

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**FORMAS ORGÂNICAS E INORGÂNICAS DE FÓSFORO EM SOLOS
TRATADOS COM RESÍDUOS ORGÂNICOS E RELAÇÕES COM
DISPONIBILIDADE**

**Lucas Boscov Braos
Engenheiro Agrônomo**

2017

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**FORMAS ORGÂNICAS E INORGÂNICAS DE FÓSFORO EM SOLOS
TRATADOS COM RESÍDUOS ORGÂNICOS E RELAÇÕES COM
DISPONIBILIDADE**

Lucas Boscov Braos

Orientadora: Profa. Dra. Mara Cristina Pessôa da Cruz

**Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agrárias e Veterinárias – Unesp, Câmpus de
Jaboticabal, como parte das exigências para a
obtenção do título de Doutor em Agronomia
(Ciência do Solo)**

2017

B821f Braos, Lucas Boscov
 Formas orgânicas e inorgânicas de fósforo em solos tratados com
resíduos orgânicos e relações com disponibilidade / Lucas Boscov
Braos. — — Jaboticabal, 2017
 xiii, 58 p. : il. ; 29 cm

 Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Ciências Agrárias e Veterinárias, 2017

 Orientadora: Mara Cristina Pessôa da Cruz

 Banca examinadora: José Ricardo Mantovani, Manoel Evaristo
Ferreira, Felipe Batistella Filho, Fernando Cesar Bachiega Zambrosi
Bibliografia

 1. Adubação orgânica. 2. Torta de filtro. 3. Esterco bovino. 4.
Fracionamento. 5. Espectroscopia RMN I. Título. II. Jaboticabal-
Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.862

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: FORMAS ORGÂNICAS E INORGÂNICAS DE FÓSFORO EM SOLOS
TRATADOS COM RESÍDUOS ORGÂNICOS E RELAÇÕES COM
DISPONIBILIDADE

AUTOR: LUCAS BOSCOV BRAOS

ORIENTADORA: MARA CRISTINA PESSOA DA CRUZ

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

Mara Cristina Pessoa da Cruz

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

José Ricardo Mantovani

Prof. Dr. JOSÉ RICARDO MANTOVANI
Instituto de Ciências Agrárias / UNIFENAS - Alfenas/MG

Manoel Evaristo Ferreira

Prof. Dr. MANOEL EVARISTO FERREIRA
Departamento de Solos e Adubos / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Felipe Batistella Filho

Prof. Dr. FELIPE BATISTELLA FILHO
Instituto Federal de São Paulo / Campus Matão/SP

Fernando C. B. Zambrosi

Prof. Dr. FERNANDO CESAR BACHIEGA ZAMBROSI
Centro de Solos e Recursos Agroambientais / IAC - Campinas, SP

Jaboticabal, 01 de dezembro de 2017

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

Lucas Boscov Braos – Nascido em 28 de maio de 1988 na cidade de Cuiabá – MT, graduou-se em Engenharia Agrônômica em 2010 pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV), campus de Jaboticabal. Em agosto de 2011 iniciou o curso de mestrado e em fevereiro de 2014 o curso de doutorado, ambos no programa de pós-graduação em Agronomia (Ciência do Solo), da FCAV-Unesp, campus de Jaboticabal. Foi bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) durante a iniciação científica, o mestrado e o doutorado.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo afeto e incentivo.

Aos meus amigos, pela ajuda e companheirismo.

Aos meus colegas do Laboratório de Fertilidade do Solo, pela companhia e convivência.

Aos Professores Mara Cristina Pessôa da Cruz e Manoel Evaristo Ferreira, pela amizade e aprendizado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo número 2014/11466-3, pela bolsa de estudos concedida para a realização do curso de doutorado.

SUMÁRIO

RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
3. MATERIAL E MÉTODOS	11
3.1 Coleta e caracterização dos solos	11
3.2 Coleta e caracterização dos adubos	12
3.3 Delineamento experimental	15
3.4 Experimento em casa de vegetação.....	15
3.5 Análises de solo	17
3.5.1 Fracionamento do fósforo inorgânico.....	17
3.5.2 Fracionamento do fósforo orgânico	18
3.5.3 Especiação das formas de fósforo por Ressonância Magnética Nuclear	21
3.6 Análises das plantas	21
3.7 Análises estatísticas	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 Atributos químicos dos solos	22
4.2 Formas de fósforo inorgânico	28
4.3 Formas de fósforo orgânico	36
4.4 Relações entre formas de fósforo, fósforo disponível e atributos químicos do solo	44
4.5 Formas de fósforo determinadas por Ressonância Magnética Nuclear	47
5. CONCLUSÕES	49
6. REFERÊNCIAS	50

FORMAS ORGÂNICAS E INORGÂNICAS DE FÓSFORO EM SOLOS TRATADOS COM RESÍDUOS ORGÂNICOS E RELAÇÕES COM DISPONIBILIDADE

RESUMO –Conhecer as formas e as transformações do fósforo (P) aplicado via fertilizantes orgânicos e minerais é importante para melhorar o manejo e otimizar o uso do P. Os objetivos com o presente trabalho foram avaliar formas orgânicas e inorgânicas de P em solos adubados com esterco bovino, torta de filtro e superfosfato triplo em função do tempo de contato solo-adubo, e estabelecer relações entre as formas de P e a disponibilidade. As formas de P orgânico (Po) e inorgânico (Pi) foram determinadas em amostras de Latossolo Vermelho argiloso (LV) e de Argissolo Vermelho Amarelo arenoso (PVA), adubadas ou não com 100 mg dm⁻³ de P nas formas de esterco bovino, torta de filtro e superfosfato triplo, e mantidas em incubação por 15, 45, 90 e 180 dias. O Pi foi fracionado em P solúvel e fracamente retido, P ligado ao Al ou Fe, P ocluso e P ligado ao Ca. O P orgânico foi fracionado em Po lábil, Po da biomassa microbiana, Po moderadamente lábil, Po dos ácidos fúlvicos, Po dos ácidos húmicos e Po residual. Com as amostras de solo também foi conduzido experimento com plantas de milho para determinar a produção de matéria seca e a absorção de P. No latossolo foi observado maior teor de Pi ocluso e Po residual e a adubação também aumentou os teores dessas frações, indicando que o P dos adubos é incorporado às frações menos disponíveis, o que torna os teores de P disponível menores neste solo. No argissolo predominaram Pi ligado ao Fe e Po associado aos ácidos húmicos, e o P adicionado foi incorporado às formas ligadas ao Al e ao Fe, que contribuíram para maior disponibilidade de P neste solo. As frações mais estáveis tanto do Pi quanto do Po não se correlacionaram com o P disponível, e as frações menos estáveis se correlacionaram com a matéria seca acumulada e o P absorvido pelas plantas, indicando que mesmo estando em maior teor, as frações mais estáveis contribuem de forma mais limitada para a absorção de P pelas plantas. No solo latossolo, o acúmulo de P nas formas ligadas ao Al e ao Fe, no tratamento com superfosfato triplo, foi determinante para maior disponibilidade. No solo argissolo, o aumento das formas de P ligado ao Al e ao Fe, junto ao menor acúmulo de P ocluído no tratamento com esterco bovino, resultou na maior disponibilidade. A interação entre tipo de solo e adubo definiu o destino do P aplicado, bem como a disponibilidade.

