

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**FORMAS DE FÓSFORO EM SOLOS TROPICAIS
ADUBADOS COM LODO DE ESGOTO EM EXPERIMENTO
DE LONGA DURAÇÃO**

Denise de Lima Dias Delarica

Engenheira ambiental

2020

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**FORMAS DE FÓSFORO EM SOLOS TROPICAIS
ADUBADOS COM LODO DE ESGOTO EM EXPERIMENTO
DE LONGA DURAÇÃO**

Denise de Lima Dias Delarica

Orientador: Prof. Dr. Wanderley José de Melo

Coorientador: Prof. Dr. Lucas Boscov Braos

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Campus de Jaboticabal, como parte das exigências para obtenção do título de Doutora em Agronomia (Ciência do Solo).

2020

D339f Delarica, Denise de Lima Dias
Formas de fósforo em solos tropicais adubados com lodo de esgoto em experimento de longa duração / Denise de Lima Dias Delarica. -- Jaboticabal, 2020
46 f. : tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal
Orientador: Wanderley José de Melo
Coorientador: Lucas Boscov Braos

1. Adubação orgânica. 2. Biossólido. 3. Extração sequencial do fósforo. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Jaboticabal



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: FORMAS DE FÓSFORO EM SOLOS TROPICAIS ADUBADOS COM LODO DE ESGOTO EM EXPERIMENTO DE LONGA DURAÇÃO

AUTORA: DENISE DE LIMA DIAS DELARICA
ORIENTADOR: WANDERLEY JOSÉ DE MELO
COORIENTADOR: LUCAS BOSCOV BRAOS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em AGRONOMIA (CIÊNCIA DO SOLO), pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. WANDERLEY JOSÉ DE MELO
Departamento de Tecnologia / FCAV/UNESP - Jaboticabal

Profa. Dra. MARA CRISTINA PESSOA DA CRUZ
Departamento de Solos e Adubos / FCAV/UNESP - Jaboticabal
(VIDEOCONFERÊNCIA)

Profa. Dra. MARCELA MIDORI YADA
ITES / Taquaritinga/SP
(VIDEOCONFERÊNCIA)

Prof. Dr. MARCÍLIO VIEIRA MARTINS FILHO
Departamento de Solos e Adubos / FCAV / UNESP - Jaboticabal
(VIDEOCONFERÊNCIA)

Prof. Dr. CELSO ANTONIO JARDIM
FATEC / Jaboticabal/SP
(VIDEOCONFERÊNCIA)

Jaboticabal, 25 de maio de 2020

DADOS CURRICULARES DA AUTORA

DENISE DE LIMA DIAS DELARICA nasceu em Fernandópolis/SP, em 05 de dezembro de 1986. Graduiu-se em engenharia ambiental pela Fundação Educacional de Fernandópolis (FEF) em 2009. Em maio de 2015, concluiu o curso de especialização em engenharia de segurança do trabalho, pelas Faculdades Integradas de Araraquara, FIAR. Em julho de 2016, concluiu o mestrado em Agronomia (Ciência do Solo). Em agosto do mesmo ano, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Ciência do Solo), em nível de doutorado, com orientação do Prof. Dr. Wanderley José de Melo e co-orientação do Prof. Dr. Lucas Boscov Braos.

" As pessoas educam para a competição e esse é o princípio de qualquer guerra. Quando educarmos para cooperarmos e sermos solidários uns com os outros, nesse dia estaremos a educar para a paz."

Maria Montessori

Dedico

A Afonso Luiz, Maria Gorete, Luiz Afonso, Aldo e Pedro, minha base.

Ofereço

Ao meu amor, Leonardo, por todo suporte e cuidado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, por ser meu suporte e ponto de equilíbrio.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP - Jaboticabal) e ao Programa de Pós-graduação em Agronomia (Ciência do Solo).

Ao meu orientador, Professor Dr. Wanderley José de Melo, por nunca me deixar desistir, não poupar esforços para sanar dúvidas e por não desistir da missão de ensinar, sendo um exemplo de profissional dedicado à promoção da agricultura sustentável.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Lucas Boscov Braos, por todos os ensinamentos durante a realização das análises laboratoriais e redação do trabalho. Agradeço por sua amizade, palavras de estímulo, sua disponibilidade, humildade e todo conhecimento compartilhado. Você é um exemplo a ser seguido quanto a humanidade, dedicação e caráter.

À Professora Dr^a Mara Cristina Pessôa da Cruz, por partilhar seu conhecimento com humildade, ser exemplo de paixão e dedicação à instituição e às pessoas. Por ensinar e corrigir nossos erros com amor, instruir a importância da partilha, ser exemplo de amor à docência e a profissão. E finalmente por ceder toda a estrutura do Laboratório de Fertilidade do Solo para realização das análises e desenvolvimento da tese.

Aos membros da banca do exame geral de qualificação, Professora Dr^a Marcela Midori Yada e Professora Dr^a Luciana Maria Saran, pelas preciosas contribuições que muito ajudaram na redação final deste trabalho.

Ao professor Dr. Manoel Evaristo Ferreira, por todos os ensinamentos e palavras de conforto durante os anos que frequentei o Laboratório de Fertilidade do Solo.

Aos amigos Roberta Souto Carlos, Leticia Fernanda Lavezzo, Thaís Chagas Barros de Moraes, Danilo Olandino de Souza, Samira Furtado de Queiroz, Adriano Mandarino, Suelen Alves, Greiscy Ribas, Elienai Ferreira e Gilberto Pelegrini pelos momentos compartilhados, incentivos durante a pós-graduação que se estenderam para a vida particular. Pela amizade, que se tornou família e fez Jaboticabal ter feição de lar, pelo carinho e respeito que compartilhamos ao longo desses anos.

Aos amigos do Laboratório de Biogeoquímica do Solo, Antônio Souza e Riviane Donha pela troca, ajuda e todo aprendizado.

À Fazenda de Ensino, Pesquisa e Extensão (FEPE - FCAV) pela disponibilização da área e condução do experimento.

À Capes pelo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Aos amigos de longa data e aos que fiz durante os anos de pós-graduação. À minha família, meus amados pais, irmãos, sobrinho e cunhadas, por toda força, carinho e compreensão, por sempre estarem ao meu lado com palavras e ações de incentivo e amor. Em especial agradeço ao primo João Carlos pelo apoio em diversos momentos dessa jornada.

Para finalizar, agradeço ao meu marido, Leonardo, por ser meu melhor amigo, por todo amor, lealdade e por sempre acreditar em meu potencial.

Muito obrigada...

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE FIGURAS.....	vi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Hipóteses	3
1.2 Objetivos	3
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Fontes, formas e disponibilidade de fósforo no solo	3
2.2 Fontes alternativas de fósforo	8
2.3 Fósforo no lodo de esgoto e em solos adubados com o adubo orgânico	10
2.4 Análise sequencial do fósforo do solo	12
3 MATERIAL E MÉTODOS	14
3.1 Histórico das áreas experimentais	14
3.2 Coleta, preparo das amostras e caracterização do solo	15
3.3 Caracterização do lodo de esgoto.....	17
3.4 Avaliação das formas de fósforo nas amostras de solo	18
3.4.1 Fracionamento do fósforo inorgânico	18
3.4.2 Fracionamento do fósforo orgânico.....	20
3.5 Análise de resultados	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4.1 Fracionamento do fósforo inorgânico	23
4.1.1 Fósforo inorgânico na fração solúvel.....	23
4.1.2 Fósforo inorgânico ligado ao alumínio e ao ferro	25
4.1.3 Fósforo inorgânico ocluído	26
4.1.4 Fósforo inorgânico ligado ao cálcio	27
4.2 Fracionamento do fósforo orgânico.....	28
4.2.1 Fósforo orgânico extraído com NaHCO ₃	28
4.2.2 Fósforo orgânico extraído com HCl.....	30
4.2.3 Fósforo orgânico extraído com NaOH (ácidos fúlvicos e húmicos)	31
4.2.4 Fósforo orgânico extraído com H ₂ SO ₄	33

4.3 Relações entre formas de fósforo nos Latossolos.....	34
5 CONCLUSÕES	37
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

FORMAS DE FÓSFORO EM SOLOS TROPICAIS ADUBADOS COM LODO DE ESGOTO EM EXPERIMENTO DE LONGA DURAÇÃO

RESUMO - O uso de adubos orgânicos afeta os teores totais e disponíveis de fósforo (P) do solo, suas formas e transformações, e constitui uma maneira de prolongar a sustentabilidade dos sistemas de produção. Os objetivos com este estudo foram: (i) avaliar as formas de P inorgânico e P orgânico em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubados com lodo de esgoto por vinte anos; (ii) comparar a distribuição de P nos Latossolos adubados com fertilizantes fosfatados solúveis e lodo de esgoto (LE). Nos experimentos conduzidos em campo, em esquemas de blocos casualizados, os tratamentos são adubo mineral (controle), mais três doses LE que acumularam 100, 200 e 365 t ha⁻¹ nos vinte anos de aplicação. Na dose acumulada de 365 t ha⁻¹, o teor de P inorgânico nas frações solúvel, ligada ao alumínio e ao ferro aumentou nos dois Latossolos. As frações ocluída e ligada ao cálcio, mesmo tendo seu teor aumentado, não apresentaram diferença significativa em função do tipo de adubação. A aplicação de LE teve efeito pequeno no aumento dos reservatórios de P orgânico nas menores doses (100 e 200 t ha⁻¹), que apresentaram, em muitas frações, comportamento semelhante à fertilização mineral. Os efeitos mais pronunciados foram notados nos reservatórios ligados aos ácidos fúlvicos (P-AF) e húmicos (P-AH) na maior dose acumulada, 365 t ha⁻¹. A aplicação de LE por vinte anos em solos tropicais mantém maior teor de P inorgânico em formas com maior solubilidade e de P orgânico em formas com maior labilidade. A distribuição do P inorgânico nas formas avaliadas, no LVef, foi: P-ocluído>P-Fe>P-Al>P-Ca>P-solúvel. No LVd foi: P-Al>P-Fe>P-ocluído>P-Ca>P-solúvel. A distribuição de P orgânico seguiu a mesma ordem para os dois Latossolos: P-H₂SO₄>P-AF>P-AH>P-NaHCO₃>P-HCl. A manutenção de maiores teores de P em frações solúveis, lábeis e moderadamente lábeis é vantajosa e fortalece a sustentabilidade da aplicação do LE como adubo orgânico em regiões tropicais, ao prevenir o esgotamento das reservas do nutriente e ao diminuir a dependência de fertilizantes fosfatados provenientes de reservas internacionais.

Palavras chave: adubação orgânica, bioestabilizado, extração sequencial do fósforo

PHOSPHORUS FORMS IN TROPICAL SOILS FERTILIZED WITH SEWAGE SLUDGE IN LONG TERM EXPERIMENT

ABSTRACT - The use of organic fertilizers affects the total and available levels of phosphorus (P) in the soil, its forms and transformations, and constitutes a way to prolong the sustainability of production systems. The objectives of this study were: (i) to evaluate the forms of inorganic P and organic P in Oxisols (LVef) and (LVd) fertilized with sewage sludge for twenty years; (ii) to compare the distribution of P in the Oxisols fertilized with soluble phosphate fertilizers and sewage sludge (LE). In experiments conducted in the field, in randomized block schemes, the treatments are mineral fertilizer (control), plus three LE doses that accumulated 100, 200 and 365 t ha⁻¹ in the twenty years of application. At the accumulated dose of 365 t ha⁻¹, the content of inorganic P in the soluble fractions, linked to aluminum and iron increased in the two Oxisols. The fractions occluded and bound to calcium, even though their content increased, did not show significant difference depending on the type of fertilization. The application of LE had little effect on the increase of the organic P reservoirs in the lowest doses (100 and 200 t ha⁻¹), which presented, in many fractions, a behavior similar to mineral fertilization. The most pronounced effects were noted in reservoirs linked to fulvic (P-AF) and humic (P-AH) acids in the highest accumulated dose, 365 t ha⁻¹. The application of LE for twenty years in tropical soils maintains a higher content of inorganic P in forms with greater solubility and organic P in forms with greater lability. The distribution of inorganic P in the evaluated forms, in LVef, was: P-occluded > P-Fe > P-Al > P-Ca > P-soluble. In LVd it was: P-Al > P-Fe > P-occluded > P-Ca > P-soluble. The distribution of organic P followed the same order for the two Oxisols: P-H₂SO₄ > P-AF > P-AH > P-NaHCO₃ > P-HCl. Maintaining higher levels of P in soluble, labile and moderately labile fractions is advantageous and strengthens the sustainability of the application of LE as an organic fertilizer in tropical regions, by preventing the depletion of nutrient reserves and by decreasing the dependence on phosphate fertilizers from international reserves.

Keywords: organic fertilization, biosolids, sequential phosphorus extraction

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Detalhamento dos anos agrícolas, cultura, origem e teor de NPK do lodo de esgoto utilizado nas áreas experimentais..... 15
- Tabela 2.** Atributos químicos dos Latossolos no primeiro e vigésimo ano de experimentação, composição mineralógica, teores de óxidos de ferro e granulometria dos Latossolos utilizados no experimento..... 16
- Tabela 3.** Atributos, composição química e formas de fósforo inorgânico e orgânico determinadas por fracionamento químico em amostras de lodo de esgoto..... 17
- Tabela 4.** Fracionamento de fósforo nos Latossolos antes da aplicação do LE (1997/1998)..... 18
- Tabela 5.** Fracionamento de fósforo inorgânico em Latossolos após a adubação com lodo de esgoto por 20 anos..... 23
- Tabela 6.** Fracionamento de fósforo orgânico em Latossolos após a adubação com lodo de esgoto por 20 anos..... 29

.

.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Adsorção do tipo modentada (esquerda) e bidentada (direita) entre o fosfato e óxido de ferro..... 5
- Figura 2.** Formas de fósforo orgânico do solo..... 6
- Figura 3.** Representação da labilidade de fósforo do solo..... 7
- Figura 4.** Extratores e formas de P obtidas no fracionamento Hedley et al. (1982).....13
- Figura 5.** Conteúdo de P nas frações P solúvel, P-Al, P-Fe, P-ocluído e P-Ca, em (a) Latossolo Vermelho eutroférico e (b) Latossolo Vermelho distrófico, em função de doses de lodo de esgoto acumuladas em 20 anos..... 35
- Figura 6.** Conteúdo de Po nas frações NaHCO_3 , HCl, AF, AH e H_2SO_4 , em (a) Latossolo Vermelho eutroférico e (b) Latossolo Vermelho distrófico em função de doses de lodo de esgoto acumuladas em 20 anos..... 36

1 INTRODUÇÃO

Os solos de regiões tropicais, geralmente, apresentam baixa fertilidade como característica natural. Essa característica demanda correções com grandes quantidades de insumos, como corretivos de acidez e fertilizantes minerais, principalmente aqueles com alta concentração de fósforo (P), o que exige grandes investimentos de capital e energia. Estima-se que as reservas minerais de P diminuirão ao longo deste século, como se espera que aconteça com a maior parte dos nutrientes de plantas. Contudo, o caso do P é o mais crítico, porque a projeção é para esgotamento em menor intervalo de tempo, e poucos países concentram as principais reservas, a saber: China (3,7 Gt), Estados Unidos (1,1 Gt), Marrocos e Saara Ocidental (50 Gt) (Lwin, Murakami e Hashimoto, 2017).

