(X1)*(X2)$	0.95
90 dias	$Y = - 1.756 + 0.76*(X2) + 0.000276*(X2*X2) - 0.1875*\ln(X1)*(X2)$	0.97
180 dias	$Y = 4.027 + 16.00*\ln(X1) + 0.5317*(X2) - 4.44*\ln(X1)*\ln(X1) + 0.0002837*(X2*X2) - 0.1308*\ln(X1)*(X2)$	0.95