Palavras-chave: adubação orgânica, torta de filtro, esterco bovino, fracionamento, espectroscopia RMN

ORGANIC AND INORGANIC PHOSPHORUS FORMS OF SOILS AMMENDED WITH ORGANIC WASTES AND RELATIONSHIPS WITH AVAILABILITY

ABSTRACT– Evaluating the forms and transformations of phosphorus (P) applied via organic and mineral fertilizers is important to improve the management and optimize the use of P. The objectives of the present study were to evaluate organic and inorganic forms of P in two soil types, fertilized with dairy manure, filter cake and triple superphosphate, as a function of the incubation time, and to establish relationships between soil P forms and P available, plant uptake P and growth. The organic (Po) and inorganic (Pi) forms of P were determined on samples of typic Hapludox clayey and arenic Hapludult sand, fertilized or not with 100 mg dm⁻³ of P as dairy manure, filter cake and triple superphosphate, and incubated for 15, 45, 90 and 180 days. Pi was fractionated into soluble and weakly bound P, Al or Fe bound P, occluded P and Ca bound P. The organic Po was fractionated into labile Po, microbial Po, moderately labile Po, fulvic acids associate Po, humic acids associate Po and residual Po. In the soil samples, an experiment with maize plants was also carried out to determine the plant dry matter production and the absorption of P. It was observed higher levels of occluded Pi and residual Po in the Hapludox. The fertilization also increased the contents of these fractions indicating that P is incorporated to the less available fractions. Therefore, the available P contents were smaller in this soil. In the Hapludult, Fe bound Pi and humic acids associated Po were the predominant P forms. The added P was incorporated into the Al and Fe bound P forms, which contributed to higher P availability in this soil. The more stable fractions of both Pi and Po did not correlate with available P, and the less stable fractions correlated with accumulated dry matter and P uptake by plants, indicating that even having a higher P content, the more stable fractions contribute in a more limited way to the P uptake by plants. In the Hapludox, the increase of Al, Fe bound P in the triple superphosphate treatment was crucial for greater availability. In the Hapludult, the increase of Al, Fe bound P, with lower occlusion of P in cattle manure treatment, resulted in higher availability. The interaction between the soil and fertilizer type defined the fate of the applied P, as well as the availability.

Keywords: organic amendment, filter cake, dairy manure, fractionation, NMR spectroscopy

1. INTRODUÇÃO

Quando se faz adubação fosfatada, o fósforo proveniente do adubo se redistribui entre várias formas no solo, o que resulta, em um primeiro momento, no aumento do P disponível para as plantas. Entretanto, apenas uma parte pequena do P adicionado é aproveitada pelas plantas, porque a maior parte é retida na fase sólida do solo, podendo ser adsorvida aos colóides, precipitada em compostos insolúveis, ou imobilizada por microrganismos e posteriormente incorporada às frações estáveis da matéria orgânica do solo. De modo geral, a disponibilidade de P diminui com o tempo, pois o P aplicado passa a formas mais estáveis, independentemente do adubo, orgânico ou mineral.

As transformações do P no solo são influenciadas diretamente pelas características mineralógicas, físicas, químicas e microbiológicas do solo, mas as características do adubo orgânico também interferem e, entre as mais importantes, estão a proporção das formas orgânica e mineral de P no adubo e a relação carbono/fósforo (C/P).

Os efeitos das características do solo na disponibilidade de P e o comportamento dos adubos fosfatados solúveis são bem conhecidos nas condições de solos tropicais com predomínio de cargas variáveis. O comportamento do P orgânico ou do P mineral presente em adubos orgânicos, por outro lado, é pouco conhecido, mas se espera que, a partir de uma matriz orgânica, o P permaneça disponível por mais tempo. Esta expectativa está ligada a alguns efeitos conhecidos da adubação orgânica na disponibilidade de P: liberação de P por mineralização, diminuição dos processos de adsorção/precipitação de P por diminuição da acidez, revestimento de superfícies minerais adsorventes por compostos orgânicos não adsorventes de P, liberação de ânions orgânicos competidores nos processos de adsorção de fosfato, e aumento de concentração de compostos orgânicos complexantes de cátions metálicos que, quando livres, limitam a disponibilidade de P por formação de compostos de baixa solubilidade.

O Brasil é um dos principais produtores mundiais de açúcar e de carne bovina, leite e seus derivados. Ambas as atividades geram grande quantidade de resíduos, particularmente vinhaça, torta de filtro e esterco bovino, que são utilizados

como adubos orgânicos na agricultura. O emprego da torta de filtro e do esterco bovino retorna grandes quantidades de P aos sistemas agrícolas, o que deve diminuir significativamente a necessidade de fertilizantes fosfatados minerais. Como as rochas fosfatadas são a matéria-prima dos fertilizantes fosfatados e são um recurso mineral não renovável, o emprego de adubos orgânicos deve ser incentivado.

Apesar de muito utilizados e de serem considerados como fontes importantes de P para uso agrícola, pouco se conhece sobre as transformações do P em solos adubados com esterco bovino e torta de filtro, particularmente com a torta. Do conhecimento destas transformações e dos seus reflexos na disponibilidade de P podem ser recomendadas estratégias de manejo que melhorem o aproveitamento do P dos adubos, o que está associado ao aumento da sustentabilidade dos sistemas agrícolas.

Visando ao conhecimento das formas e transformações do P em solos adubados com esterco bovino e torta de filtro, partiu-se, no presente estudo, das hipóteses:

1. A distribuição do P aplicado entre as formas de P existentes no solo é diferente em função da aplicação de esterco bovino e torta de filtro, e dependente do tipo de solo.
2. Da adição de quantidades iguais de P via adubos minerais e orgânicos resultam quantidades diferentes de P disponível, com vantagem para os adubos orgânicos.
3. A aplicação de adubos orgânicos mantém maior quantidade de P disponível, por mais tempo, em relação aos fertilizantes fosfatados solúveis.

Os objetivos com o presente trabalho foram: comparar os efeitos da adubação com esterco bovino, torta de filtro e superfosfato triplo nas formas orgânicas e inorgânicas de P em função do tempo de contato solo-adubo, e estabelecer relações entre as formas de P e o P disponível.

2. REVISÃO DE LITERATURA

O P é um macronutriente cuja aplicação é essencial para que haja produção satisfatória das espécies cultivadas em solos de regiões tropicais. Esse nutriente tem sido muito estudado, pois apresenta problemas de baixa disponibilidade para as plantas e, por outro lado, de excesso no ambiente, dependendo do solo e do agroecossistema. A baixa disponibilidade acarreta deficiência e diminuição do rendimento das culturas e o excesso pode causar eutrofização das águas. Estes aspectos justificam que se façam pesquisas para encontrar equilíbrio entre a proteção do meio ambiente e a produção agrícola. Outro fato crucial sobre o P é que os fertilizantes fosfatados minerais derivam das rochas fosfatadas (apatitas, fluorapatitas, etc.), que são um recurso não renovável e finito (CADE-MENUN; LIU, 2015). Portanto, são necessários o uso racional e a adoção de práticas que maximizem a eficiência e diminuam a necessidade de aplicação dos fertilizantes fosfatados.

Nos solos de regiões tropicais, o comportamento do P é complexo, pois a maior parte desses solos possui, naturalmente, baixa disponibilidade e conteúdo de P, devido ao fato de serem solos altamente intemperizados, ricos em óxidos de Fe e Al na fração argila e que perderam boa parte do P derivado do material de origem. Walker e Syers (1976) estabeleceram um modelo de transformações das formas e quantidades de P dos solos em função do tempo, ao longo da pedogênese (Figura 1).

No início do processo de formação do solo, todo o P advém do material de origem, já que a deposição atmosférica é mínima. Dessa maneira, no início da formação do solo ocorre a maior disponibilidade de P, pois as reservas de P do material de origem estão intactas e o solo não passou por processos de perda significativos. Com o passar do tempo, há formação da matéria orgânica no solo e, conseqüentemente, o surgimento das formas orgânicas de P, ou P orgânico (Po). Simultaneamente, a fração argila vai sendo formada, e parte do P pode ser adsorvida aos óxidos de Fe e Al, CaCO_3 e minerais de argila (FONTES; WEED, 1996), formando a fração P não ocluído e ocluído. O P não ocluído pode sofrer dessorção e voltar para a solução do solo, já o P ocluído dificilmente volta à solução,

é considerado indisponível. Neste momento, a disponibilidade ainda é alta, apesar da atuação dos processos de perda, pois ainda há reserva de P nos minerais primários e o P não ocluído pode voltar à solução do solo. No estágio final, chamado de fase estacionária terminal, as reservas de P dos minerais primários se esgotaram, e todas as outras formas que compõem o P total (P_o , P ocluído e não ocluído) diminuíram. Nesse estágio, o P ocluído e as formas recalcitrantes do P_o compõem praticamente todo o P do solo, pois o P das frações mais lábeis foi perdido, mineralizado, absorvido ou estabilizado em formas menos disponíveis. Nesse instante a disponibilidade de P para as plantas é muito baixa, assim como a perda de P, visto que todo o P encontra-se fortemente retido a fase sólida solo e não há mais a reserva dos minerais primários (Figura 1).