Diante deste cenário, a busca por fontes alternativas de P pode reduzir a dependência de importação. Aliados às fontes alternativas, o conhecimento da disponibilidade de P nos agroecossistemas, e o entendimento da dinâmica do P nos solos adubados e suas interações com os componentes da fração argila, são vitais para o manejo racional da adubação, para a produção de alimentos e continuidade do crescimento agrícola de forma sustentável.

Os resíduos urbanos, como o lodo de esgoto (LE), são compostos por material orgânico e nutrientes, dentre eles o P, que podem ser reaproveitados para melhorar a fertilidade do solo e, conseqüentemente, a nutrição das plantas. Nesta visão, o uso agrícola do LE caracteriza-se como uma abordagem sustentável para o gerenciamento e disposição final do resíduo. O reaproveitamento do P inorgânico e orgânico proveniente do LE pode substituir uma parcela dos fertilizantes empregados na agricultura e, ainda, possibilitar um novo paradigma de gestão ao recuperar e reutilizar o P que seria lançado em recursos hídricos (Lwin, Murakami e Hashimoto, 2017), eutrofizando-os.

Contudo, como o teor de P é menor em adubos orgânicos, para atender a necessidade nutricional da cultura é preciso adotar outras formas de manejo: aplicação de grandes quantidades, o que encarece o custo de transporte e aplicação, complementação com fertilizantes minerais, planejamento e avaliação em longo prazo da adubação orgânica, e, muitas vezes, é difícil estabelecer qual a decisão correta a

ser tomada. A adubação do solo com grandes quantidades de LE ao longo de vários anos consecutivos pode aumentar o teor de P do solo em níveis acima dos necessários para as culturas, visto que a dose recomendada é baseada na necessidade de nitrogênio (N) e a proporção N/P do adubo é muito distinta (Lemming et al., 2019), como em alguns lodos obtidos no Estado de São Paulo, que apresentam teor de N quase 1,5 vezes maior que o de P.

As mudanças no manejo do solo têm potencial para modificar a disponibilidade de P, podendo aumentar as perdas por erosão ou resultar em formas menos biodisponíveis do nutriente. Nesse contexto, experimentos de campo, de longa duração, oferecem possibilidade de monitoramento das mudanças no solo que afetam a fertilidade e a produtividade (Aulakh et al., 2003), e são indispensáveis para estudar o acúmulo, a disponibilidade e os efeitos residuais do P adicionado via fertilizantes minerais ou adubos orgânicos. Ao identificar as formas de P retidas no solo e sua contribuição para a nutrição das plantas é possível melhorar o manejo do adubo e da adubação.

Estudos de fracionamento de P ajudam a compreender quais modificações o manejo pode trazer aos compartimentos do nutriente no solo. Os resultados do fracionamento estão frequentemente relacionados às propriedades químicas gerais do solo, como acidez ou grau de intemperismo (Tyler, 2002).

Avaliar os efeitos da adubação orgânica com LE nas formas de P do solo pode esclarecer qual o caminho de liberação deste nutriente em solos de regiões tropicais manejados com o adubo e estimular o uso agrônomo do lodo. Esse conhecimento ajuda a prever a disponibilidade de P e a estabelecer doses, frequência e momento da aplicação do adubo orgânico, além de evitar o uso de doses excessivas, com potencial para contaminar o ambiente devido ao transporte por erosão.

Ademais, o reaproveitamento do P contido no LE é uma alternativa para diminuir a dependência de fertilizantes minerais fosfatados provenientes de reservas internacionais e oferece uma forma de manejo sustentável à sua destinação, com a aplicação em ambientes agrícolas.

1.1 Hipóteses

A aplicação simultânea de P inorgânico e orgânico presentes no LE mantém maior quantidade de P disponível em relação aos fertilizantes fosfatados solúveis.

A aplicação de lodo de esgoto modifica a dinâmica do P ao aumentar e manter o teor de P em frações de maior solubilidade e labilidade em solos tropicais.

1.2 Objetivos

Avaliar se o P proveniente do adubo orgânico se mantém em formas mais lábeis do que o aplicado via fertilizantes fosfatados solúveis.

Definir em quais compartimentos o P aplicado via LE se concentra em solos tropicais após vinte anos de aplicação anual.

Determinar se o LE é uma boa fonte alternativa para a adubação fosfatada em regiões tropicais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Fontes, formas e disponibilidade de fósforo no solo

O P é o décimo elemento mais abundante do planeta e foi descoberto em 1669 por Hennig Brand (Huminicki e Hawthorne, 2002). No corpo humano, é o segundo elemento mineral mais abundante, estando em menor concentração apenas em relação ao cálcio. Contudo, apenas quando Liebig descobriu que o P era nutriente das plantas, em 1840, foi que se passou a empregá-lo em fertilizantes minerais (Cordell e White, 2011).

O P participa de numerosos processos importantes no metabolismo das plantas, como transferência de energia na célula, respiração e fotossíntese, e também participa da estrutura dos ácidos nucléicos, de genes, cromossomos, coenzimas, fosfoproteínas e fosfolipídeos (Grant et al., 2001).

No processo de formação do solo, a maior parte do P é proveniente do material de origem, pois a deposição atmosférica é muito baixa (Kruse et al., 2015). O conteúdo

do nutriente na crosta terrestre é de aproximadamente 4×10^{15} toneladas de P total, porém, apenas 0,007% está presente em rochas fosfáticas (Cordell e White, 2011), podendo ser encontrado em mais de 370 minerais (Huminicki e Hawthorne, 2002). O mineral fonte de P mais comum é a apatita, formado por processos ígneos ou sedimentares. As rochas fosfáticas provenientes destes processos normalmente contêm cerca de 13 a 17% de P (Desmidt et al., 2015). Por ação do intemperismo, o P estrutural ou dos minerais primários é disponibilizado ao ambiente e a intensidade do intemperismo governa a quantidade e a forma disponibilizada (Uygur, Durgun e Senol, 2017).

O P é um nutriente existente em diversas formas químicas, inorgânicas (Pi) e orgânicas (Po), atuando como constituinte de diversas moléculas complexas que possuem diferentes forças de ligação com a matriz do solo. O grupo do Pi é constituído principalmente por íons fosfato, encontrados na solução do solo como H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} . A proporção relativa desses ânions de fosfato na solução é dependente do pH do solo (Fuentes et al., 2008), sendo estabelecido que em condições de acidez, ocorre o predomínio de íons H_2PO_4^- e, em solos alcalinos, os íons predominantes são HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} . Em solos ácidos ocorrem reações de precipitação do fosfato com alumínio (Al), ferro (Fe), manganês (Mn) e cálcio (Ca) ou adsorção aos oxi-hidróxidos de Fe e Al e minerais da fração argila (Milić et al., 2019).

A adsorção envolve uma sequência de processos, e a intensidade dessas reações é governada pela cristalinidade dos minerais, e ainda pela superfície específica, pH, umidade, condições de drenagem, teor de carbonatos e de matéria orgânica (Gatiboni et al., 2007; Fink et al., 2016; Gérard, 2016). A adsorção específica ocorre pela interação do fosfato com a superfície dos constituintes da fração argila. São classificadas como monodentadas, quando apenas um oxigênio do fosfato interage com um átomo de Fe, ou do tipo bidentada, quando cada íon fosfato coordena dois átomos de Fe (Fink et al., 2016).

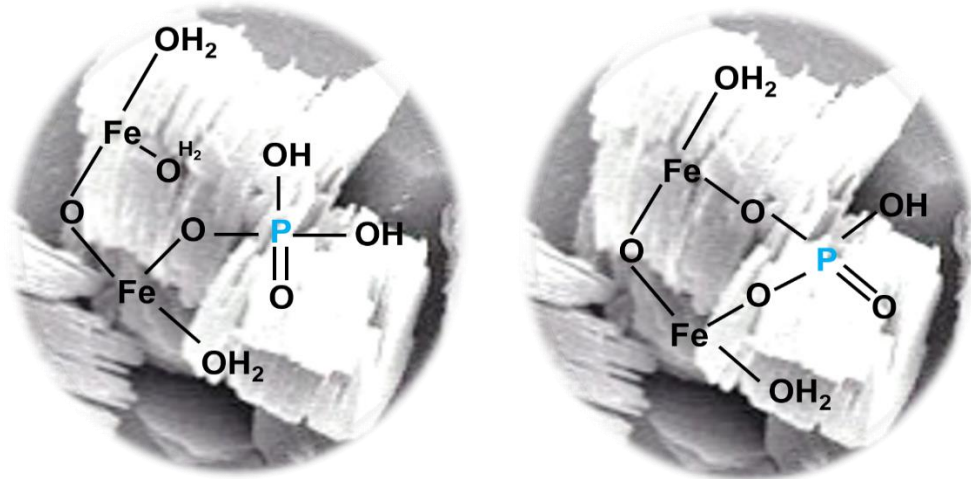


Figura 1. Adsorção do tipo monodentada (esquerda) e bidentada (direita) entre o fosfato e o óxido de ferro.

Fonte: Adaptado de Torrent (1997).

A caulinita também pode reter P via adsorção específica (Fink et al., 2016), e dependendo da área de superfície do mineral, pode superar a capacidade de sorção de óxidos de Fe e Al (Gérard, 2016).

O Pi pode se tornar indisponível por precipitar em determinadas condições de pH, reagindo com outros íons de Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Ca^{2+} , formando um novo produto, com composição definida e baixa solubilidade. O P também pode ser ocluído, ficando retido na matriz do mineral após entrada por difusão, ou incorporado durante o processo contínuo de formação dos minerais, em decorrência do baixo pH do solo e da fixação à superfície dos óxido-hidróxidos de Fe e Al (Fuentes et al., 2008; Braos, 2017).

Os fenômenos de adsorção do P ocorrem inicialmente com alta velocidade, tendendo à estabilidade. À medida que sua ligação com os coloides envelhece, a energia de ligação aumenta, tornando o P menos disponível. As reações de adsorção e precipitação e a imobilização microbiana são os principais competidores com as plantas pelo P mineral aplicado (Zhu, Li e Whelan, 2018).

Sob a perspectiva da fertilidade do solo, as características da adsorção de P à matriz mineral do solo são indesejáveis, pois o solo atua como dreno do nutriente, limitando a produção agrícola. Porém, quanto à qualidade de recursos hídricos, esta propriedade é favorável, pois a lixiviação de P em solos de regiões tropicais é mínima,

diferente do que ocorre em países de clima temperado, com solos menos intemperizados.

As saídas e entradas de P da solução do solo são resultantes de diversas combinações entre processos físico-químicos (adsorção/dessorção e precipitação/dissolução) e processos biológicos/bioquímicos (mineralização/imobilização). Porém, distingui-los é uma tarefa complexa, porque todos esses processos podem também ser mediados por estratégias desenvolvidas por plantas e microrganismos, que as utilizam como forma de acessar o P (Bünemann, 2015).

Algumas dessas estratégias, como a presença de ânions orgânicos exsudados de plantas e microrganismos, e atributos do solo, como a matéria orgânica e o pH, podem reduzir a retenção do fosfato aos coloides inorgânicos do solo, por competição dos ânions orgânicos e inorgânicos pelos sítios de adsorção, ou até dessorção do P. Contudo, é importante lembrar que a cinética de dessorção é governada pelos tipos de minerais de argila aos quais o fosfato é adsorvido, e por características como valor de pH, salinidade, concentração de P e atividade biológica (Fink et al., 2016; Zhu, Li e Whelan, 2018).

As formas orgânicas de P no solo (que contêm ligações carbono-hidrogênio) (Turner et al., 2005), ocorrem nos resíduos vegetais, na matéria orgânica do solo e nos tecidos microbianos e, em algumas situações, podem representar até 40% do P-total do solo (Turner et al., 2013). Dependendo da natureza da ligação, o Po se apresenta em diferentes formas, como as apresentadas na Figura 2.



Figura 2. Formas de fósforo orgânico do solo.

Fonte: Adaptado de Turner et al. (2005).

Uma parte significativa do Po do solo é estabilizada e se torna persistente no solo porque se associa diretamente ou através de cátions polivalentes, como Ca ou Fe, a minerais como aluminossilicatos (argilas) e óxidos de Fe ou de Al do solo (Brannon e Sommers, 1985; Turner et al., 2005).

As plantas e os microrganismos do solo absorvem o P da solução, porém, menos de 1% do P total é disponibilizado a qualquer momento para reestabelecer o equilíbrio da fase sólida com a solução, e a dependência da interação com sítios de adsorção determina o grau de labilidade de P (Bünemann, 2015), ou seja, sua disponibilidade.

O P é classificado como lábil ou disponível, quando na fase mineral e em equilíbrio com a solução do solo. A labilidade oscila em função de diversos fatores, como grau de intemperismo do solo, mineralogia, teor de matéria orgânica, características físico-químicas e atividade biológica do solo, e também da vegetação predominante (Santos, Gatiboni e Kaminski, 2008). O P moderadamente lábil é aquele retido com mais energia que o P lábil e por isso tem liberação mais lenta, acumulando no solo. O P não lábil é considerado recalcitrante, ou seja, menos disponível (Figura 3).

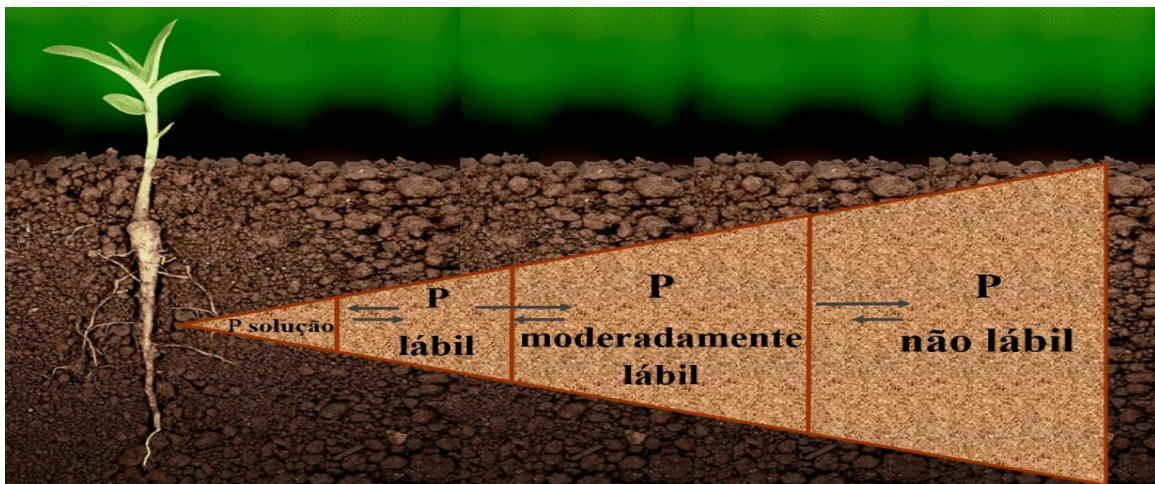


Figura 3. Representação da labilidade de fósforo do solo.
Fonte: educasolos/instagram (2020).

O estabelecimento da agricultura em novas áreas e a necessidade do aumento da produção em áreas agrícolas já há muito tempo estabelecidas alterou drasticamente o ciclo do P. A aplicação contínua de fertilizantes fosfatados objetiva suprir o que foi removido na colheita e exportado para outras regiões, ao contrário

do ciclo bioquímico natural, que recicla o P por meio da decomposição dos materiais mortos.

Assim, o P é "renovável" na biosfera, pois o processo de ciclagem entre organismos ocorre em escala de tempo relativamente curta (taxas de dias a anos). Fontes de P como resíduos de animais, de culturas e excretas, são exemplos de fontes de P renováveis. As fontes minerais são classificadas como "não renováveis", pois a escala de tempo para ciclagem do P entre a litosfera e a hidrosfera leva milhões de anos, sendo considerada finita (Cordell e White, 2011).

Cerca de 80% das rochas fosfáticas exploradas no mundo são provenientes de depósitos sedimentares situados no norte da África, China, Oriente Médio e Estados Unidos, e estima-se que essas jazidas sejam capazes de fornecer o nutriente por, aproximadamente, mais 372 anos. As maiores reservas ígneas significativas são encontradas no Brasil, Canadá, Rússia e África do Sul. Há também reservas expressivas detectadas nas prateleiras continentais (primeiros pedaços de terra oculta que emergem quando os oceanos perdem água) no Oceano Atlântico e no Oceano Pacífico. Porém, a recuperação desses depósitos é onerosa, visto a necessidade de melhoria na tecnologia de extração para a mineração em oceanos profundos (Desmidt et al., 2015).

Em um cenário de crescente escassez de fontes viáveis para extração de minerais fosfatados e com o preço cada vez mais elevado, produzir alimentos tem se tornado uma tarefa dispendiosa. Desta forma, o manejo sustentável do nutriente é vital para garantir seu fornecimento, e o conhecimento da dinâmica do P no solo e suas interações com as frações mineral e orgânica é essencial para o desenvolvimento de procedimentos eficientes para seu melhor aproveitamento.

Por esta razão, estratégias para melhorar a eficiência do uso, reaproveitamento e reutilização desse nutriente têm sido propostas, sendo uma delas muito atrativa, a adubação orgânica via uso de resíduos na agricultura.

2.2 Fontes alternativas de fósforo

O crescimento populacional traz a luz dois grandes desafios contemporâneos: alimentar quase 8 bilhões de pessoas e destinar de modo sustentável e adequado os

resíduos que por elas serão gerados. Para produzir mais alimentos, muitas vezes, é preciso aumentar a quantidade de fertilizantes que são empregados na agricultura. Essa necessidade esbarra em outros obstáculos: a dependência de matérias-primas para fabricação de fertilizantes fosfatados que estão concentradas principalmente em três países, e a diminuição das reservas viáveis de extração do nutriente.

Em função desses desafios, a utilização de resíduos na agricultura como adubo orgânico vem sendo adotada em diversos países desenvolvidos que buscam garantir segurança alimentar em longo prazo, baseada em adubação sustentável a partir de fontes renováveis.

A reciclagem de P a partir da utilização de resíduos orgânicos tem se mostrado atrativa porque os resíduos podem conter bons teores do nutriente, além de melhorar a qualidade do solo, com a possibilidade do incremento do teor de matéria orgânica. Ainda, durante a mineralização, o ortofosfato é liberado lentamente na solução do solo, o que favorece sua maior disponibilidade, em comparação aos fertilizantes solúveis. Além disso, produtos inorgânicos e orgânicos são gerados durante a decomposição parcial de resíduos orgânicos, e substâncias húmicas e ácidos orgânicos podem ser adsorvidos nas superfícies de partículas minerais do solo, conforme mencionado anteriormente (Fuentes et al., 2008).

Diversos resíduos ricos em P podem ser empregados na adubação orgânica, como, por exemplo, a torta de filtro obtida no processo de fabricação de açúcar. A torta é um resíduo orgânico gerado em grandes quantidades (25 a 35 kg de torta para cada 1.000 kg de cana moída) e com teor de P entre 4 e 12 g kg⁻¹ em base seca (Santos et al., 2011). Há também os resíduos provenientes dos dejetos de animais, como o esterco bovino, no qual estima-se teor de P total entre 1,1 e 18,3 g kg⁻¹ (He et al., 2010; US-EPA, 2014) estando de 60 a 90% na forma inorgânica (Karunanithi et al., 2015). É importante ressaltar que mesmo apresentando altos teores de Pi, a adubação com esterco bovino aumenta o teor de formas orgânicas de P, que representam importantes reservas do nutriente (Braos et al., 2020).

A aplicação de adubos orgânicos como esterco de aves, bovinos e suínos em áreas agrícolas por longos períodos proporcionou aumento de Pi em 49 a 80% do P do total, enquanto em solos não tratados com resíduos o aumento foi de 26 a 57% do P total (Sharpley, McDowell e Kleinman, 2004). O reaproveitamento do P existente em

adubos orgânicos, como a cama de frango, poderia substituir cerca de 15% do consumo total de Pi nos EUA (Szogi e Vanotti, 2009).

Apesar da comprovada melhora na fertilidade do solo com a aplicação de adubos orgânicos provenientes de fontes consideradas como resíduos, se o manejo não for bem planejado, com estabelecimento de frequência e doses, o aumento da concentração de P pode representar uma ameaça ao ambiente, resultando em problemas como a eutrofização.

Cabe ressaltar também que a biodisponibilidade de P é afetada por fatores externos, como reações de adsorção por componentes minerais do solo, valor de pH e conteúdo de matéria orgânica. Portanto, a disponibilidade efetiva do P aplicado ao solo a partir de resíduos é dependente da forma em que o nutriente se encontra e, posteriormente, dos fatores externos que contribuem para aumentar ou diminuir a disponibilidade ao longo do tempo (Fuentes et al., 2008). Contudo, se manejado corretamente, o aproveitamento do P via esta prática contribui para mudanças importantes na gestão sustentável do fosfato (Karunanithi et al., 2015).

2.3 Fósforo no lodo de esgoto e em solos adubados com o adubo orgânico

A preocupação com a escassez e a necessidade em lançar menores quantidades de P nos recursos hídricos após o tratamento de efluentes, traz à luz novos paradigmas para gestão do nutriente, como sua remoção de águas residuais. Atualmente, existem diversas técnicas eficazes e confiáveis que possibilitam a reutilização do P, transformando-o em fosfatos secundários (Kratz, Vogel e Adam, 2019). As principais tecnologias de reaproveitamento de P de águas residuais removem o P por meios químicos, físicos e biológicos, e a última técnica é mais atrativa porque o fertilizante gerado no fim do processo é mais reativo, o que facilita seu emprego em áreas agrícolas.

Das estações de tratamento de esgotos, o fosfato pode ser recuperado da fase líquida, do lodo ou das cinzas do lodo. Aproximadamente 40-50% do P podem ser recuperados da fase líquida, enquanto 80-90% podem ser recuperados do lodo ou de suas cinzas. A recuperação de P da fase líquida é um processo com menor complexidade quando comparado a recuperação de P das cinzas de LE, que

apresenta maior consumo de energia e maior investimento (Desmidt et al., 2015). Porém, o custo do tratamento para a remoção de P pode ser compensado pela obtenção do fosfato reciclado, pela redução dos custos e do volume de descarte do lodo de esgoto (LE).

Com base no teor de P de águas residuais de 27 países (incluindo o Brasil e a União Europeia), é possível recuperar 70 mil toneladas de P via LE e reutilizá-las como fertilizantes, reduzindo em 5,03% a necessidade de extração de minerais fosfatados (Lwin, Murakami e Hashimoto, 2017).

No Brasil ainda não é comum recuperar os nutrientes existentes no LE por meio de tecnologias que transformem o resíduo em fertilizante. Normalmente, o LE gerado após o tratamento de efluentes é enviado para descarte em aterros sanitários. Raramente adquire caráter de adubo orgânico, e somente passa a atuar como tal, quando é aplicado no solo como alternativa para aumentar o teor de matéria orgânica e reciclar os nutrientes nele existentes.

O teor de P no LE é dependente do processo que o gerou. Lodos não digeridos apresentam menor teor do nutriente, aproximadamente 9 g kg^{-1} (Smith, Cade-Menun e Tibbett, 2006), enquanto lodos digeridos por processos aeróbios apresentam, em média, 20 g kg^{-1} de P.

Áreas agrícolas que recebem adubação orgânica via LE costumam apresentar altos teores de P no solo (Alleoni, Fernandes e Correia, 2012; Yada et al., 2015; Glæsner et al., 2019; e Houben et al., 2019) principalmente após sucessivas aplicações. O aumento do teor de P é comum, pois não há um balanço entre todos os nutrientes existentes no lodo e a dose recomendada para aplicação é fixada segundo o teor de nitrogênio. Este efeito na fertilidade do solo após a aplicação do LE é interessante, principalmente em solos tropicais, que apresentam como característica natural baixa disponibilidade de P.

Conforme visto, o uso de resíduos orgânicos no solo aumenta a eficiência do uso do P e se destaca como forma sustentável para reaproveitá-lo. Para melhorar o manejo da aplicação de resíduos como fonte de nutrientes é necessário conhecer o composto, a dinâmica, a transformação e o comportamento dos nutrientes, tanto no adubo, quanto no solo. Deste modo, a realização de estudos que avaliam a aplicação

em longo prazo de adubos orgânicos e que identificam as formas em que os nutrientes se encontram, são vitais para aprimorar e fortalecer a prática deste tipo de adubação.

2.4 Análise sequencial do fósforo do solo

O P está presente nos solos em várias formas químicas, biologicamente disponíveis e/ou ligadas a fase mineral. Sua retenção e liberação dependem de diversos fatores como mineralogia, umidade, textura do solo, atividade biológica, manejo, etc. (Milić et al., 2019).

A intensificação da agricultura tem potencial para alterar a dinâmica do P. Logo, o entendimento da natureza e distribuição das frações do nutriente é importante para compreender as modificações em sua dinâmica e também para gerenciar seu status.

As técnicas de fracionamento do P do solo foram desenvolvidas para obter informações adicionais sobre a natureza do nutriente e identificar seus diferentes reservatórios no solo que contribuem para o crescimento e desenvolvimento das plantas. Nesses esquemas, uma única amostra é submetida a extrações com solventes cada vez mais fortes, sendo o P separado em frações com base em sua solubilidade química (Turner et al., 2005).

Há mais de 50 anos os procedimentos de fracionamento são ferramentas importantes no estudo da dinâmica do P em solos e sedimentos (Condron e Newman, 2011), existindo diversos métodos, que geralmente determinam separadamente o Pi e o Po.

O método mais utilizado nos estudos de fracionamento é o método de Hedley (1982), pois combina as frações orgânicas, inorgânicas e microbiana. A partir das modificações propostas por Condron et al. (1985) os extratores empregados no fracionamento são: resina trocadora de ânions (RTA) (Pi), NaHCO_3 0,5 mol L⁻¹ a pH 8,5 (Po e Pi); NaOH 0,1 mol L⁻¹ (Po e Pi), HCl 1,0 mol L⁻¹ (Pi), NaOH 0,5 mol L⁻¹ (Po e Pi) e digestão com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{MgCl}_2$. Os extratores e a sequência de procedimentos são apresentados na Figura 4.

Entre os métodos existentes para fracionar o Pi tem-se o adaptado por Zhang e Kovar (2009). Nele são usados procedimentos baseados na solubilidade das várias formas inorgânicas de P, em cinco extratos. O método é de execução relativamente

fácil e eficiente na determinação das quantidades de P nas frações solúvel e ligadas a Al, Fe e Ca (Alleoni, Fernandes e Correia, 2012).

Para determinar o Po do solo existem numerosos procedimentos. Contudo, dependendo do método escolhido, os resultados podem ser muito diferentes. Geralmente, o fracionamento do Po visa estimar sua mobilidade, labilidade ou disponibilidade biológica e não existem métodos para sua quantificação direta (Turner et al., 2005). Assim, são determinados Pi e P total separadamente em alíquotas diferentes do mesmo extrato, e a diferença entre os dois representa o Po (Condon e Newman, 2011).

Dos procedimentos existentes para obtenção de Po, o baseado no método de Ivanoff, Reddy e Robinson (1998) está entre os mais indicados porque permite estimar o Po associado aos ácidos fúlvicos, considerado moderadamente lábil, o Po-ácidos húmicos, considerado não lábil, e o reservatório de Po associado a parte viva da matéria orgânica do solo, ou seja, o Po da biomassa microbiana.

Método de Hedley et al (1982).

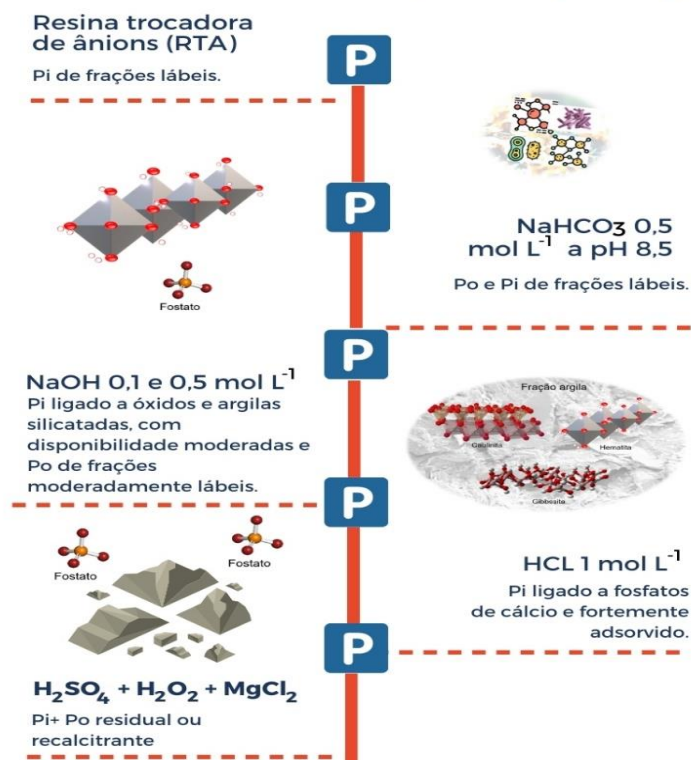


Figura 4. Extratores e formas de P obtidas no fracionamento de Hedley et al. (1982). Adaptado de Schmitt et al. (2013).

A compreensão dos processos que ocorrem entre os resíduos e o solo ao longo do tempo é facilitada pelo fracionamento, que também ajuda a entender a disponibilidade de P às plantas e o teor acumulado no solo como consequência da aplicação em longo prazo de adubos orgânicos (Glæsner et al., 2019), como o LE.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Histórico das áreas experimentais

Os solos das áreas experimentais foram classificados por Centurion (1998) e atualizados, segundo Embrapa (2013), como Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) (21°14'47" S e 48°17'09" W, 551 m) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) (21°13'59" S e 48°17'07" W, 622 m). As áreas estão localizadas na Fazenda de Ensino, Pesquisa e Extensão da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da UNESP, no município de Jaboticabal. O clima da região é tropical com verão chuvoso e inverno seco (Aw), de acordo com a classificação de Koppen.

O delineamento experimental adotado nas duas áreas experimentais foi blocos ao acaso, com quatro tratamentos e cinco repetições, em parcelas com área total de 60 m² (6x10 m) e 32 m² (4x8 m) de área útil.

No ano de instalação do experimento, 1997, os tratamentos foram: controle, sem adição de LE e sem fertilização; 2,5 t ha⁻¹ de LE (base seca); 5 t ha⁻¹ de LE; e 10 t ha⁻¹ de LE. A partir do segundo ano agrícola (1998/1999), o tratamento controle passou a receber fertilizantes minerais de acordo com a análise de fertilidade do solo e as recomendações de Raij et al. (1997) para a cultura que fosse conduzida.

A partir do terceiro ano (1999/2000), optou-se por aplicar anualmente 20 t ha⁻¹ de LE (base seca) nas parcelas que haviam recebido, até então, 2,5 t ha⁻¹. Deste modo, os tratamentos do terceiro ao vigésimo ano, foram: controle, sem adição de LE e com fertilização mineral; 5 t ha⁻¹ de LE; 10 t ha⁻¹ de LE e 20 t ha⁻¹ de LE base seca, de modo que, as doses acumuladas no vigésimo ano foram equivalentes a 0; 100; 200 e 365 t ha⁻¹, respectivamente.