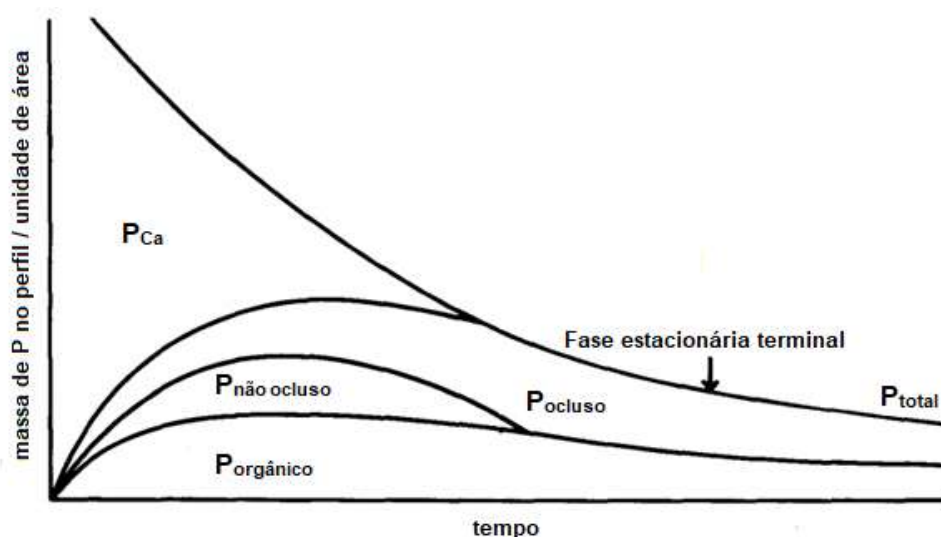


Figura 1. Modelo de transformação das formas de P durante a pedogênese. Adaptado de Walker e Syers (1976).

Os latossolos e argissolos são os tipos de solo de maior ocorrência no Estado de São Paulo (OLIVEIRA et al., 1999). Pode-se supor que na maior parte dos latossolos e argissolos das regiões tropicais do Brasil, o P do solo se encontre na fase estacionária terminal definida por Walker e Syers (1976) (Figura 1), pois são solos bem desenvolvidos, cujas reservas de P dos minerais primários se esgotaram e a maior parte do P está presente em formas pouco disponíveis. Estes solos apresentam predomínio de óxidos de Fe e Al (óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Fe e Al) e caulinita na fração argila. Esses minerais conferem ao solo alta

capacidade de retenção do P. Dessa forma, a maior parte do P desses solos encontra-se fortemente retida a fase sólida mineral e em formas orgânicas.

A capacidade de adsorção de P decorrente da presença de óxidos de Fe e Al na fração argila do solo é alta, pois na superfície desses minerais formam-se sítios de adsorção específica. A adsorção do fosfato ocorre nos grupos OH da superfície dos óxidos, por troca de ligantes (Figura 2), deixando a maior parte do P fortemente retido a fase sólida, com concentrações baixas na solução do solo (TORRENT, 1997). Do ponto de vista da qualidade da água, trata-se de uma característica desejável, pois a lixiviação de P é muito limitada. Porém, quanto a fertilidade do solo, o processo torna o P um nutriente limitante à produção das culturas, pois apenas uma pequena parte do P encontra-se disponível para as plantas.

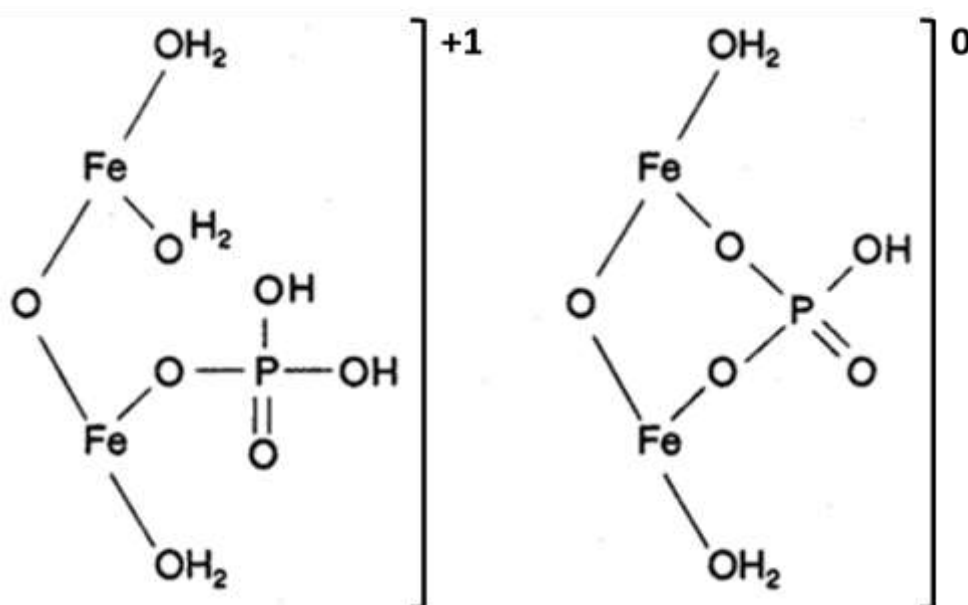


Figura 2. Formação de complexos mononuclear (esquerda) e binuclear (direita) entre o fosfato e óxido de Fe (TORRENT, 1997).

Além da adsorção, o P pode sofrer precipitação, formando fosfatos de Fe, Al e Mn, sendo, em seguida, retido à superfície dos (hidr)óxidos de Fe e Al, podendo sofrer oclusão nesses minerais. O P ocluído compreende o P retido dentro da matriz do mineral após penetração por difusão, ou incorporado durante a formação de revestimentos e concreções dos (hidr)óxidos de Fe e Al durante o processo contínuo de formação dos minerais (EVAN; SYERS, 1971). Operacionalmente, o P ocluído é

aquele liberado, no fracionamento do P_i do solo, após a dissolução dos óxidos, e inclui, não apenas o P ocluído, mas também o P fortemente adsorvido que não foi solubilizado pelos extratores anteriores (CHANG; JACKSON, 1957).

Existem diferentes formas de P ligadas aos óxidos de Fe e Al , que diferem também na disponibilidade para as plantas. A força de ligação depende da estrutura e cristalinidade desses minerais, do tipo de grupos OH na superfície dos cristais e da superfície específica (TORRENT, 1997). Devido às diferenças na solubilidade, as plantas aproveitam de maneira diferente o P ligado a esses minerais. Aparentemente, o P ligado aos minerais de Al apresenta maior disponibilidade e maior correlação com os índices de P disponível (SHEN et al., 2004). Porém, algumas plantas podem diferir quanto à eficiência em absorver formas de P ligadas a Fe ou a Al (OTANI; AE; TANAKA, 1996).

Vários fatores podem atuar na dinâmica e no equilíbrio entre as formas de P do solo, como adição de P via fertilizantes de origem mineral, adubações orgânicas, sistema de cultivo, cultivo de adubos verdes e plantas de cobertura, bem como qualquer prática que apresente impacto no teor de carbono orgânico do solo. O equilíbrio entre as formas de P do solo ocorre de forma complexa, podendo atuar como drenos ou fontes de P para as plantas, dependendo das condições edáficas e particularidades das plantas (KASHEN; AKINREMI; RACZ, 2004; ABDI et al., 2014; SCHNEIDER et al., 2016).

Entre os processos que governam a disponibilidade de P para as plantas estão a dessorção e a dissolução do P inorgânico, e a mineralização do P orgânico. Ou seja, processos que devolvem o P a solução do solo (FEKRI; GORGIN; SADEGH, 2011). O P que retorna a solução pode ser utilizado pelas plantas, precipitado com íons Fe e Al , adsorvido aos colóides do solo, ou imobilizado pelos microrganismos. O P adsorvido, à medida que sua ligação com os colóides envelhece e a energia de ligação aumenta, pode passar a formas menos lábeis. Da mesma forma, o P absorvido pelos microrganismos do solo pode ser mineralizado e voltar à solução do solo, ou pode passar a constituinte da matéria orgânica em diferentes graus de estabilidade (NEGASSA; LEINWEBER, 2009).