Durante os 20 anos de experimentação, três culturas foram utilizadas, e o LE aplicado ao solo foi proveniente de três estações de tratamento de esgoto do Estado de São Paulo (Tabela 1).

Tabela 1. Detalhamento, em cada ano agrícola, da cultura, origem e teor de NPK do lodo de esgoto utilizado nas áreas experimentais.

Ano	Ano Agrícola	Cultura	ETE fornecedora do LE	N	P	K
			(g kg ⁻¹).....		
1	1997/1998	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Barueri/SP	32	17	4,8
2	1998/1999	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Barueri/SP	37	11	1,7
3	1999/2000	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Barueri/SP	29	17	1,5
4	2000/2001	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Barueri/SP	29	15	1,8
5	2001/2002	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Barueri/SP	37	15	2,7
6	2002/2003	Girassol (<i>Helianthus annuus L.</i>)	Barueri/SP	34	22	1,9
7	2003/2004	Crotalária (<i>Crotalaria juncea L.</i>)	Barueri/SP	41	19	0,1
8	2004/2005	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Barueri/SP	34	19	1,3
9	2005/2006	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Barueri/SP	34	19	1,3
10	2006/2007	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Franca/SP	22	16	1,1
11	2007/2008	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Franca/SP	33	38	1,5
12	2008/2009	Girassol (<i>Helianthus annuus L.</i>)	Barueri/SP	33	19	1,8
13	2009/2010	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Barueri/SP	25	20	2,4
14	2010/2011	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Barueri/SP	33	19	1,8
15	2011/2012	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Monte Alto/SP	45	20	3,9
16	2012/2013	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Monte Alto/SP	47	21	2,8
17	2013/2014	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Monte Alto/SP	32	32	1,7
18	2014/2015	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Franca/SP	33	47	4,0
19	2015/2016	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Monte Alto/SP	34	23	1,9
20	2016/2017	Milho (<i>Zea mays L.</i>)	Monte Alto/SP	24	17	1,1

*ETE: Estação de Tratamento de Esgoto.

2.2 Coleta, preparo das amostras e caracterização do solo

Em outubro de 2017, um ano após a última aplicação do LE, foram coletadas na área útil da parcela, amostras de solo na camada de 0 a 20 cm, em 20 pontos ao

acaso, totalizando cerca de 20 dm³ de solo. O volume de solo coletado foi seco, passado em peneira de 4 mm, homogêneo e amostrado para análises químicas de rotina (Raij et al., 2001), caracterização da mineralogia da fração argila (Tabela 2) e fracionamento das formas de fósforo inorgânico (Pi) segundo Zhang e Kovar (2009) e orgânico (Po) segundo Ivanoff, Reddy e Robinson (1998).

Tabela 2. Atributos químicos dos Latossolos no primeiro e no vigésimo ano de experimentação, composição mineralógica, teores de óxidos de ferro e granulometria dos Latossolos utilizados no experimento.

LE*	P		pH		K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H+Al	SB	CTC	V
	Resina	MO	CaCl ₂								
t ha ⁻¹	mg dm ⁻³	g dm ⁻³	-----		mmolc dm ⁻³		-----		%		
LVef 1997											
T0	54,0	29	5,6	4,6	31,2	19,8	30,4	55,6	86,0	64	
T5	54,0	28	5,7	4,7	37,0	19,2	28,6	60,9	89,5	68	
T10	49,6	28	5,5	3,4	32,8	16,8	33,0	53,0	86,0	61	
T2,5	121,0	28	6,2	3,8	91,2	17,0	22,8	112,0	134,8	82	
LVd 1997											
T0	33,6	18	5,7	1,5	23,6	14,4	18,8	39,5	58,3	68	
T5	29,8	17	5,7	1,5	23,0	13,0	18,0	37,7	56,1	67	
T10	46,8	17	6,0	1,7	33,4	15,4	16,0	50,5	66,5	76	
T2,5	33,4	16	6,0	1,3	29,6	12,8	16,6	43,7	60,3	72	
LVef 2017											
T0	100,2	27	4,8	4,5	26,6	11,4	44,2	42,5	86,7	49	
T100	115,8	26	4,9	4,0	32,0	13,8	41,6	49,8	91,4	54	
T200	136,4	27	4,7	4,4	32,8	13,0	45,6	50,2	95,8	52	
T365	248,8	28	4,3	4,3	35,2	15,2	57,4	54,7	112,1	48	
LVd 2017											
T0	92,3	20	4,5	4,3	18,2	6,4	39,4	28,9	68,3	42	
T100	115,3	20	4,6	3,2	23,2	7,8	36,4	34,2	70,6	48	
T200	308,5	24	4,5	4,2	29,0	9,4	43,6	42,6	86,2	49	
T365	320,9	24	4,3	3,7	25,2	8,6	51,6	37,5	89,1	42	
Solo	Fe ₂ O ₃ (hematita)		Fed		Feo	Ct/(Ct+Gb)	Areia	Silte	Argila		
g kg ⁻¹g kg ⁻¹				
LVef	296		76,99		5,58	0,62	364	70	566		
LVd	190		50,16		1,70	0,79	652	19	329		

*Toneladas de lodo de esgoto acumuladas em 20 anos de experimentação. LVef: Latossolo Vermelho eutroférrico. LVd: Latossolo Vermelho distrófico. Fed: ferro extraído com ditionito. Feo: Ferro extraído com oxalato. Ct: Caulinita. Gb: Gibbsita.

2.3 Caracterização do lodo de esgoto

O LE utilizado no 20º ano experimental foi seco e triturado para determinação dos atributos químicos. O pH foi determinado em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; C e N por combustão seca em equipamento LECO® C/N628 (Leco Corporation, St Joseph, USA); P total em extrato de digestão nítrico-perclórica (Carmo et al., 2000), hemicelulose, celulose e lignina pelo método descrito por Van Soest, Robertson e Lewis (1991) (Tabela 3).

O fracionamento químico seguiu o procedimento descrito por Sharpley e Moyer (2000), com a seguinte sequência de extração: água deionizada e soluções de NaHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O tempo de extração de cada fração foi de 1 hora e a relação adubo:solução extratora foi 1:100 (m:v). A partir das determinações de P_i e de P -total de cada fração, obteve-se o P_o pela diferença entre ambos (Tabela 3). O P -total foi determinado após digestão do extrato com persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). A quantificação de P nos extratos foi realizada segundo Murphy e Riley (1962).

O sedimento resultante da última extração foi seco em bloco digestor, seguido de determinação do P residual por digestão nítrico-perclórica, mesmo procedimento que foi usado na determinação do P -total.

Tabela 3. Atributos, composição e formas de fósforo inorgânico e orgânico determinadas por fracionamento químico em amostras de lodo de esgoto.

Atributo	Teor	Unidade	Atributo	Teor	Unidade
pH	6,0		P total	17,4	g kg^{-1}
C	270,9	g kg^{-1}	$\text{P}_i\text{-H}_2\text{O}$	2,4	g kg^{-1}
N	46,9	g kg^{-1}	$\text{P}_o\text{-H}_2\text{O}$	0,8	g kg^{-1}
Hemicelulose	284,8	g kg^{-1}	$\text{P}_i\text{-NaHCO}_3$	0,3	g kg^{-1}
Celulose	135	g kg^{-1}	$\text{P}_o\text{-NaHCO}_3$	0,6	g kg^{-1}
Lignina	100,5	g kg^{-1}	$\text{P}_i\text{-NaOH}$	3,8	g kg^{-1}
C/N	6		$\text{P}_o\text{-NaOH}$	0,2	g kg^{-1}
C/P	16		$\text{P}_i\text{-HCl}$	7,4	g kg^{-1}
Lig/N	2		$\text{P}_o\text{-HCl}$	0,2	g kg^{-1}
			P-HClO_4	1,7	g kg^{-1}

C: carbono; N: nitrogênio; Lig: Lignina.

3.4 Avaliação das formas de fósforo nas amostras de solo

Em amostras de solos do primeiro ano, antes da aplicação do LE (1997) (Tabela 4) e após um ano da vigésima aplicação (2016/2017) foi aplicado esquema de fracionamento do Pi, conforme Zhang e Kovar (2009) e do Po, conforme Ivanoff, Reddy e Robinson (1998).

Tabela 4. Fracionamento de fósforo nos Latossolos antes da aplicação do LE (1997/1998).

Pi					
Solo	P-solúvel	P-Al	P-Fe	P-Ocluído	P-Ca
..... mg kg ⁻¹					
LVef	0,6	58,5	197,5	313,7	60,2
LVd	0,6	18,8	40,0	32,6	11,9

Po					
	Po-NaHCO ₃	Po-HCl	Po-AF	Po-AH	Po-H ₂ SO ₄
..... mg kg ⁻¹					
LVef	10,3	10,2	31,9	48,4	237,8
LVd	14,4	11,6	6,8	18,7	45,3

LVef: Latossolo Vermelho eutroférrico. LVd: Latossolo Vermelho distrófico.

3.4.1 Fracionamento do fósforo inorgânico

Com o esquema de fracionamento do Pi proposto por Zhang e Kovar (2009), obtém-se cinco frações: P-solúvel e fracamente retido (P-solúvel), P ligado ao Al em minerais de baixa cristalinidade ou fracamente adsorvido (P-Al), P ligado ao Fe em minerais de baixa cristalinidade ou fracamente adsorvido (P-Fe), P ocluído ou adsorvido com elevada energia de ligação em minerais de Fe e Al cristalinos (P-ocluído) e P ligado ao Ca (P-Ca).

Para determinação dos teores de P nas frações foram adotados os seguintes procedimentos:

a) Pi solúvel e fracamente adsorvido: 0,5 g de solo foi transferida para tubo de centrífuga e submetida a agitação por 30 minutos com 25 mL de solução de NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹. Em seguida as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm e o sobrenadante foi destinado a análise da concentração de P. Para determinação da concentração de P foi usada alíquota de 5 mL do extrato.

b) Pi-Al: o sedimento da extração anterior foi ressuspensionado em 25 mL de solução de NH_4F $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8,2), submetido a agitação por 60 minutos e, em seguida, a centrifugação. O sobrenadante foi destinado a determinação da concentração de P utilizando 1 mL do extrato, 7,5 mL de solução de H_3BO_3 $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em balões volumétricos de 25 mL.

O sedimento resultante da extração foi submetido a lavagem com 10 mL de solução saturada de NaCl, por meio de agitação, centrifugação e descarte do sobrenadante por 2 vezes.

c) Pi-Fe: o sedimento da extração anterior foi ressuspensionado com 25 mL de solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A suspensão permaneceu sob agitação por 17 horas, e então foi centrifugada. O sobrenadante foi acidificado a pH 1,5 a 1,0, centrifugado e destinado a determinação da concentração de P utilizando alíquota de 1 mL. Nesse extrato foram adicionadas cinco gotas de p-nitrofenol e o pH foi ajustado com solução de HCl até a mudança de cor do indicador.

A lavagem do resíduo deu-se conforme descrito na etapa anterior.

d) Pi-ocluso: o sedimento da extração anterior foi ressuspensionado em 20 mL de solução de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (citrato de sódio dihidratado) $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ + 2,5 mL de solução de NaHCO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e mantido por 15 minutos em banho-maria a 85°C . Antes de adicionar ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), os tubos foram levados à centrífuga por 5 segundos para perda de pressão e evitar a perda do extrato. Em seguida, foram adicionados 1,5 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, o tubo foi fechado e agitado vigorosamente.

As amostras foram mantidas no banho por mais 15 minutos, sendo agitadas de 5 em 5 minutos, e então centrifugadas.

O sobrenadante foi transferido para balão volumétrico de 100 mL e o sedimento foi lavado duas vezes conforme descrito anteriormente, mas, neste caso, a solução de lavagem foi somada ao extrato no balão volumétrico. Após homogeneizar este extrato, foram recolhidos aproximadamente 40 mL em copos plásticos e aguardou-se que ficassem amarelos (aproximadamente 10 horas) para então determinar o teor de P retirando alíquota de 1 mL.

e) Pi-Ca: o sedimento da extração anterior foi ressuspensionado em 25 mL de solução de H_2SO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, a suspensão foi submetida a 60 minutos de agitação

e então centrifugada. O sobrenadante foi destinado a determinação da concentração de P utilizando alíquota de 1 mL.

Na determinação da concentração de P foi transferida alíquota contendo 5 (P solúvel) e 1 mL (demais frações) dos extratos, como já citado, para balões volumétricos de 25 mL. Em cada balão foram adicionados 5 mL de água deionizada. As concentrações de P em todas as frações foram determinadas utilizando o método do azul de molibdênio (Murphy e Riley, 1962).

3.4.2 Fracionamento do fósforo orgânico

O Po foi fracionado em seis frações, seguindo procedimento de Ivanoff, Reddy and Robinson (1998): Po da biomassa microbiana (Po-bio), Po-NaHCO₃, Po-HCl, Po dos ácidos fúlvicos (Po-AF); Po dos ácidos húmicos (Po-AH) e Po residual (Po-H₂SO₄), conforme descrição a seguir:

a) Po biomassa e NaHCO₃: amostras em duplicata de 0,5 g de solo seco e peneirado (abertura de malha 2 mm) foram transferidas para tubos de centrífuga. Em um tubo foram adicionados 25 mL de solução de NaHCO₃ 0,5 mol L⁻¹ (com pH ajustado a 8,5), a suspensão foi agitada por 6 horas e, em seguida, centrifugada. O sobrenadante foi destinado a determinação da concentração de P e o sedimento foi reservado para as extrações subsequentes.

Nesse extrato foram determinados o Pi e o P total. Para determinação do Pi foi transferida alíquota de 1 mL do sobrenadante para balão volumétrico de 25 mL, ao qual foram adicionadas 2 gotas de p-nitrofenol. O pH da solução foi ajustado com solução de HCl 2,0 mol L⁻¹ até mudança de cor do indicador. A concentração de P foi determinada seguindo o método de Murphy e Riley (1962).

A determinação do P NaHCO₃ total foi realizada após digestão com K₂S₂O₈ (persulfato de potássio), conforme procedimento a seguir

Alíquota de 2 mL do extrato foi transferida para tubo de digestão e, em seguida, foram adicionados 3 mL de solução de H₂SO₄ 2,5 mol L⁻¹ e 0,5 g de K₂S₂O₈ com medida calibrada. A digestão foi feita em bloco aquecedor a 110°C por 1h e 45min, com aumento gradual da temperatura. Após o término da digestão, com a amostra fria, procedeu-se a transferência para balão volumétrico de 50 mL. O ajuste do pH da

solução e a determinação da concentração do P NaHCO₃ total foram realizados seguindo os mesmos procedimentos descritos para o Pi NaHCO₃. A concentração do Po NaHCO₃ foi obtida pela diferença entre o P NaHCO₃ total e o Pi NaHCO₃.

No outro tubo de centrífuga contendo 0,5 g de solo foi determinado o P associado a biomassa microbiana do solo, após fumigação. As amostras de solo foram tratadas com 1 mL de CHCl₃ estabilizado com amileno. Os tubos foram destampados, cobertos com papel absorvente e deixados em capela por 24 h. Ao término desse período foram adicionados 25 mL de solução de NaHCO₃ 0,5 mol L⁻¹ e o P foi extraído e determinado da mesma forma que o P NaHCO₃ total. A diferença entre o P NaHCO₃ fumigado e o P NaHCO₃ total resultou na medida do P da biomassa microbiana.

b) Po-HCl: Para o tubo com o sedimento reservado da etapa anterior foram transferidos 25 mL de solução de HCl 1 mol L⁻¹ e, em seguida, o sedimento foi ressuspensionado e mantido em agitação por 3 horas. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi destinado a determinação da concentração de P. O sedimento foi lavado com 10 mL de água deionizada, empregando agitação por 5 min, centrifugação e descarte da solução sobrenadante. O sedimento foi reservado. Na determinação do Pi e do P total neste extrato foram utilizados os mesmos procedimentos descritos na determinação do Po NaHCO₃. A concentração do Po HCl foi obtida por diferença entre o P total e o Pi.

c) Po-ácidos fúlvicos e húmicos: o sedimento resultante da etapa anterior foi ressuspensionado com 25 mL de solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ e a suspensão resultante foi agitada por 3 h. A amostra foi centrifugada e o sobrenadante foi destinado a determinação da concentração de P. O sedimento foi lavado com 10 mL de água deionizada e 10 mL de solução de cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹, centrifugado, o sobrenadante foi descartado e o sedimento foi transferido para uma cápsula de porcelana, seco e então reservado para a próxima extração.

Para separar o Po ácido fúlvico (Po-AF) do ácido húmico (Po-AH) do mesmo extrato foi retirada alíquota (10 mL), a qual foi acidificada para pH 1,0 a 1,5 com HCl concentrado. Nessas condições de pH os ácidos húmicos precipitam e os ácidos fúlvicos permanecem em solução. A amostra acidificada foi centrifugada e procedeu-se a determinação do Pi e do P total conforme já descrito nas etapas anteriores. Por

diferença foi determinado o Po-AF. Para determinação do Po-AH, o extrato obtido com NaOH sem acidificação foi digerido e nele foi determinado P total (Po-NaOH), conforme descrito para as extrações anteriores. O cálculo do Po-AH foi realizado pela diferença entre o Po-NaOH sem acidificação e o Po-AF total.

d) Po-residual: O sedimento da extração anterior que foi transferido para cápsula de porcelana foi seco em estufa a 65-70°C. O resíduo seco foi incinerado em mufla a 550°C por 60 min, as cinzas foram transferidas para tubo de centrífuga e agitadas com 25 mL de solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ por 6 h. O extrato foi centrifugado e o P residual foi determinado como descrito anteriormente para a fração Pi. A concentração de P foi determinada seguindo o método de Murphy e Riley (1962).

Os procedimentos descritos foram aplicados às amostras de solo coletadas antes da instalação dos experimentos, em 1997 (Tabela 4) e às amostras coletadas depois de vinte anos de aplicação dos tratamentos, cujos resultados serão apresentados e discutidos no item resultados e discussão.

3.5 Análise de resultados

Os dados foram submetidos à análise da variância (teste F) com aplicação do teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade para comparação de médias. A análise de regressão foi utilizada para avaliar os efeitos das doses de LE em cada fração de P. Todas as análises estatísticas foram realizadas com auxílio do programa Agroestat (2015).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Fracionamento do fósforo inorgânico

4.1.1 Fósforo inorgânico na fração solúvel

Os menores teores recuperados nesta fração são encontrados no LVef, ou seja, a passagem para formas menos solúveis do Pi no LVd foi menos intensa que no LVef (Tabela 5).

Tabela 5. Fracionamento de fósforo inorgânico em Latossolos após a adubação com lodo de esgoto por 20 anos.

Lodo de esgoto t ha ⁻¹	P-Solúvel	P-Al	P-Fe	P-Ocluído	P-Ca
LVef					
0	0,3 b	151,0 b	219,9 bc	435,1 a	125,3 a
100	0,1 b	122,8 b	200,6 c	437,1 a	121,0 a
200	4,8 a	205,6 b	289,3 ab	478,3 a	122,00 a
365	5,3 a	347,7 a	364,74 a	473,8 a	123,0 a
F tratamentos	29,58**	20,85**	12,48**	3,34 ^{ns}	0,02 ^{ns}
F Blocos	2,98 ^{ns}	8,19**	7,26**	5,57*	0,76 ^{ns}
CV	43,95%	23,70%	17,56%	6,21%	20,96%
LVd					
mg kg ⁻¹					
0	3,9 b	156,1 b	146,5 b	95,3 a	30,1 a
100	5,7 b	166,7 b	164,4 b	101,4 a	31,0 a
200	13,8 a	317,4 a	322,8 a	121,0 a	38,7 a
365	18,4 a	390,0 a	377,3 a	122,2 a	34,3 a
F tratamentos	23,51**	14,04**	12,48**	2,45 ^{ns}	3,08 ^{ns}
F Blocos	1,06 ^{ns}	3,83*	3,64*	3,46*	0,68 ^{ns}
CV	30,05%	26,64%	28,73%	17,73%	14,72%

Médias seguidas pelas mesmas letras nas colunas não diferem entre si. LVef: Latossolo Vermelho eutroférico. LVd: Latossolo Vermelho distrófico. CV: coeficiente de variação. Ns: não significativo pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

No LVef os teores encontrados nos tratamentos com as maiores doses do adubo orgânico (200 e 365 t ha⁻¹) apresentaram aumento médio no P-solúvel de 5 mg kg⁻¹ de P em relação à fertilização mineral e à dose 100 t ha⁻¹ de LE (Tabela 5).

O P-solúvel representado pelo P extraído com NH_4Cl , está dissolvido na solução e fracamente retido a fase sólida (Kovar e Pierzynski, 2009). Geralmente, em solos muito intemperizados a recuperação pelo extrator NH_4Cl é baixa, pois o ânion Cl^- não substitui o fosfato adsorvido devido à forte capacidade de adsorção do P. Muitas vezes, os resultados obtidos ficam abaixo do limite de detecção do método, que é $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ (Braos et al., 2020).

As maiores doses de LE aplicadas sugerem o acúmulo de P ao longo dos 20 anos no LVef e podem ter favorecido a menor adsorção de P em decorrência da diminuição da energia de ligação com os coloides ao aumentar a saturação nos sítios. Barrow (2015) relata esse efeito como poupador de fosfato, pois nas aplicações iniciais há maior adsorção de P, que diminui a eficácia da adubação, mas com a saturação dos sítios de adsorção após sucessivas aplicações, possivelmente houve aumento da eficácia das aplicações subsequentes, ou seja, menos P_i foi adsorvido.

A capacidade máxima de adsorção de P do LVef, definida pelos teores de argila e pela mineralogia da fração (Tabela 1), não foi atingida com a aplicação de fertilizantes minerais e a menor dose de LE. O uso prolongado de adubo com altos teores de P é diretamente proporcional ao acúmulo de até dois terços da dose aplicada, levando à saturação progressiva dos solos (Hooda et al., 2001). Porém, este efeito não foi notado quando foram aplicados fertilizantes minerais e a menor dose de LE.

O teor de P-solúvel no LVd aumentou aproximadamente 11 mg kg^{-1} quando as maiores doses do adubo orgânico (200 e 365 t ha^{-1}) foram aplicadas, em comparação ao tratamento fertilização mineral e a menor dose do adubo orgânico (100 t ha^{-1}) (Tabela 5). Esses fatos ajudam a explicar a interação da adubação orgânica com LE na disponibilidade de P em solos muito intemperizados. Normalmente, nesses tipos de solos a passagem de P_i para formas menos solúveis ocorre rapidamente, devido a energia de ligação entre o nutriente e a matriz da fase sólida, composta por adsorventes com alta afinidade por P, como os óxidos e hidróxidos de Fe e Al, muitas vezes em teores muito altos (Kruse et al., 2015).

A aplicação do LE mostrou-se eficiente em manter o P_i solúvel ou fracamente adsorvido, mesmo após um ano de sua última aplicação (outubro de 2017), conforme

verificado por Lemming et al. (2019). Esse resultado foi atribuído ao fato de os LEs serem excelentes fonte de P (Tabela 1) e a aplicação por longos períodos permitiu seu acúmulo no solo. Deste modo, o P solúvel estava prontamente disponível para as plantas, poderia lixiviar para as camadas abaixo da arável ou ser perdido por erosão.

4.1.2 Fósforo inorgânico ligado ao alumínio e ao ferro

As frações de P-Al e P-Fe representam P recém adsorvido (Otani e Ae, 1997) e, mesmo não estando prontamente disponíveis, constituem importante reservatório de P e apresentam alta correlação com o P absorvido pelas plantas (Alleoni, Fernandes e Correia, 2012) e com o P extraído pelo método da resina (Braos et al., 2020). A labilidade segue a ordem P-Al > P-Fe.

Os solos apresentaram distribuições diferentes de P-Al e P-Fe, certamente em função da quantidade da fração argila, da mineralogia da fração, da cristalinidade dos óxidos e do teor de matéria orgânica do solo (Tabela 2). No LVd, o teor de matéria orgânica aumentou ao longo do tempo com a aplicação do LE, efeito que não ocorreu no LVef (Tabela 2).

A fração P-Fe foi maior no LVef, enquanto no LVd o predomínio foi da fração P-Al (Tabela 5). No LVef, a aplicação de LE por 20 anos proporcionou aumento de aproximadamente 197 mg kg⁻¹ de P-Al e 145 mg kg⁻¹ de P-Fe, na dose de 365 t ha⁻¹ em comparação com a fertilização mineral. A dose 100 t ha⁻¹ de LE resultou em teores 89 e 164 mg kg⁻¹ de P-Fe menores do que o recuperado no fracionamento, nas maiores doses de LE.

No LVd, a aplicação das maiores doses (365 e 200 t ha⁻¹) resultaram em aumento médio de 234 e 161 mg kg⁻¹ de P-Al, e de 231 e 176 mg kg⁻¹ de P-Fe, respectivamente, em relação a fertilização mineral (Tabela 5).

O aumento do teor de P em frações com maior possibilidade de retorno à solução no LVd (Tabela 5) pode estar relacionado a dois fatores: a maior proporção de gibbsita (Tabela 2) e, ao longo do tempo, ao aumento médio de 29% no teor de matéria orgânica do solo (Tabela 2). O aumento do teor de matéria orgânica contribui para aumentar a disponibilidade de P ao diminuir a área exposta da superfície dos

sorventes de fosfato (Gérard, 2016), ao reduzir a força de adsorção de P (Nobile et al., 2020) e ao aumentar a dessorção de P (Yang, Chen e Yang, 2019).

Ademais, o baixo valor de pH dos Latossolos favorece o maior acúmulo de P nessas frações, pois aumenta a geração de cargas positivas na superfície dos óxidos, ou seja, aumenta o potencial elétrico nas superfícies de sorção, devido a ação de íons Fe e Al na solução (Barrow, 2017; Braos, 2017).

4.1.3 Fósforo inorgânico ocluído

Os teores de P-ocluído nos solos em estudo foram muito distintos (Tabela 5). No LVef foi recuperado o maior teor em todo fracionamento, em média 456 mg kg^{-1} , indicando que este solo atua como dreno de P, que migrou para formas menos solúveis com maior intensidade ao longo do tempo. No LVd, o teor de P nesta fração foi, em média, 110 mg kg^{-1} , menor do que o obtido nas frações P-Al e P-Fe.

O maior teor de P-ocluído recuperado no LVef deve-se a textura do solo, no qual há mais de 500 g kg^{-1} de argila. Em solos de regiões tropicais, caulinita, óxidos-hidróxidos de Fe (hematita e goethita) e de Al (gibbsita) estão presentes nesta fração em grandes quantidades e possuem alta capacidade de adsorção de P (Gérard, 2016; Rodrigues et al., 2016; Wang et al., 2016). Os hidróxidos de Fe recém-formados ou amorfos, presentes em maior teor no LVef (Tabela 2), têm áreas de superfície reativas muito maiores do que os hidróxidos de Fe cristalinos e, por isso, adsorvem mais P (Fink et al., 2016).

A menor relação $Ct/(Ct+Gb)$ indica menor proporção de caulinita no LVef (Tabela 2), o que pode ser a causa da maior oclusão de P neste solo. A capacidade de ligação do fosfato com óxidos é maior devido a área de superfície específica desses coloides e em função do pH do solo. Adicionalmente, no LVef a presença de hematita é maior (Tabela 2) e o óxido exerce grande influência na disponibilidade de P (Teles et al., 2017). Além disso, o teor inicial de P-ocluído neste Latossolo era em torno de 300 mg kg^{-1} (Tabela 4), e em todos os tratamentos houve aumento de até aproximadamente 150 mg kg^{-1} , indicando um possível limite da capacidade do solo em adsorver P.

No LVd, a textura e o teor de matéria orgânica do solo são muito diferentes em relação ao LVeF e, deste modo, estes atributos podem explicar a menor oclusão de P (Fink et al., 2016), comparada aos demais compartimentos avaliados no fracionamento.

Nos dois solos, a adubação orgânica com LE não ocasionou diferença no P-ocluído em relação à fertilização mineral (Tabela 5), como esperado que ocorresse, provavelmente porque no LE há predomínio de formas inorgânicas do nutriente (Tabela 3). Essa característica do adubo orgânico pode favorecer a adsorção específica, ou ainda, a lenta difusão do fosfato nos microporos, formando P ocluído (Kruse et al., 2015; Barrow, 2017). Solos mais gibbsíticos como o LVeF tendem a ter maior quantidade de microporos em relação aos solos mais cauliniticos (LVd) e essas interações favorecem o acúmulo nesta fração em solos intemperizados (Uygun, Durgun e Senol, 2017) além do envelhecimento do P (Barrow, 2015).

4.1.4 Fósforo inorgânico ligado ao cálcio

O Pi associado ao Ca é uma fração que não está prontamente disponível em escala de tempo relativamente curta (Chikuvire, Muchaonyerwa e Zengeni, 2018) constituindo, juntamente com o P-ocluído, a fração Pi não disponível.

Os teores desta fração recuperados no LVeF e no LVd foram, em média, 122,0 e 37 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 5). A baixa distribuição do P-Ca em regiões sub e tropicais é decorrente da pedogênese do solo, uma vez que, nestas regiões, quase toda a apatita primária foi dissolvida. Deste modo, o P liberado pelo intemperismo é modificado por microrganismos do solo e por plantas e redistribuído em diferentes formas (orgânico, adsorvido e reprecipitado) no solo (Helfenstein et al., 2018). Neste sentido, os teores de P-Ca encontrados nos Latossolos estudados são menores porque o P está redistribuído nas demais frações, sendo esse comportamento já existente antes da alteração do solo pela aplicação de fertilizantes minerais e de LE (Tabela 3).

Tanto no LVeF, quanto no LVd, a adubação não provocou nenhum efeito significativo dos tratamentos nessa fração, corroborando com Su et al. (2007). O baixo pH dos Latossolos (Tabela 2) desfavorece a precipitação de P com Ca e, assim, a

fração P-Ca é formada principalmente pelo P residual dos minerais primários que apresentam baixa solubilidade e pela associação de P ao Ca fornecido pelos corretivos de acidez do solo (Alleoni, Fernandes e Correia, 2012; Rodrigues et al., 2016) que são aplicados anualmente na área, e pela aplicação do LE (Siddique e Robinson, 2003), que contém em média 20 g kg⁻¹ de Ca (Yada et al., 2015).

4.2 Fracionamento do fósforo orgânico

As formas orgânicas de P apresentam grau de labilidade diferente, dependente de fatores como tipo de adubação, característica do material, do ambiente edáfico e da atividade microbiana (Mackay et al., 2017). As transformações nas frações de P em decorrência do tipo de solo e das práticas de manejo afetam a dinâmica de P do solo.