As transformações entre as formas ocorrem através de processos dinâmicos influenciados por vários fatores e podem ser avaliadas por meio de fracionamentos

químicos (BLAKE et al., 2003), e técnicas espectroscópicas avançadas como ressonância magnética nuclear (RMN) e absorção de raio-X (XANES) (KRUSE et al., 2015).

Os fracionamentos químicos consistem na extração sequencial, empregando diversas soluções extratoras com forças de extração diferentes. Cada extrator recupera uma fração de P que está relacionada com sua força de extração e sua posição na sequência dos extratores. Um esquema de fracionamento comum é o proposto por Hedley, Stewart e Chauhan (1982). Com o esquema destes autores as frações de Pi e de Po são separadas por extração sequencial com os seguintes extratores: resina trocadora de ânions, soluções de NaHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com dispersão por ultrassom, HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e digestão com H_2SO_4 concentrado e H_2O_2 . Outra forma mais detalhada de estudar as frações do P orgânico e inorgânico foi proposta por Zhang e Kovar (2009), empregando dois esquemas de fracionamento, um para o Pi e outro para o Po. Nesses esquemas, a determinação de formas de Pi e Po é realizada separadamente, o que não é feito no método proposto por Hedley, Stewart e Chauhan (1982). Usando os fracionamentos de Pi e Po em separado é possível avaliar as frações residual orgânica e inorgânica isoladamente, assim como o Pi ligado ao Fe, o Pi ligado ao Al e o Pi ocluso e, no conjunto das formas orgânicas, o Po em ácidos fúlvicos e em ácidos húmicos, resultando em informação mais detalhada das formas orgânicas e inorgânicas do P. O detalhamento do Po é particularmente importante porque o Po associado aos ácidos fúlvicos é considerado moderadamente lábil e o Po-ácidos húmicos é considerado não lábil.

No esquema proposto por Zhang e Kovar (2009) é utilizado, basicamente, o método de fracionamento do Pi proposto por Chang e Jackson (1957), que separa o Pi nas formas solúvel, ligada a Al e a Fe, oclusa e ligada a Ca. O Po é fracionado pelo método descrito por Ivanoff, Robinson e Reddy (1998), que detalha as formas de Po de acordo com a solubilidade e as frações da matéria orgânica às quais estão associadas. Esse esquema fornece informações mais detalhadas das frações oclusas e residuais do Pi e Po, que são particularmente importantes em solos altamente intemperizados (WALKER; SYERS, 1976). Deste modo, é possível ter melhor caracterização das formas e da solubilidade do P destes solos.

Como cada extrator recupera formas de P com labilidades diferentes, é possível obter a quantidade de P fixada e disponível, de modo que seja possível indicar o manejo que proporcione menor fixação de P e maior disponibilidade às plantas. A avaliação da dinâmica das formas de P também pode indicar quais os principais processos e formas de P em cada solo (Figura 3), sendo que são esses processos que definem a disponibilidade de P do solo.

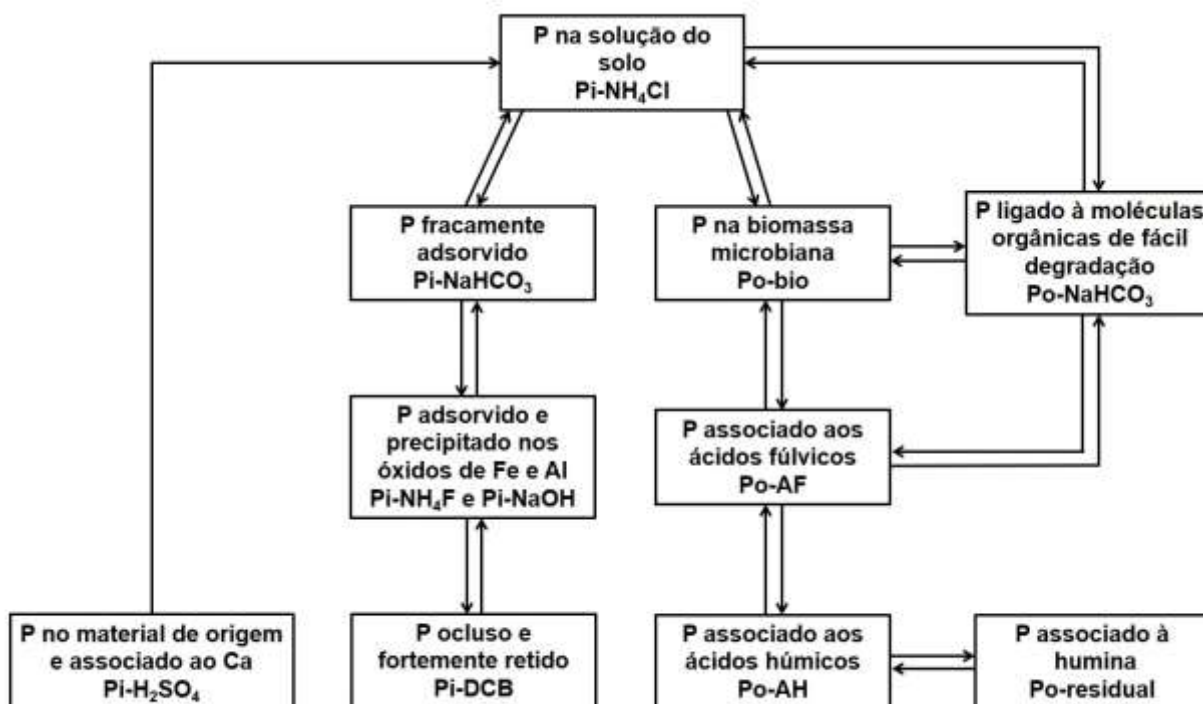


Figura 3. Modelo das transformações e balanço das formas de P do solo que são avaliadas pelo fracionamento químico do P orgânico e inorgânico.

Outra maneira de avaliar as formas de P orgânico do solo, que tem sido amplamente empregada em estudos com P nas últimas duas décadas, é a espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) do ^{31}P em solução. Cada átomo de P em qualquer estrutura (ligação) química resulta em um sinal específico na RMN ^{31}P . A posição de cada sinal (em relação a um padrão externo) no espectro da RMN é chamada desvio químico, e é medida através da densidade eletrônica em torno do átomo de P. Os desvios químicos de vários compostos de Po e Pi de importância ambiental e agronômica já foram definidos em trabalhos anteriores (TURNER et al., 2004; CADE-MENUN, 2015), tornando possível a identificação de

formas específicas de P_o e P_i . A integral de cada sinal do espectro é proporcional à quantidade da forma de P específica da amostra, o que permite, com esta técnica, identificar e quantificar várias espécies e compostos de P em amostras de solo (KRUSE et al., 2015).

Dessa forma, a RMN pode quantificar as formas de P_o extraídas em solução alcalina em grupos de espécies como ortofosfato, monoésteres, diésteres, fosfonatos e polifosfatos. Essas formas incluem as moléculas de DNA, RNA, pirofosfato, fosfolipídios, fitatos, fosfatos de inositol, açúcares fosfatados, polifosfatos orgânicos e inorgânicos. Cada espécie apresenta importância relativa para a ciclagem de P pelos microrganismos do solo e para a absorção de P pelas plantas (TURNER; ENGELBRECHT, 2011).

Entre os fatores que interferem nas formas e dinâmica do P do solo tem-se a adubação fosfatada. Ao adicionar P ao solo, cria-se um desequilíbrio entre as formas à medida que o P aplicado passa a reagir com os diversos constituintes orgânicos e minerais do solo. A magnitude das alterações nas várias formas de P do solo decorrente da adubação depende do tipo de adubo (KASHEN; AKINREMI; RACZ, 2004) e do tipo de solo, de modo que adubações com fertilizantes orgânicos apresentam impacto nas formas de P diferente de adubações com fertilizantes minerais.

As adubações, de modo geral, aumentam a quantidade de fosfato na solução do solo que, por sua vez, pode ser adsorvido aos coloides do solo, precipitado junto a íons Fe, Al, Mn e Ca, ou absorvido pelas plantas ou microrganismos. O P adsorvido aos coloides minerais do solo pode, à medida que a ligação entre o P e os sítios de adsorção torna-se mais estável, ter sua disponibilidade restringida. Da mesma forma, o P absorvido pelas plantas e microrganismos pode voltar à solução do solo através da mineralização dos restos culturais e quebra das células microbianas ou ser incorporado nas frações mais estáveis da matéria orgânica, tornando-se indisponível às plantas.

A disponibilidade do P após a aplicação de resíduos orgânicos pode ser influenciada pelas características químicas e microbiológicas do solo, pela composição do resíduo, pelas formas de P existentes no resíduo e pelos processos fisiológicos que ocorrem na rizosfera (WALDRIP; HE; ERICH, 2011). Isso torna a

transformação do P um processo complexo e, ainda, dependente do tempo decorrido após a aplicação do adubo. Se há predomínio de P_i no resíduo, pode-se admitir comportamento semelhante ao da adição de adubos fosfatados solúveis, ou seja, parte do P pode ser rapidamente solubilizado e adsorvido, passando a P-lábil e, com o tempo, pode haver conversão lenta de P-lábil em P-não lábil (NOVAIS et al., 2007). Por outro lado, se há predomínio de P_o no resíduo orgânico, as formas orgânicas presentes e a relação C/P definirão o balanço imobilização/mineralização. Nos adubos com relação C/P menor que 200:1 há predomínio de mineralização de P, de 200:1 a 300:1 há equilíbrio entre mineralização e imobilização, e relações maiores que 300:1 implicam em imobilização.

Como, de modo geral, nos resíduos orgânicos há a presença simultânea de P_i e P_o , as transformações do P em relação ao tempo e os reflexos no P disponível são mais difíceis de prever.

Entre os vários resíduos orgânicos que podem ser usados como fonte de P tem-se a torta de filtro, que é obtida do processo de fabricação de açúcar. Este resíduo orgânico é totalmente reutilizado pelas indústrias nas áreas de plantio de cana e a quantidade gerada no processo industrial é alta: para cada tonelada de cana moída são produzidos de 25 a 35 kg de torta, com umidade aproximada de 70% (VITTI; OLIVEIRA; QUINTINO, 2006). O teor de P da torta varia de 4 a 12 g kg⁻¹ em base seca, de acordo com a matéria-prima e com o processo industrial do qual ela é originada (SANTOS et al., 2011).

A maior parte do P da torta está na forma orgânica e precisa passar por mineralização para ser disponibilizada para as plantas (SANTOS et al., 2011). O alto teor de P em formas orgânicas, somado ao alto teor de C-orgânico, pode resultar em alteração na dinâmica do P em áreas tratadas com esse resíduo, levando ao aumento de disponibilidade.

Outro adubo orgânico, disponível em grande parte dos locais de produção agrícola, e com bom potencial de fornecimento de P, é o esterco bovino. A adubação com esterco aumenta o teor de P_o em formas moderadamente lábeis, que podem representar reservas importantes de P em longo prazo (BECK; SANCHEZ, 1994; HAO; GODLINSKI; CHANG, 2008). Esse aumento ocorre junto ao do P disponível, do C orgânico e do aproveitamento de P pelas culturas após a mineralização destas

formas devido ao aumento da atividade microbiana (ZHAO et al., 2009). No esterco bovino, ao contrário do que se acredita em relação à torta de filtro, mais de 70% do P total está em formas inorgânicas (DARCH et al., 2014).

A adubação mineral não causa alterações significativas no Po, aumentando principalmente as frações lábeis de Pi em curto prazo e as frações moderadamente lábeis e não lábeis de Pi em longo prazo (KASHEN; AKINREMI; RACZ, 2004; TAKASHI; ANWAR, 2007). No entanto, em solos com baixa disponibilidade de P, o conteúdo pequeno de Pi lábil parece alterar as frações de Po lábil, principalmente o Po associado a biomassa microbiana (KUNITO et al., 2012). Nesses casos, a adubação mineral pode causar efeitos significativos nas frações do Po lábil, pois o teor baixo de P disponível também limita o desenvolvimento dos microrganismos do solo (OEHL et al., 2001).

No Brasil, resíduos como a torta de filtro e o esterco bovino já foram bastante estudados quanto à resposta das culturas a adubação (SILVA et al., 2010; SANTOS et al., 2011). Porém, estudos aprofundados sobre as alterações nas formas e na dinâmica do P em solos adubados com estes resíduos são escassos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Coleta e caracterização dos solos

Foram coletadas amostras de dois solos, na camada de 0 a 20 cm, um Latossolo Vermelho (argiloso), em área de cultivo de seringueira, em Jaboticabal-SP, na Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, e um Argissolo Vermelho-Amarelo (arenoso), em área de cultivo de mangueira, em Monte Alto-SP. Em ambas as situações o solo foi coletado nas entrelinhas das culturas.

As amostras foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas (4 mm). Do volume total coletado foi obtida amostra que foi passada em peneira de 2 mm para determinação dos atributos químicos (Tabela 1), segundo métodos descritos em Raij et al. (2001). Na mesma amostra foi determinada a granulometria e os teores de óxidos (Tabela 2), conforme método descrito em Camargo et al. (2009).

Tabela 1. Atributos químicos dos solos utilizados no experimento.

Solo ¹	P	MO	pH	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H + Al	SB	CTC	V	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg dm ⁻³	g dm ⁻³	CaCl ₂	-----	mmolc	dm ⁻³	-----			%	-----	mg dm ⁻³	-----		
LV	6	25	5,1	1,8	22	14	26	38	64	59	0,22	3,1	11	89	0,4
PVA	13	26	4,2	4,2	11	6	34	21	55	38	0,24	3,8	177	40	0,9

¹ LV: Latossolo Vermelho; PVA: Argissolo Vermelho Amarelo.

Tabela 2. Granulometria e teores de óxidos dos solos utilizados no experimento.

Solo ¹	Al-ox ²	Fe-ox	Al-DCB	Fe-DCB	Areia	Silte	Argila	Classe textural
	----- g kg ⁻¹ -----							
LV	3,9	2,3	7,0	44,6	450	110	440	argiloso
PVA	1,7	7,6	3,7	8,1	840	40	120	arenoso

¹ LV: Latossolo Vermelho argiloso; PVA: Argissolo Vermelho Amarelo arenoso.

² Al-ox: alumínio extraído com solução de oxalato ácido de amônio; Fe-ox: ferro extraído com solução de oxalato ácido de amônio; Al-DCB: alumínio extraído com solução de ditionito, citrato e bicarbonato; Fe-DCB: ferro extraído com solução de ditionito, citrato e bicarbonato.

3.2 Coleta e caracterização dos adubos

O esterco utilizado no experimento foi coletado no Setor de Bovinocultura de Leite da FCAV (Jaboticabal-SP). O material coletado passou por processo de estabilização de aproximadamente 6 meses. A torta de filtro foi coletada em usina de açúcar da região, na forma *in natura*. Os dois adubos orgânicos foram secos, peneirados (4 mm) e amostrados para determinação dos atributos químicos. O pH foi determinado em água (BRASIL, 2013); C e N por combustão seca em equipamento LECO® C/N628; P total em extrato de digestão nítrico-perclórica (CARMO et al., 2000); hemicelulose, celulose e lignina pelo método descrito por Van Soest et al. (1991). Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Atributos e composição química dos adubos orgânicos.

Adubo	pH ²	C	N	P	hemicelulose	celulose	lignina	C/N	C/P	Lig/N
		----- g kg ⁻¹ -----								
Esterco bovino	7,4	366	33	9,5	110	280	172	11	38	5
Torta de filtro	6,3	337	22	8,7	230	247	89	15	39	4

A caracterização das formas de P nos adubos foi realizada por meio do fracionamento químico e da espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) do ^{31}P em solução.