4.2.1 Fósforo orgânico extraído com NaHCO₃

A fração Po lábil é representada pelo P associado à biomassa microbiana e às formas extraídas com solução de NaHCO₃, que reestabelecem o equilíbrio com o P solução de forma relativamente rápida. As formas de Po extraídas com NaHCO₃ representam o Po de fácil mineralização (Aulakh et al., 2003), ou seja, moléculas de baixo peso molecular.

Os dados de biomassa microbiana não foram apresentados, pois os teores recuperados na extração foram abaixo do limite de detecção. A forma de tratamento e armazenamento das amostras pode afetar profundamente a distribuição e os resultados dos reservatórios de Po em esquemas de fracionamento (Turner et al., 2005). Provavelmente esse resultado foi obtido em função do intervalo longo entre a data de coleta e a realização das análises do fracionamento. Oehl et al. (2001) relataram também que quanto maior o teor de P na solução (ou seja, maior disponibilidade) menor é o Po da biomassa. Isso porque, em situações de deficiência, os microrganismos acumulam P em suas células como forma de reserva, mas à medida que a disponibilidade aumenta, o acúmulo diminui porque não é necessário e requer gasto de energia.

A adição de LE durante 20 anos levou a resultados diferentes em cada solo quanto aos teores de Po-NaHCO_3 (Tabela 6). Após a aplicação de adubos orgânicos e fertilizantes minerais por duas décadas, o teor de Po-NaHCO_3 foi aumentado em 116% no LVef (em média), enquanto no LVd, apenas nas maiores doses do adubo orgânico ocorreu aumento desta fração (Tabelas 4 e 6).

Tabela 6. Fracionamento de fósforo orgânico em Latossolos após a adubação com lodo de esgoto por 20 anos.

Tratamentos	P- NaHCO_3	P-HCl	P-AF	P-AH	P- H_2SO_4
LVef					
..... mg kg ⁻¹					
0 t ha ⁻¹	23,5 a	12,1 bc	60,4 b	29,2 b	237,2 b
100 t ha ⁻¹	19,2 a	8,5 c	58,0 b	29,7 b	237,1 b
200 t ha ⁻¹	21,4 a	16,2 ab	61,6 b	30,1 b	221,4 b
365 t ha ⁻¹	25,4 a	21,2 a	94,8 a	44,6 a	262,1 a
F tratamentos	2,74 ^{ns}	14,34*	12,96**	8,12**	16,28**
F Blocos	0,13 ^{ns}	0,32 ^{ns}	1,87 ^{ns}	2,57 ^{ns}	2,08 ^{ns}
CV	16,13%	22,26%	15,77%	17,59%	3,89%
LVd					
..... mg kg ⁻¹					
0 t ha ⁻¹	8,2 c	11,9 b	29,2 b	14,8 a	49,9 c
100 t ha ⁻¹	9,9 bc	15,5 ab	34,2 b	15,5 a	48,1 c
200 t ha ⁻¹	14,5 b	14,7 ab	38,3 b	22,2 a	58,5 b
365 t ha ⁻¹	39,9 a	22,7 a	51,6 a	24,5 a	66,7 a
F tratamentos	122,40**	4,75*	15,10**	1,84 ^{ns}	28,07**
F Blocos	1,93 ^{ns}	0,22 ^{ns}	0,58 ^{ns}	0,76 ^{ns}	4,10*
CV	16,04%	29,20%	14,46%	41,33%	6,49%

Médias seguidas pelas mesmas letras nas colunas não diferem entre si. LVef: Latossolo Vermelho eutroférico. LVd: Latossolo Vermelho distrófico. CV: coeficiente de variação. Ns: não significativo pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

No LVef, a adição do adubo orgânico não resultou em aumento da fração em comparação ao tratamento fertilização mineral. Em média, a recuperação foi de 22,4 mg kg⁻¹ de P, o que representa aproximadamente 6% do Po determinado no fracionamento (Tabela 6).

No LVd, o Po-NaHCO_3 representou 12% do Po recuperado no fracionamento. A dose acumulada em 365 t ha⁻¹ do adubo orgânico proporcionou aumento de 31,7

mg kg⁻¹ no Po-NaHCO₃ em comparação a fertilização mineral e, em média, 24,9 mg kg⁻¹ para os demais tratamentos adubados com LE (Tabela 6).

Como esperado, foi obtido maior teor de Po-NaHCO₃, em média 22,4 mg kg⁻¹ (Tabela 6) no LVef, em decorrência da menor velocidade de mineralização do material orgânico promovida pela atividade microbiana menos intensa (Brady e Weil, 2013) e pelo conteúdo de MOS ser maior em comparação ao LVd (Tabela 2). As frações P-facilmente disponíveis e Po total são correlacionadas positivamente com o teor de carbono do solo, o que confere a MOS um papel fundamental na manutenção da disponibilidade de P (Maranguit, Guillaume e Kuzyakov, 2017).

A persistência de frações mais lábeis de Po nos Latossolos após a aplicação do adubo orgânico pode ter relação com o alto teor de Pi disponível (Tabela 2) e em frações moderadamente lábeis, que fornecem o nutriente para manutenção da parte viva do solo e contribuem para manter as reservas de Po lábil (Koch et al., 2018; Maharjan et al., 2018).

Normalmente, o teor de Pi disponível em solos intemperizados é baixo devido à forte interação entre o nutriente e as superfícies reativas da fração argila (óxidos de Al e Fe) (Milić et al., 2019), conferindo à mineralização de Po grande importância para manter o suprimento de P adequado. Nos Latossolos estudados, a quantidade de Pi disponível não acompanha essa afirmação, pois a adubação com LE e fertilizantes minerais por 20 anos garantiram altos teores do nutriente e, deste modo, contribuíram para o acúmulo sustentável de Po nesta fração, principalmente no LVef, e na dose 365 t ha⁻¹ no LVd (Tabela 6).

4.2.2 Fósforo orgânico extraído com HCl

O Po-HCl é classificado como um conjunto de formas de P moderadamente lábil. A extração de Po com HCl melhora a recuperação das frações de P ligadas às substâncias húmicas, pois remove cátions polivalentes e dissolve sais de ésteres orgânicos de fosfato que são relativamente insolúveis em solução alcalina (Turner et al., 2005).

Após 20 anos de aplicação do adubo orgânico na maior dose testada, o teor de Po-HCl aumentou 107% no LVef e 96% no LVd em comparação à condição inicial do experimento (Tabelas 4 e 6).

Nos Latossolos esta fração representou o menor teor recuperado no esquema de fracionamento, 4% do Po no LVef e 11% no LVd (Tabela 6), provavelmente, em função do baixo teor de Po-HCl encontrado no LE (Tabela 3). No LVef, a dose acumulada em 100 t ha⁻¹ de adubo orgânico apresentou comportamento semelhante ao tratamento que recebeu fertilização mineral, resultando, em média, 10,3 mg kg⁻¹ de P, o menor teor de Po-HCl, quando comparado a dose acumulada em 365 t ha⁻¹ (Tabela 6). O teor de Po-HCl é pequeno em solos tropicais, conforme relatado por Braos (2017), e somente a maior dose acumulada de LE produziu efeito significativo em relação a fertilização mineral.

No LVd, a fertilização mineral apresentou diminuição do teor de Po em 10,8 mg kg⁻¹ em comparação com a maior dose do adubo orgânico (Tabela 6).

A atividade bioquímica do solo tem potencial para mineralizar o P de frações moderadamente lábeis, como as da fração Po-HCl (que extrai formas lábeis em associação com a matéria orgânica particulada, e não lábeis associadas a fosfatos de inositol) e redistribuí-las nas demais frações. A maior labilidade da fração Po-HCl pode ter ocasionado seu menor acúmulo ao longo de 20 anos de aplicação do adubo orgânico.

4.2.3 Fósforo orgânico extraído com NaOH (ácidos fúlvicos e húmicos)

O Po-AF representa o P ligado aos ácidos fúlvicos, fração moderadamente lábil, e o Po-AH, o P ligado aos ácidos húmicos, que possuem maior peso molecular.

A aplicação em longo prazo de LE como adubo orgânico teve impacto direto no status de Po-AF dos Latossolos, fazendo com que o P ligado a esta fração fosse maior que o encontrado na fração AH, semelhante ao resultado encontrado por Braos et al. (2020).

O Po-AF representou a segunda maior forma de Po recuperada após 20 anos de adubação orgânica com LE, sendo 18% no LVef e 26% no LVd. O teor de Po-AF

aumentou em 34,7 mg kg⁻¹ no LVef e 17,8 mg kg⁻¹ no LVd, com a aplicação da maior dose de adubo orgânico em relação aos demais tratamentos (Tabela 6).

O P-AH no LVef e no LVd representou 9 e 13%, respectivamente, do teor recuperado de Po (Tabela 6). No LVef ocorreu aumento de aproximadamente 14 mg kg⁻¹ do Po-AH, quando comparada a maior dose de LE acumulada (365 t ha⁻¹) com os demais tratamentos. No LVd, a aplicação do adubo orgânico não resultou em aumento dessa fração, em relação ao uso de fertilizantes minerais (Tabela 6).

No LE, a fração AF exibiu maior teor (Riffaldi, Sartori e Levi-Minzi, 1982) e isso explica a máxima distribuição de Po nesta fração após as sucessivas aplicações. Além disso, o LE apresenta altos teores de nitrogênio, celulose e hemicelulose, e esses atributos têm potencial contribuição na diminuição de moléculas mais estáveis da matéria orgânica (Talbot e Treseder, 2012), como os AH. Aliado a esse comportamento, o mecanismo da redistribuição de fosfatos orgânicos entre os grupos húmicos envolve a força da ligação entre o Po e os metais. Nos solos muito intemperizados, ao fracionar a matéria orgânica, a quantidade de P redistribuída do grupo AH para o grupo AF pode aumentar, resultado do impacto ácido ou alcalino no solo que rompe as ligações entre metais e os componentes orgânicos que contêm P (Makarov e Malysheva, 2006).

O LE apresentou maior proporção de Pi em sua composição (Tabela 3) e a disponibilidade do nutriente favorece o acúmulo das formas orgânicas no solo, uma vez que é mineralizada em menor escala após duas décadas de aplicação contínua. As formas orgânicas de P presentes no lodo são representadas por monoésteres e diésteres de ortofosfato, ácido fítico e fosfonatos (Turner et al., 2002; Smith, Cade-Menun e Tibbett, 2006; He et al., 2010) e, portanto, têm o potencial de fornecer quantidades significativas de fosfatos de inositol ao sistema, que podem associar-se as frações húmicas através de pontes metálicas de Al e Fe (Gerke, 2015) ou através de cátions polivalentes, como Ca²⁺ (Turner et al., 2005) e, deste modo, persistir no solo.

A mudança no manejo dos Latossolos com a adubação orgânica tem efeitos substanciais na disponibilidade de Po, favorecendo acúmulo do nutriente nas frações AF e AH. Esse resultado é muito importante, pois atribuiu ao uso de LE como adubo orgânico em solos tropicais caráter sustentável ao garantir acúmulo de P em reservas

que podem ser mineralizadas e acessadas pelas culturas no decorrer de seu desenvolvimento.

4.2.4 Fósforo orgânico extraído com H_2SO_4

A fração de Po extraída com H_2SO_4 (Po- H_2SO_4) constitui a fração ligada a humina ou residual, que representa a fração mais recalcitrante determinada pelo fracionamento.

Ao longo do tempo, o teor de Po nesta fração foi crescente nos dois Latossolos somente em tratamentos que receberam a maior dose do adubo orgânico (Tabelas 4 e 6). O esquema de fracionamento recuperou nesta fração a maior quantidade de Po dos Latossolos avaliados, equivalente a 63% no LVef e 38% no LVd (Tabela 6), corroborando com a afirmação de Condron e Newman, (2011) de que proporções de P residual são muito altas em solos tropicais pois são muito intemperizados.

A adubação orgânica com LE durante 20 anos proporcionou aumento moderado da fração residual apenas nos tratamentos com as maiores doses acumuladas do adubo orgânico. No LVef, na dose acumulada em $365 t ha^{-1}$ de LE foram recuperados $40,7 mg kg^{-1}$ de Po residual a mais, em comparação a segunda maior dose de LE acumulada ($200 t ha^{-1}$), e $24,96 mg kg^{-1}$ em comparação aos demais tratamentos (Tabela 6).

No LVd, o comportamento da fração residual foi semelhante entre os tratamentos com fertilização mineral e $100 t ha^{-1}$, que exibiram teores médios de $49,0 mg kg^{-1}$ de P. Os maiores teores recuperados neste solo foram obtidos nas maiores doses de LE acumuladas (Tabela 6).

O pouco efeito da adubação orgânica nas doses 100 e $200 t ha^{-1}$ nesta fração são explicados em decorrência da atividade das fosfatases no solo, que aumentou no LVef (Yada et al., 2015), e pode ter convertido frações mais recalcitrantes em formas de Po mais lábeis (Houben et al., 2019), reforçando a resposta da maior redistribuição de Po-AF e Po-AH, após 20 anos de adubação orgânica.

A compreensão da natureza e dinâmica do P residual é especialmente importante, pois em muitos solos esse reservatório pode representar uma proporção

significativa do P total, e também porque sua inacessibilidade pelas plantas pode ser questionável (Condrón e Newman, 2011).

A persistência da fração residual de Po tem também relação com sua associação aos componentes minerais dos Latossolos. Quando a associação acontece o Po torna-se resistente à hidrólise química e enzimática (Brannon e Sommers, 1985), assim como ocorre com as frações húmicas anteriormente citadas.

4.3 Relações entre formas de fósforo nos Latossolos

O efeito da adubação orgânica com LE por longos períodos nos Latossolos apresentou efeitos diferentes na distribuição de P em formas orgânicas e inorgânicas. No LVef, as frações de Pi solúvel, Fe, e ocluído foram ajustadas a modelo linear crescente com o aumento das doses, com coeficientes de determinação na regressão de 0,76; 0,88 e 0,66, respectivamente. O teor de P-Al apresentou ponto de mínimo em 140,3 mg kg⁻¹ de P na dose 1,3 t ha⁻¹ de LE (Figura 5 a).

Os resultados indicam que a aplicação de LE no LVef favoreceu a distribuição de Pi em frações com maior afinidade com a fase sólida em regiões tropicais (P-Al). Porém, com o passar do tempo, o nutriente tende a migrar para formas menos lábeis (Uygur, Durgun e Senol, 2017) e, deste modo, o solo passa a atuar como dreno de P, uma vez que, o teor de P-ocluído foi o maior recuperado no fracionamento (Figura 5 a).

Os teores de Pi aumentaram linearmente com a adição de LE por 20 anos no LVd, em quase todas as frações, com exceção de P-Ca (Figura 5 b). Esses resultados demonstram uma menor retenção de P-Ca e P-ocluído, indicando que o P aplicado via LE está distribuído em outras frações mais solúveis, mesmo após 300 dias da última aplicação, corroborando com os resultados de Houben et al. (2019). Nesse sentido, o solo atua lentamente como dreno do nutriente e o aumento dos teores de Pi ligado à Al e Fe indicam crescimento no reservatório de P prontamente disponível do solo (Crews e Brookes, 2014), sugerindo que a adição de LE pode fornecer P disponível em longo prazo.