O fracionamento químico foi feito seguindo o procedimento descrito em Dou et al. (2000), empregando extração sequencial com os extratores: água deionizada e soluções de NaHCO_3 0,5 mol L^{-1} , NaOH 0,1 mol L^{-1} e HCl 1,0 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). O sedimento resultante da última extração foi submetido à digestão nítrico-perclórica para determinação do P residual, mesmo procedimento que foi usado na determinação do P total. Nos extratos água deionizada, NaHCO_3 0,5 mol L^{-1} , NaOH 0,1 mol L^{-1} e HCl 1,0 mol L^{-1} , foram determinados o Pi e o P total, e o Po foi calculado pela diferença entre ambos. 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 Pi e Pt nos extratos foi feita segundo Murphy e Riley (1962). Os resultados estão na Tabela 4.

Tabela 4. Formas de P inorgânico e orgânico determinadas por fracionamento químico em amostras de esterco bovino e torta de filtro.

Adubo	H_2O^1		NaHCO_3		NaOH		HCl		HClO_4
	Pi	Po	Pi	Po	Pi	Po	Pi	Po	P res
----- mg kg^{-1} -----									
Esterco bovino	1.784	128	2.971	337	995	489	2.144	408	1.058
Torta de filtro	1.587	165	3.108	421	1.222	286	1.681	83	835
----- % ² -----									
Esterco bovino	17	1	29	3	10	5	21	4	10
Torta de filtro	17	2	33	4	13	3	18	1	9

¹Quantidades de P inorgânico (Pi) e orgânico (Po) solúveis em água, NaHCO_3 0,5 mol L^{-1} , NaOH 0,1 mol L^{-1} , HCl 1,0 mol L^{-1} , e $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$.

² Porcentagem em relação ao P total (soma de todas as formas apresentadas na tabela)

A caracterização do Po das amostras de esterco e torta de filtro por espectroscopia por RMN de ^{31}P em solução foi realizada no Instituto de Química/Unes, Araraquara-SP, após extração empregando o método descrito em Turner e Leytem (2009). As formas de P foram extraídas com solução de NaHCO_3 0,5 mol L^{-1} (relação adubo:solução extratora de 1:10), o extrato foi filtrado e uma alíquota de 15 mL foi retirada. A alíquota foi acidificada até pH 4,0 para evitar desprendimento excessivo de gás na etapa de liofilização. No resíduo resultante da extração com NaHCO_3 foi realizada uma segunda extração com soluções de NaOH

e EDTA 0,25 e 0,05 mol L⁻¹, respectivamente. O extrato obtido foi filtrado como na etapa anterior, mas não foi acidificado. Por fim, ambos os extratos foram liofilizados e o material seco resultante foi quebrado suavemente até tornar-se um pó fino. Aproximadamente 60 mg do pó foram pesados e transferidos para tubo de 2,5 mL e, em seguida, foi adicionado 0,6 mL de mistura contendo solução de NaOH-EDTA (1,0 e 0,1 mol L⁻¹, respectivamente) e D₂O (óxido de deutério) em razão 9:1. A mistura foi transferida para tubo de RMN e analisada no espectrômetro de RMN. Os espectros foram analisados por meio do programa MestReNova, e com base nos dados da Tabela 5, calcularam-se as formas de Po nos extratos por integralização. Os resultados obtidos estão na Tabela 6.

Tabela 5. Designação dos sinais do espectro obtido através de RMN do ³¹P em solução, para extratos alcalinos de solos e de adubos orgânicos (extraído de TURNER et al., 2003).

Grupo funcional ou composto	Sinal(is)	Compostos incluídos
Fosfonatos	18 a 22 ppm	Ácido 2-aminoetilfosfônico
Ortofosfato	6,1 ppm	Ortofosfato inorgânico
Fosfato monoésteres		Mio-inositolhexaquiifosfato (4,6; 4,8; 5,0; 5,9 ppm), cilo-inositolhexaquiifosfato (4,2 ppm), outros inositol fosfatos, açúcares fosfatados, mononucleotídeos
Fosfato diésteres	-1,0 a 2,5 ppm	DNA (-0,5 ppm), fosfolipídios (0,5 a 2,0 ppm)
Pirofosfatos	-4,4ppm	
Polifosfatos	-4,0ppm (grupos finais) -18 a -23 ppm (grupos intermediários)	Polifosfatos de cadeia longa
Polifosfatos orgânicos	-4,3ppm (γ-fosfato) -9,7ppm (α-fosfato) -19,7ppm (β-fosfato)	Adenosina difosfato, adenosina trifosfato

Tabela 6. Formas de P orgânico determinadas por ressonância magnética nuclear do ³¹P em solução.

Adubo	NaHCO ₃			NaOH			
	Orto-P ¹	Monoes-P	Diester-P	Orto-P	Monoes-P	Diester-P	Piro-P
	----- mg kg ⁻¹ -----						
Esterco bovino	2.844	66	29	7.247	679	77	99
Torta de filtro	2.580	196	22	5.963	804	62	104
	----- % -----						
Esterco bovino	25,8	0,6	0,3	65,6	6,1	0,7	0,9
Torta de filtro	26,5	2,0	0,2	61,3	8,3	0,6	1,1

¹Orto-P, Monoes-P, diester-P, piro-P, correspondem à de P na forma de ortofosfato, monoéster, diéster e pirofosfato nos extratos de NaHCO₃ e NaOH.

3.3 Delineamento experimental

O experimento foi conduzido seguindo esquema fatorial combinando os fatores solo (LV e PVA) x adubo (controle e 100 mg dm⁻³ de P aplicados nas formas de esterco bovino, torta de filtro e superfosfato triplo) x tempo de contato entre solo e adubo (15, 45, 90 e 180 dias). Foi utilizado delineamento inteiramente ao acaso com quatro repetições, totalizando 128 parcelas.

3.4 Experimento em casa de vegetação

Amostras de cada solo com massa equivalente a 3,2 dm³ (4,090 kg do LV e 4,510 kg do PVA) foram pesadas e transferidas para sacos de plástico. Em seguida foi adicionada a cada amostra carbonato de cálcio e hidroxicarbonato de magnésio puros em quantidade para elevar a saturação por bases das amostras para 70%. No cálculo foram levados em consideração o resultado da análise de solo, o volume de solo do vaso e a proporção Ca:Mg de 3:1. Após a adição da mistura corretiva, os solos foram transferidos para vasos com capacidade para 3,3 dm³, umedecidos a 60% da capacidade de retenção de água e colocados para incubar em casa de vegetação. As datas de início da incubação foram 22 e 23 de março de 2015 e o término 30 dias após o início, suficiente para a reação do corretivo com o solo.

Após o término da incubação com os corretivos de acidez, o solo foi retirado dos vasos, seco, passado por peneira de 4 mm e colocado em sacos de plástico, nos quais foi feita a mistura com os fertilizantes (esterco bovino, torta de filtro e superfosfato triplo), por agitação do conteúdo. A dose de P aplicada em todos os tratamentos com P foi de 100 mg dm⁻³. Para conversão desta dose de P em esterco bovino ou torta foi usado o teor de P total dos adubos e, no caso do superfosfato triplo, o cálculo foi baseado no P solúvel em citrato neutro de amônio + água (CNA) (Tabela 7).

Tabela 7. Concentrações de P nos fertilizantes e doses avaliadas de cada produto no experimento em vasos.

Adubo	P no fertilizante		P aplicado	
	mg g ⁻¹ de P	mg dm ⁻³	g/vaso	
Esterco bovino	9,55	100	33,52	
Torta de filtro	8,73	100	36,66	
Superfosfato triplo	196,40 ¹	100	1,63	

¹ 45% P₂O₅ solúvel em citrato neutro de amônio + água (CNA).

Após a mistura dos adubos com o solo, o solo tratado foi novamente transferido para os vasos, reumedecido a 60% da capacidade de retenção de água, e colocado para incubar pela segunda vez em casa de vegetação. No dia 28 de abril de 2015 foi iniciada a incubação do solo das parcelas correspondentes ao tempo de incubação de 180 dias. As parcelas correspondentes aos tempos 90, 45 e 15 dias foram incubadas a partir de 23 de julho, 02 de setembro e 28 de setembro, respectivamente. Deste modo, o término da incubação das parcelas correspondentes aos tempos 15, 45, 90 e 180 dias ocorreu em datas próximas, com intervalo de 4 dias entre o término de incubação de cada conjunto de amostras, que foi o mínimo necessário para que fossem feitos o preparo e a coleta das amostras de solo.