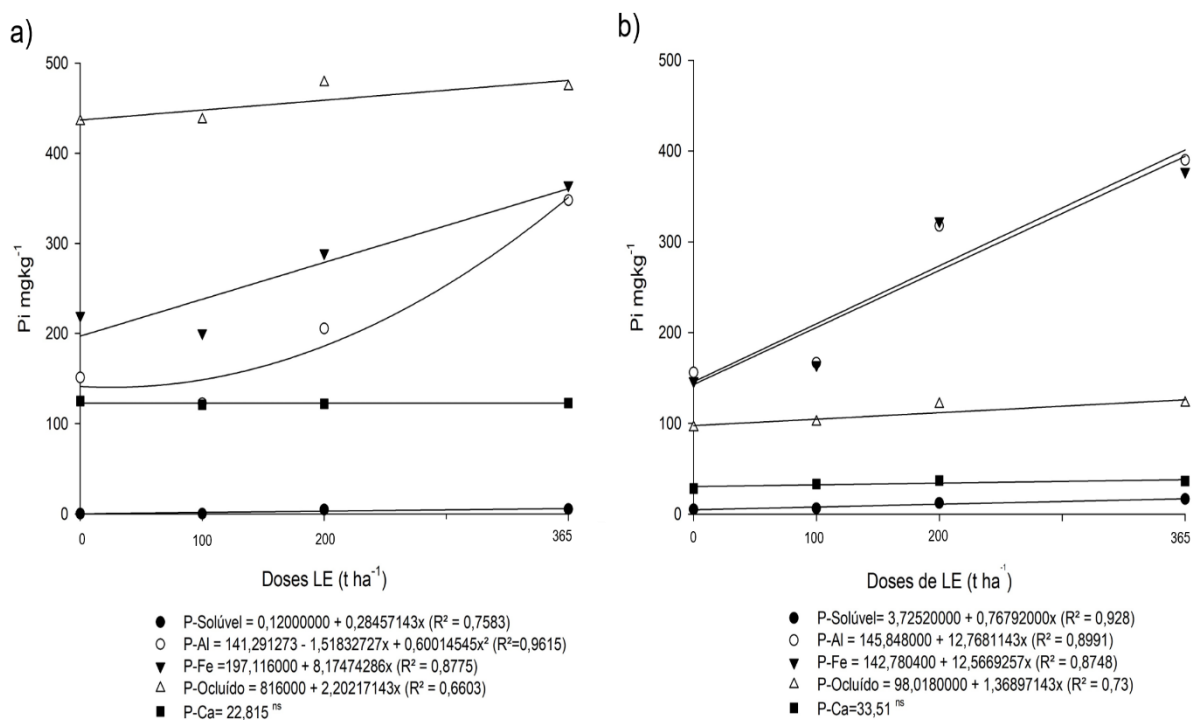


Figura 5. Conteúdo de P nas frações P solúvel, P-Al, P-Fe, P-ocluído e P-Ca, em (a) Latossolo Vermelho eutroférico e (b) Latossolo Vermelho distrófico, em função de doses de lodo de esgoto acumuladas em 20 anos.

A baixa disponibilidade de Pi é um limitante da produtividade em solos tropicais, mas, a adubação via LE por vinte anos tem aumentado seu teor nos Latossolos. Apesar deste aumento ser importante para manutenção da fertilidade do solo, ele alerta para necessidade de monitoramento da qualidade dos recursos hídricos próximos as áreas manejadas com LE. Nas áreas de aplicação de LE o resíduo precisa ser incorporado ao solo e, por isso, as perdas de solo por processos erosivos podem ser maiores e ocasionar a eutrofização de corpos d'água.

Contudo, como a distribuição de Pi nos reservatórios do solo apresenta maiores teores em formas mais estáveis em decorrência da mineralogia dos Latossolos, o uso da adubação com LE se mostra uma prática segura. As mudanças no manejo do solo têm influência direta na disponibilidade e estabilidade de P, ao aumentar as perdas (por processos erosivos) ou transformá-lo em compostos mais recalcitrantes (Maranguit, Guillaume e Kuzyakov, 2017), com menor possibilidade de retorno à solução do solo.

As frações de Po-HCl e Po-AH do LVef apresentaram ajuste linear crescente em função das doses acumuladas do adubo orgânico. Os teores de Po apresentaram ajuste quadrático devido a adubação orgânica nas frações AF e residual do LVef, com pontos de mínimo em 57,4 e 226,7 mg kg⁻¹ de P nas doses 4,6 e 7,8 t ha⁻¹ de LE, respectivamente (Figura 6 a).

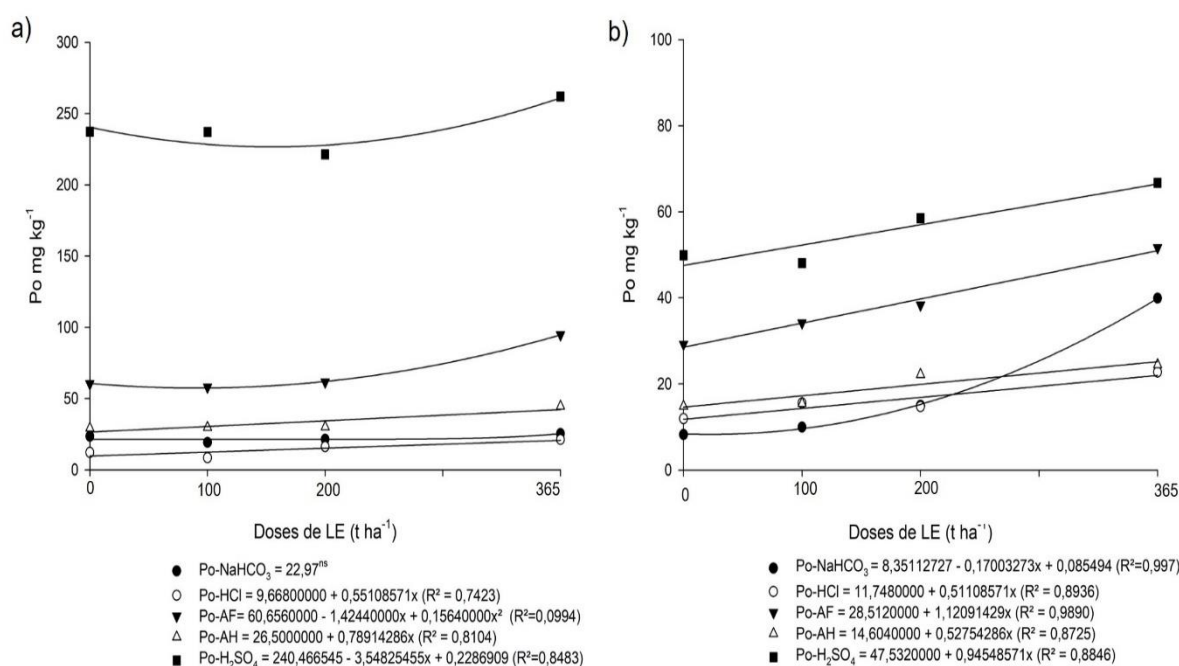


Figura 6. Conteúdo de Po nas frações NaHCO₃, HCl, AF, AH e H₂SO₄, em (a) Latossolo Vermelho eutroférrico e (b) Latossolo Vermelho distrófico em função de doses de lodo de esgoto acumuladas em 20 anos.

No LVd, apenas a fração Po-NaHCO₃ apresentou comportamento quadrático, com ponto de mínimo de 8,3 mg kg⁻¹ de P na dose 8,3 t ha⁻¹ de LE. Esse aumento é muito importante, porque apesar de pequena, a fração Po-NaHCO₃ compreende o Po lábil do solo, uma fração disponível e não contabilizada na recomendação de adubação. A mineralização de Po pode fornecer mais de 5 kg ha⁻¹ de P por dia (Oehl *et al.*, 2001). Nas demais frações, o comportamento das frações de P em função das doses de LE foi linear crescente (Figura 6 b), o que tem relação com o aumento do teor de MOS (Tabela 2) após 20 anos de aplicações de LE.

Nos dois Latossolos as frações moderadamente lábil e pouco lábil representaram os maiores reservatórios de Po (Figuras 5 e 6). Compostos de Po, como diésteres de fosfato, tendem a ser mineralizados mais rapidamente, e a

amostragem do solo foi realizada após um ano da última aplicação do adubo orgânico. Mesmo assim foi possível detectá-los, pois esses compostos podem penetrar nos espaços intercalares das argilas em solos ácidos (Greaves e Wilson, 1969).

A adsorção de fosfatos inositol, como o ácido fítico, ao solo rico em óxidos de Fe e Al pode explicar o incremento dos teores de Po após sucessivas aplicações de adubo orgânico. Smith, Cade-Menun e Tibbett (2006) verificaram que o fosfato de inositol era o mais comum após aplicação de LE ao solo e atribuíram sua estabilidade à associação aos coloides minerais do solo.

Os dois Latossolos apresentaram aumento no teor de Pi e Po após adubação orgânica em longo prazo. Os teores de Po foram menores do que os de Pi, corroborando com os resultados de Alleoni, Fernandes e Correia (2012), Lemming et al. (2019) e Nobile et al. (2020), provavelmente devido a predominância de formas inorgânicas de P no LE e sua alta interação com a fase coloidal dos solos avaliados.

5 CONCLUSÕES

A adubação com LE por longos períodos altera a distribuição do P em todas as frações dos Latossolos. No LVef leva ao acúmulo de Pi em frações pouco solúveis e moderadamente solúveis, e no LVd leva ao aumento das frações moderadamente solúveis, compartimentos que podem suprir o P da solução mais facilmente em relação aos fertilizantes fosfatados minerais.

A distribuição de Pi segue a ordem: (i) no LVef: P-ocluído>P-Fe>P-Al>P-Ca>P-solúvel; (ii) no LVd: P-Al>P-Fe>P-ocluído>P-Ca>P-solúvel. A distribuição de Po segue a mesma ordem para os dois Latossolos: P-H₂SO₄>P-AF>P-AH>P-NaHCO₃>P-HCl. Após a adubação orgânica o P aplicado migra para reservatórios mais estáveis, garantindo segurança ambiental com a adubação orgânica via LE.

A adubação prolongada com LE aumenta todas as formas de Po, incluindo as frações lábil, moderadamente lábil e não lábil, principalmente nas maiores doses acumuladas. A manutenção de maiores teores de P em frações solúveis, lábeis e moderadamente lábeis é vantajosa, fortalece a sustentabilidade da aplicação do LE como adubo orgânico em regiões tropicais ao prevenir o esgotamento das reservas

do nutriente e diminui a dependência de fertilizantes fosfatados provenientes de reservas internacionais.

O LE tem potencial para substituir a adubação fosfatada mineral. Na menor dose avaliada, o LE foi semelhante ao tratamento controle (adubação mineral), ou seja, a aplicação anual de 5 t ha^{-1} no plantio é suficiente para fornecer o que as plantas precisam. Contudo, a aplicação de altas doses ao longo de muito tempo pode ter saturado os sítios de retenção de P do solo, o que alerta quanto a um possível risco de contaminação das águas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Infelizmente, o emprego do LE como adubo orgânico é uma prática pouco estimulada no Brasil em virtude do preconceito por sua origem. Os resultados obtidos ao longo das duas décadas de aplicação do adubo em solos tropicais podem estimular o aproveitamento do lodo na agricultura e proporcionar diversos benefícios econômicos e ambientais.

Segundo dados levantados com a ETE de Monte Alto/SP, o envio do lodo para destinação final em aterro sanitário custa para a unidade da empresa de saneamento básico do Estado de São Paulo mais de R\$ 180.000,00 por ano. Deste modo, o aproveitamento agrícola do lodo diminui os custos operacionais da ETE, reduz a pressão por busca de áreas para instalação de aterros e aumenta o tempo de vida útil deste tipo de empreendimento, já que o volume do resíduo ocupa grandes porções e colabora para atingir sua capacidade máxima em menor intervalo de tempo.

A reciclagem dos nutrientes presentes em resíduos oriundos de sistemas de tratamento de águas residuais transforma e confere valor ao lodo, que antes era visto como resíduo, mas, atualmente passa a ter caráter de matéria-prima, principalmente para produção de fertilizantes. O lodo apresenta, em média, 20 g kg^{-1} de P, e por isso sua utilização como fonte do nutriente é uma alternativa para diminuir o uso da rocha fosfatada, mais atrativa inclusive do que outros resíduos orgânicos, a exemplo do esterco bovino que apresenta, em média, $9,5 \text{ g kg}^{-1}$ de P.

A adubação orgânica com LE foi eficiente em aumentar o teor de P disponível em todos os tratamentos, ultrapassando os teores de referência quanto a

recomendação de adubação para manutenção da fertilidade do solo. Esse efeito causaria preocupação em regiões de clima temperado por conta da lixiviação do ânion fosfato, mas, em solos do Brasil, em decorrência da adsorção, este não é fator preocupante. A maior preocupação com a contaminação do ambiente pelo nutriente se dá pela perda de solo que ocorre pela ação de processos erosivos, que são facilitados pelo sistema de cultivo convencional utilizado para incorporar o LE anualmente.

A principal implicação dos resultados ora apresentados está relacionada a definição da dose de lodo a ser aplicada, já que o critério adotado é baseado apenas na quantidade de nitrogênio requerida pelas culturas. Talvez seja mais barato e sustentável usá-lo como fonte de P, pois apenas a aplicação anual de 5 t ha⁻¹ no plantio é suficiente para fornecer o que as plantas precisam.

Para explicar melhor as interações entre o solo e seus atributos na dinâmica do P em áreas adubadas com LE será necessário estudar os processos existentes no solo que conduzem a ciclagem de P nos agroecossistemas. Assim, para pesquisas futuras é interessante vincular os resultados obtidos no fracionamento com os de espectroscopia de ressonância magnética nuclear que caracterizaram os compostos fosfatados, a atividade enzimática do solo, como atividade de fosfatases, o fracionamento do nutriente em camadas abaixo da arável e a interação do nutriente com metais pesados que são adicionados na área via adubação orgânica com lodo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alleoni LRF, Fernandes AR, Correia BL (2012) Sequential extraction of phosphorus in an Oxisol amended with biosolids in a long-term field experiment in Brazil. **Agriculture, Ecosystems & Environment** 161:145–151. doi: 10.1016/J.AGEE.2012.07.029.

Aulakh MS, Kabba BS, Baddesha HS, Bahl GS, Gill MPS (2003) Crop yields and phosphorus fertilizer transformations after 25 years of applications to a subtropical soil under groundnut-based cropping systems. **Field Crops Research**. 83(3):283–296. doi: 10.1016/S0378-4290(03)00078-9.

Barrow NJ (2015) Soil phosphate chemistry and the P-sparing effect of previous phosphate applications. **Plant and Soil** 397(1–2):401–409. doi: 10.1007/s11104-015-2514-5.

Barrow NJ (2017) The effects of pH on phosphate uptake from the soil. **Plant and Soil**. 410:401–410. doi: 10.1007/s11104-016-3008-9.

Brady NC, Weil RR (2013) **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. 3ªed. Bookman.

Brannon CA, Sommers LE (1985) Stability and mineralization of organic phosphorus incorporated into model humic polymers. **Soil Biology and Biochemistry** 17(2): 221–227. doi: 10.1016/0038-0717(85)90118-X.

Braos LB (2017) **Formas orgânicas e inorgânicas de fósforo em solos tratados com resíduos orgânicos e relações com disponibilidade**. Universidade Estadual Paulista. 67 f. Tese (Doutorado em Agronomia (Ciência do Solo)).

Braos LB, Bettiol ACT, Di Santo LG, Ferreira ME, Cruz MCP (2020) Dynamics of phosphorus fractions in soils treated with dairy manure. *Soil Research*. 58(3):289-298 doi: 10.1071/SR18325.