Durante o tempo de incubação dos solos, os vasos foram mantidos cobertos com papel e o solo foi irrigado três vezes por semana, de modo a manter a capacidade de retenção de água próxima aos 60%.

Após a conclusão do tempo de incubação, o solo foi retirado dos vasos, homogeneizado e espalhado sobre plástico para secar. Depois de seco, o solo foi passado por peneira de 4 mm, homogeneizado e amostrado (cerca de 0,4 dm³) para posterior análise dos atributos químicos e fracionamento do P. Foram transferidos, novamente, 2,8 dm³ de solo tratado para os vasos, para condução do experimento com plantas de milho.

No dia 16 de dezembro de 2015 o solo dos vasos (repetição 1) foi reumedecido a 60% capacidade de retenção de água (LV, 860 mL de água por vaso e PVA, 710 mL de água por vaso), e foram adubados com 100, 20, 1,5 e 0,025 mg dm⁻³ de N, S, Zn e Mo, respectivamente. Os vasos com as amostras do LV foram também adubados com KCl em quantidade suficiente para igualar o teor de K⁺ ao do PVA, ou seja, foram adicionados 2,4 mmolc dm⁻³ (93,8 mg dm⁻³ de K). O Ca e o Mg foram fornecidos via corretivos de acidez, e os outros micronutrientes (B e Mn) não foram aplicados porque encontravam-se em teores adequados nos dois solos. Logo após o umedecimento dos solos foram semeadas 6 sementes de milho (cv. MG580W) por vaso. Nos vasos das repetições 2, 3 e 4 o umedecimento, a adubação e a semeadura foram feitos nos dias 17, 18 e 19 de dezembro de 2015, respectivamente.

A emergência das plantas ocorreu aproximadamente 5 dias após a semeadura. O desbaste foi realizado 7 dias após a emergência das plantas, e foram deixadas 4 plantas por vaso. Depois de 22 dias da emergência das plantas, foi feita adubação em todos os vasos com 100 mg dm^{-3} de N na forma de ureia, em solução.

A colheita das plantas foi feita aos 38 dias após a emergência, cortando-se a parte aérea rente ao solo. Da parte aérea das plantas colhidas foram obtidas a produção de matéria seca e a concentração de P no tecido vegetal.

3.5 Análises de solo

Nas amostras de solo coletadas após o período de incubação com os adubos foram determinados: o valor de pH em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, o carbono orgânico total (CO), o P resina (RAIJ et al., 2001) e P total do solo (KUO, 1996).

Nas mesmas amostras foram aplicados os fracionamentos químicos de P inorgânico e P orgânico seguindo os métodos descritos por Zhang e Kovar (2009). Neste esquema de fracionamento o P inorgânico é separado em cinco frações: P solúvel e fracamente retido ($\text{Pi-NH}_4\text{Cl}$), P ligado ao Al em minerais de baixa cristalinidade ou fracamente adsorvido ($\text{Pi-NH}_4\text{F}$), P ligado ao Fe em minerais de baixa cristalinidade ou fracamente adsorvido (Pi-NaOH), P ocluso ou adsorvido com elevada energia de ligação em minerais de Fe e Al cristalinos (Pi-DCB) e P ligado ao Ca ($\text{Pi-H}_2\text{SO}_4$). O P orgânico, por sua vez, é fracionado em seis frações: Po lábil (Po-NaHCO_3), Po da biomassa microbiana (Po-bio), Po-HCl , Po dos ácidos fúlvicos (Po-AF), Po dos ácidos húmicos (Po-AH) e Po residual (Po-res).

3.5.1 Fracionamento do P inorgânico

No fracionamento do Pi foram adotados os seguintes procedimentos:

- a) **Pi solúvel e fracamente adsorvido:** 0,5 g de solo seco e peneirado (2 mm) foi transferido para tubo de centrífuga, ao qual foram adicionados 25 mL de solução de NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; a suspensão foi submetida a agitação por 30 min seguida de centrifugação, e o sobrenadante foi destinado a análise da concentração de P (extrato A).
- b) **Pi-Al:** o sedimento da extração anterior foi ressuspendido em 25 mL de solução de NH_4F $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8,2), a suspensão foi submetida a agitação por 60 min e, em seguida, centrifugada. O sobrenadante foi destinado a determinação da

concentração de P (extrato B). O sedimento foi submetido a lavagem com 15 mL de solução saturada de NaCl, por meio de agitação, centrifugação e descarte do sobrenadante.

- c) **Pi-Fe**: o sedimento da extração anterior foi ressuspendido com 25 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. A suspensão permaneceu sob agitação por 17 horas, e então foi centrifugada. O sobrenadante foi destinado a determinação da concentração de P (extrato C), seguindo-se lavagem do resíduo, conforme descrito na etapa anterior.
- d) **Pi-ocluso**: o sedimento da extração anterior foi ressuspendido em 20 mL de solução de Na₃C₆H₅O₂.2H₂O (citrato de sódio dihidratado) 0,3 mol L⁻¹ + 2,5 mL de solução de NaHCO₃ 1,0 mol L⁻¹ e mantido por 15 min em banho-maria a 85°C. Em seguida foi adicionado 0,5 g de Na₂S₂O₄ (ditionito de sódio) e a suspensão foi agitada vigorosamente. As amostras foram mantidas no banho por mais 15 min, e então centrifugadas. O sobrenadante foi transferido para balão volumétrico de 100 mL (extrato D) e o sedimento foi lavado duas vezes conforme descrito anteriormente, mas a solução de lavagem foi, neste caso, somada ao extrato D no balão volumétrico.
- e) **Pi-Ca**: o sedimento da extração anterior foi ressuspendido em 25 mL de solução de H₂SO₄ 0,25 mol L⁻¹, a suspensão foi submetida a 60 min de agitação e então centrifugada. O sobrenadante foi destinado a determinação da concentração de P (extrato E).

Na determinação da concentração de P foi transferida alíquota contendo de 2 a 40 µg de P (5 mL, independentemente do extrato A, B, C, D ou E) para balões volumétricos de 25 mL. Em cada balão foram adicionados 5 mL de água deionizada. Ao extrato B foram adicionados 7,5 mL de solução de H₃BO₃ 0,8 mol L⁻¹. Nos extratos C e E foram adicionadas cinco gotas de p-nitrofenol e o pH foi ajustado adicionando, respectivamente, solução de HCl ou de NaOH 2,0 mol L⁻¹, até a mudança de cor do indicador. As concentrações de P foram determinadas utilizando o método do azul de molibdênio (MURPHY; RILEY, 1962).

3.5.2 Fracionamento do P orgânico

O fracionamento do Po foi feito conforme os procedimentos descritos a seguir:

a) **Po 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, 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 5 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 ou de NaOH 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 lábil total foi realizada no mesmo extrato do Pi lábil, após digestão com K₂S₂O₈ (persulfato de potássio). Foi transferida alíquota de 10 mL do extrato para tubo de digestão, em seguida, 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 150°C por 20 a 30min, com aumento gradual da temperatura. Após o término da digestão, a amostra foi resfriada e transferida para balão volumétrico de 50 mL. O ajuste do pH da solução e a determinação da concentração do P lábil total foram realizados seguindo os mesmos procedimentos descritos para o Pi lábil. A concentração do Po lábil foi obtida pela diferença entre o P lábil total e o Pi lábil.

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 livre de etanol. 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 lábil total. A diferença entre o P lábil fumigado e o P lábil total forneceu a 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 ressuspenso e a suspensão foi agitada 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 P_i e do P total neste extrato foram utilizados os mesmos procedimentos descritos na determinação do P_o lábil. A concentração do P_o HCl foi obtida por diferença entre o P total e o P_i .