Bünemann EK (2015) Assessment of gross and net mineralization rates of soil organic phosphorus – A review. **Soil Biology and Biochemistry**. Pergamon, 89:82–98. doi: 10.1016/J.SOILBIO.2015.06.026.

Carmo CAF de S, de Araujo WS, Bernardi ADC, Saldanha MFC (2000) Métodos de análise de tecidos vegetais utilizados na embrapa solos. Circular T. (Embrapa Solos. Circular Técnica; 6).

Centurion JF (1998) **Caracterização e classificação dos solos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal**. Tese (*Livre-Docência em Pedologia*). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista.

Chikuvire TJ, Muchaonyerwa P, Zengeni R (2018) Decomposition of *Wolffia arrhiza* residues rapidly increases mineral nitrogen and decreases extractable phosphorus in acidic soils. **Environmental Monitoring and Assessment** 190(9). doi: 10.1007/s10661-018-6895-9.

Condrón LM, Newman S (2011) Revisiting the fundamentals of phosphorus fractionation of sediments and soils. **Journal of Soils and Sediments**. 11(5):830–840. doi: 10.1007/s11368-011-0363-2.

Cordell D, White S (2011) Peak phosphorus: Clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. **Sustainability** 3(10):2027–2049. doi: 10.3390/su3102027.

Crews TE, Brookes PC (2014) Changes in soil phosphorus forms through time in perennial versus annual agroecosystems **Agriculture, Ecosystems & Environment**. Elsevier, 184:168–181. doi: 10.1016/J.AGEE.2013.11.022.

Desmidt E, Ghyselbrecht K, Zhang Y, Pinoy L, Van der Bruggen B, Verstraete, W, Rabaey K, Meesschaert B (2015) Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 45(4):336–384. doi: 10.1080/10643389.2013.866531.

Fink JR, Inda AV, Tiecher T, Barró, V (2016) Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. **Ciência e Agrotecnologia**. Editora UFLA, 40(4):369–379. doi: 10.1590/1413-70542016404023016.

Fuentes B, de la Luz Mora M, Bolan NS, Naidu R (2008) Chapter 16 Assessment of phosphorus bioavailability from organic wastes in soil. **Developments in Soil Science**. Elsevier, 32 p.363–411. doi: 10.1016/S0166-2481(07)32016-3.

Gatiboni LC, Kaminski J, dos Santos RD, Flores JPC (2007) Biodisponibilidade de formas de fósforo acumuladas em solo sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 31(4):691–699.

Gérard F (2016) Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils — A myth revisited **Geoderma**. Elsevier, 262:213–226. doi: 10.1016/J.GEODERMA.2015.08.036.

Gerke J (2015) The acquisition of phosphate by higher plants: Effect of carboxylate release by the roots. A critical review. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 178(3):351–364. doi: 10.1002/jpln.201400590.

Glæsner N, van der Bom F, Bruun S, McLaren T, Larsen FH, Magid J (2019) Phosphorus characterization and plant availability in soil profiles after long-term urban waste application. **Geoderma**. Elsevier, 338:136–144. doi: 10.1016/J.GEODERMA.2018.11.046.

Grant CA, Flaten DN, Tomasiewicz DJ, Sheppard SC (2001) A importância do fósforo no desenvolvimento inicial da planta. **Informações agrônomicas** 95(19): 1–5.

Greaves MP, Wilson MJ (1969) The adsorption of nucleic acids by montmorillonite. **Soil Biology and Biochemistry** 1(4): 317–323. doi: 10.1016/0038-0717(69)90014-5.

He Z, Zhang H, Toor GS, Dou Z, Honeycut CW, Haggard BE, Reiter MS (2010) Phosphorus distribution in sequentially extracted fractions of biosolids, poultry litter, and granulated products. **Soil Science** 175(4):154–161. doi: 10.1097/SS.0b013e3181dae29e.

Helfenstein, J. Tamburini F, von Sperber C, Massey MS, Pistocchi C, Chadwick OA, Vitousek PM, Kretzschmar R, Frossard E (2018) Combining spectroscopic and isotopic techniques gives a dynamic view of phosphorus cycling in soil. **Nature Communications**. Springer US, 9(1):1–9. doi: 10.1038/s41467-018-05731-2.

Hooda PS, Truesdale VW, Edwards AC, Withers PJA, Aitken MN, Miller A, Rendell AR (2001) Manuring and fertilization effects on phosphorus accumulation in soils and potential environmental implications. **Advances in Environmental Research**. Pergamon, 5(1): 13–21. doi: 10.1016/S1093-0191(00)00037-X.

Houben D, Michel E, Nobile C, Lambers H, Kandeler E, Faucon MP (2019) Response of phosphorus dynamics to sewage sludge application in an agroecosystem in northern France. **Applied Soil Ecology**. Elsevier, 137, pp. 178–186. doi: 10.1016/J.APSOIL.2019.02.017.

Huminicki DMC, Hawthorne FC (2002) The crystal chemistry of the phosphate minerals. **Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance**, 48:123–254. doi: 10.2138/rmg.2002.48.5.

Ivanoff DB, Reddy KR, Robinson S (1998) Chemical fractionation of organic phosphorus in selected Histosols1. **Soil Science**, 163(1):36-45.

Karunanithi R, Szogi AA, Bolan N, Naidu R, Loganathan P, Hunt PG, Vanotti MB, Santo CP, Ok YS, Krishnamoorthy S (2015) Phosphorus Recovery and Reuse from Waste Streams, **Advances in Agronomy**. Academic Press, 131:173–250. doi: 10.1016/BS.AGRON.2014.12.005.

Koch M, Kruse J, Eichler-Löbermann B, Zimmer D, Willbold S, Leinweber P, Siebers N (2018) Phosphorus stocks and speciation in soil profiles of a long-term fertilizer experiment: Evidence from sequential fractionation, P K-edge XANES, and ³¹P NMR spectroscopy. **Geoderma** 316:115–126. doi: 10.1016/J.GEODERMA.2017.12.003.

Kovar JL, Pierzynski GM (2009) **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters**. 2nd edn., Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters, 2nd edn. Southern Coop Series Bull. 2nd edn. Southern Coop Series Bull. Available at: http://wiki.nscss.org/system/files/Methods_of_P_Analysis_2000.pdf.

Kratz S, Vogel C, Adam C (2019) Agronomic performance of P recycling fertilizers and methods to predict it: a review. **Nutrient Cycling in Agroecosystems** 115(1): 1–39. doi: 10.1007/s10705-019-10010-7.

Kruse J, Abraham M, Amelung W, Baum C, Bol R, Kühn O, Lewandowski H, Niederberger J, Oelmann Y, Rieger C, Santner J, Siebers M, Siebers N, Spohn M, Vestergren J, Vogts A, Leinweber P (2015) Innovative methods in soil phosphorus research: A review. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science** 178(1): 43–88. doi: 10.1002/jpln.201400327.

Lemming C, Oberson A, Magid J, Bruun S, Scheutz C, Frossard E, Jensen LS (2019) Residual phosphorus availability after long-term soil application of organic waste. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. Elsevier, 270–271:65–75. doi: 10.1016/J.AGEE.2018.10.009.

Lwin CM, Murakami M, Hashimoto S (2017) The implications of allocation scenarios for global phosphorus flow from agriculture and wastewater. **Resources, Conservation and Recycling**. Elsevier, 122:94–105. doi: 10.1016/J.RESCONREC.2017.01.017.

Mackay JE, Macdonald LM, Smernik RJ, Cavagnaro TR (2017) Organic amendments as phosphorus fertilisers: Chemical analyses, biological processes and plant P uptake. **Soil Biology and Biochemistry**. Pergamon, 107, pp. 50–59. doi: 10.1016/J.SOILBIO.2016.12.008.

Maharjan M, Maranguit D, Kuzyakov Y (2018) Phosphorus fractions in subtropical soils depending on land use. **European Journal of Soil Biology**. Elsevier Masson, 87:17–24. doi: 10.1016/J.EJSOBI.2018.04.002.

Makarov MI, Malysheva TI (2006) Phosphorus in humus acids. **Eurasian Soil Science**, 39(11):1208–1216. doi: 10.1134/S1064229306110081.

Maranguit D, Guillaume T, Kuzyakov Y (2017) Land-use change affects phosphorus fractions in highly weathered tropical soils. **CATENA**. Elsevier, 149: 385–393. doi: 10.1016/J.CATENA.2016.10.010.

Milić S, Ninkov J, Zeremski T, Latković D, Šeremešić S, Radovanović V, Žarković B (2019) Soil fertility and phosphorus fractions in a calcareous chernozem after a long-term field experiment. **Geoderma**. Elsevier, 339: 9–19. doi: 10.1016/J.GEODERMA.2018.12.017.

Murphy J, Riley J P (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**. Elsevier, 27:31–36. doi: 10.1016/S0003-2670(00)88444-5.

Nobile CM, Bravin MN, Becquer T, Paillat JM (2020) Phosphorus sorption and availability in an andosol after a decade of organic or mineral fertilizer applications: Importance of pH and organic carbon modifications in soil as compared to phosphorus accumulation. **Chemosphere**.239:124709. doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.124709.

Oehl F, Oberson A, Probst M., Fliessbach A, Roth HR, Frossard E (2001) Kinetics of microbial phosphorus uptake in cultivated soils. **Biology and Fertility of Soils**, 34(1):31–41 doi: 10.1007/s003740100362.

Otani T, Ae N (1997) The status of inorganic and organic phosphorus in some soils in relation to plant availability. **Soil Science and Plant Nutrition**, 43(2):419–429. doi: 10.1080/00380768.1997.10414765.

Raij BV, (1997) **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Vol. 2. Campinas: IAC, 1997.

Raij, BV, Andrade JC, Cantarella H, Quaggio JA (2001) **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas, Instituto Agrônomo, p. 285.

Riffaldi R, Sartori F, Levi-Minzi R (1982) Humic substances in sewage sludges **Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical**. Elsevier, 3(2):139–146. doi: 10.1016/0143-148X(82)90048-9.

Rodrigues M, Pavinato PS, Withers PJA, Teles APB, Herrera, WFB (2016) Legacy phosphorus and no tillage agriculture in tropical oxisols of the Brazilian savanna, **Science of The Total Environment**. Elsevier, 542:1050–1061. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2015.08.118.

Santos DH, Silva MDA, Tiritan CS, Foloni JS, Echer, FR (2011) Technological quality of sugarcane under fertilization with filter cake enriched with soluble phosphate **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 15(5): 443–449. doi: 10.1590/S1415-43662011000500002.

Dos Santos DR, Gatiboni LC, Kaminski J (2008) Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, 38(2):576–586. doi: 10.1590/S0103-84782008000200049.

Schmitt DE, Comin JJ, Gatiboni LC, Tiecher T, Lorensini F, Melo GWBD, Brunetto G (2013) Phosphorus fractions in sandy soils of vineyards in southern Brazil, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 37(2):472–481. doi: 10.1590/s0100-06832013000200018.

Sharpley AN, McDowell RW, Kleinman PJA (2004) Response to “Comments on ‘Amounts, Forms, and Solubility of Phosphorus in Soils Receiving Manure’”, **Soil Science Society of America Journal**, 69(4):1355–1355. doi: 10.2136/sssaj2005.0078le.

Sharpley AN, Moyer B (2000) Forms of Phosphorus in Manures and Composts and Their Dissolution during Rainfall. **Journal of Environmental Quality**, 29:1462–1469.

Siddique MT, Robinson JS (2003) Phosphorus Sorption and Availability in Soils Amended with Animal Manures and Sewage Sludge. **J. Environ. Qual.**, 32:1114–1121.

Smith MTE, Cade-Menun BJ, Tibbett M (2006) Soil phosphorus dynamics and phytoavailability from sewage sludge at different stages in a treatment stream. **Biology and Fertility of Soils**, 42(3): 186–197. doi: 10.1007/s00374-005-0014-0.

Van Soest PJ, Robertson JB, Lewis, BA (1991) Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition. **Journal of Dairy Science**. Elsevier, 74(10):3583–3597. doi: 10.3168/JDS.S0022-0302(91)78551-2.

Su J, Wang H, Kimberley MO, Beecroft K, Magesan GN, Hu C (2007) Fractionation and mobility of phosphorus in a sandy forest soil amended with biosolids. **Environmental Science and Pollution Research**, 14(7):529–535. doi: 10.1065/espr2007.08.443.

Szogi AA, Vanotti MB (2009) Prospects for phosphorus recovery from poultry litter. **Bioresource Technology**. Elsevier, 100(22):5461–5465. doi: 10.1016/J.BIORTECH.2009.03.071.

Talbot JM, Treseder KK (2012) Interactions among lignin, cellulose, and nitrogen drive litter chemistry-decay relationships. **Ecology**, 93(2):345–354. doi: 10.1890/11-0843.1.

Teles APB, Rodrigues M, Bejarano Herrera WF, Soltangheisi A, Sartor LR, Withers PJA, Pavinato P S (2017) Do cover crops change the lability of phosphorus in a clayey subtropical soil under different phosphate fertilizers? **Soil Use and Management** 33(1):34–44. doi: 10.1111/sum.12327.

Turner BL, Papházy MJ, Haygarth PM, McKelvie, ID (2002) Inositol phosphates in the environment. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, 357(1420):449–469. doi: 10.1098/rstb.2001.0837.

Turner BL, Cade-Menun BJ, Condrón LM, Newman S (2005) Extraction of soil organic phosphorus. **Talanta**. Elsevier, 66(2): 294–306. doi: 10.1016/J.TALANTA.2004.11.012.

Turner BL, Lambers H, Condrón LM, Cramer MD, Leake JR, Richardson AE, Smith SE (2013) Soil microbial biomass and the fate of phosphorus during long-term ecosystem development. **Plant and Soil**, 367(1–2):225–234. doi: 10.1007/s11104-012-1493-z.

Tyler G (2002) Phosphorus fractions in grassland soils. **Chemosphere**. Pergamon, 48(3):343–349. doi: 10.1016/S0045-6535(02)00087-5.

US-EPA (2014) **Integrated Science Assessment for Lead**. EPA / 600 / R-10 / 075F. (May).

Uygur V, Durgun B, Senol H (2017) Chemical Fractions of Phosphorus: The Effect of Soil Orders, Soil Properties, and Land Use. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. Taylor & Francis, 48(11):1319–1335. doi: 10.1080/00103624.2017.1341919.

Wang H, Zhu, J, Fu Q, Hong C, Hu H, Violante A (2016) Phosphate adsorption on uncoated and humic acid-coated iron oxides. **Journal of Soils and Sediments**. Journal of Soils and Sediments, 16(7): 1911–1920. doi: 10.1007/s11368-016-1383-8.

Yada MM, (2015) Melo WJD, Mingotte FLC, Melo VPD, Melo GMP (2015). Chemical and biochemical properties of oxisols after sewage sludge application for 16 years. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, 39(5): 1303-1310

Yang X, Chen, X. Yang X (2019) Effect of organic matter on phosphorus adsorption and desorption in a black soil from Northeast China. **Soil and Tillage Research**. Elsevier, 187: 85–91. doi: 10.1016/J.STILL.2018.11.016.

Zhang H, Kovar JL (2009) Fractionation of soil phosphorus, in *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters*, p. 50–60.

Zhu J, Li M, Whelan M (2018) Phosphorus activators contribute to legacy phosphorus availability in agricultural soils: A review. **Science of The Total Environment**. Elsevier, 612: 522–537. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2017.08.095.