- c) **Po ácidos fúlvicos e húmicos:** o sedimento resultante da etapa anterior foi ressuspendido com 25 mL de solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e a suspensão foi agitada por 3 h. No final do tempo de extração, 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, centrifugado, o sobrenadante foi descartado e o sedimento foi transferido para uma cápsula de porcelana, seco e então reservado para a próxima extração. O extrato contém parte do P_o moderadamente lábil (P_o -ácido fúlvico) e do P_o não lábil (P_o -ácidos húmicos e nele foi determinada a concentração do P total conforme descrito nas etapas anteriores (P_o ácidos fúlvicos e húmicos). Para separar o P_o ácido fúlvico do húmico, do mesmo extrato foi retirada uma alíquota, a qual foi acidificada para pH 1,0 a 1,5 com HCl concentrado. Neste pH, os ácidos húmicos precipitam, e os ácidos fúlvicos permanecem em solução. A amostra acidificada foi centrifugada e o P total do extrato acidificado foi determinado (P_o ácidos fúlvicos). O cálculo do P_o ácidos húmicos foi realizado por meio da diferença entre o P_o ácidos fúlvicos e húmicos e o P_o ácidos fúlvicos.
- d) **Po residual:** O sedimento da extração anterior que foi transferido para cápsula de porcelana foi mantido em estufa a $65-70^\circ\text{C}$ até secar. O resíduo seco foi incinerado em mufla a 550°C por 60 min, as cinzas foram dissolvidas por meio de agitação com 25 mL de solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} por 24 h, e o P em solução foi determinado como descrito anteriormente (P -residual).

O P_o lábil foi obtido pela soma do P_o NaHCO_3 e do P_o da biomassa microbiana. O P_o moderadamente lábil é o resultado da soma do P_o HCl e do P_o ácidos fúlvicos. Por fim, o P_o não lábil é a soma do P_o ácidos húmicos e do P_o residual.

3.5.3 Especificação das formas de P por RMN

Na especificação das formas de P por RMN do ^{31}P em solução foram empregadas apenas as amostras incubadas por 180 dias. O método utilizado foi descrito por Turner e Leytem (2009) com algumas modificações. Foram pesados 3 g de solo em tubo de centrífuga, aos quais foram adicionados 30 mL de solução de NaOH-EDTA ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente) para extração do P do solo.

A suspensão foi agitada por 4 h, centrifugada e filtrada. Uma alíquota do filtrado de 0,5 mL foi transferida para tubo de digestão para determinação do P total, que foi determinada pelo método de Murphy e Riley (1962) após digestão com $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Outros 15 mL do filtrado foram transferidos para frasco de 100 mL e congelados em freezer (-20°C) por aproximadamente 24h. Os extratos foram liofilizados por 48h e o extrato seco resultante foi quebrado suavemente até tornar-se um pó fino.

Cerca de 60 mg do pó foram pesados em eppendorf de 1 mL e solubilizados com 0,6 mL de solvente formado por mistura (1:9) de óxido de deutério e de solução de NaOH-EDTA ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente). O extrato foi transferido para tubo de RMN de 5 mm e levado a análise em espectrômetro Varian Inova 300. Para obtenção dos espectros foram utilizados os seguintes parâmetros: frequência do espectrômetro 121,42 MHz, pulso 45° , 2,0 segundos de tempo de atraso (delay time), 0,8 segundos de tempo de aquisição, temperatura da amostra 26°C , e 20.000 varreduras.

Os espectros obtidos foram analisados pelo programa MestReNova 8.0. As formas de P foram definidas de acordo com a Tabela 5, e as quantidades de P em cada forma foram obtidas pela integralização dos picos e comparação ao padrão interno (ácido metileno difosfônico).

3.6 Análise das plantas

A parte aérea das plantas colhidas no experimento em casa de vegetação foi lavada, seca em estufa a $65-70^\circ\text{C}$ até peso constante e pesada para obtenção da produção de matéria seca (MS). Após a pesagem as amostras foram moídas, digeridas (via seca) e analisadas para determinação da concentração P no tecido

vegetal (CARMO et al., 2000). Com esses resultados, matéria seca e concentração de P, foi feito o cálculo do P total acumulado na parte aérea das plantas (P-ac).

3.7 Análises estatísticas

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e, para avaliar o efeito dos tempos de incubação, à análise de regressão. As diferenças devidas aos solos e às doses de P foram comparadas pelo teste de Tukey (5%).

Os resultados da avaliação das formas de Po por RMN foram obtidos para as amostras que foram incubadas por 180 dias, resultando em um esquema fatorial duplo combinando 2 tipos de solo (LV e PVA), adubados com torta de filtro, esterco bovino e superfosfato triplo (100 mg dm^{-3} de P) mais uma testemunha sem aplicação de P. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e, para avaliar as diferenças causadas pelos tratamentos, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey (5%). As análises foram realizadas usando o programa Agroestat (BARBOSA; MALDONADO Jr., 2015).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Atributos químicos dos solos

Os valores de $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ dos dois solos após a incubação com esterco bovino (EB), torta de filtro (TF) e superfosfato triplo (STF) estão na Tabela 8. Foram observados maiores valores de pH nas amostras do LV (argiloso). Em ambos os solos o efeito no valor de pH foi $\text{EB}=\text{TF}>\text{SFT}=\text{testemunha}$.

O maior valor de pH nas amostras adubadas com esterco bovino e torta de filtro em relação ao tratamento testemunha ocorreu pelo efeito de neutralização da acidez pelo bicarbonato (no caso do esterco), e pela descarboxilação dos ácidos orgânicos formados durante a decomposição dos resíduos orgânicos (YAN et al., 1996; WHALEN et al., 2000). O tratamento testemunha e o superfosfato triplo não diferiram entre si, pois o SFT é constituído basicamente de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, que na condição de pH dos solos não é um gerador de H^+ , e a dose aplicada foi baixa, de modo que não há expectativa de que tenha efeito na acidez do solo.

Tabela 8. Atributos químicos do solo em função do tipo de solo, tipo de adubação com fósforo e tempos de incubação.

Tratamentos ¹			pH ²	CO	P resina	P total	MS	P-abs
Solo Adubo Tempo			CaCl ₂					
				g kg ⁻¹	mg dm ⁻³	mg kg ⁻¹	g/vaso	mg/vaso
LV	Test	T15	5,3	15,0	5	589	2,1	1,7
		T45	5,3	14,9	5	571	2,0	1,6
		T90	5,3	14,4	5	596	2,1	1,7
		T180	5,2	13,8	5	599	2,3	2,2
Média LV Test			5,3 B	14,5 C	5 C	589 C	2,1 B	1,8 B
LV	EB	T15	5,6	16,8	28	649	16,9	19,5
		T45	5,7	17,1	31	662	16,8	17,9
		T90	5,7	17,1	30	683	13,9	15,5
		T180	5,4	16,0	30	649	15,4	19,5
Média LV EB			5,6 A	16,8 A	30 B	660 B	15,8 A	18,1 A
LV	TF	T15	5,7	15,6	27	711	16,7	16,3
		T45	5,7	15,8	31	687	14,9	17,0
		T90	5,6	15,2	31	695	14,2	15,6
		T180	5,4	14,3	27	686	10,2	12,9
Média LV TF			5,6 A	15,2 B	29 B	695 A	14,0 A	15,5 A
LV	SFT	T15	5,3	14,8	33	672	15,7	20,4
		T45	5,4	14,6	32	678	16,4	17,0
		T90	5,3	14,0	32	681	14,2	16,1
		T180	5,2	14,6	32	679	15,0	21,3
Média LV SFT			5,3 B	14,5 C	32 A	677 A	15,3 A	18,7 A
PVA	Test	T15	4,7	12,4	14	207	6,1	8,2
		T45	4,6	12,4	14	217	4,5	5,8
		T90	4,7	12,5	14	219	6,2	9,0
		T180	4,5	12,5	15	213	6,1	8,3
Média PVA Test			4,6 B	12,4 B	14 C	214 B	5,8 B	7,8 B
PVA	EB	T15	5,1	14,4	36	260	25,3	30,7
		T45	5,0	14,4	36	280	23,0	27,2
		T90	5,1	14,3	33	270	16,9	30,0
		T180	5,0	14,0	38	270	23,0	31,0
Média PVA EB			5,0 A	14,3 A	36A	270 A	22,0 A	27,6 A
PVA	TF	T15	5,1	13,8	35	268	26,0	29,6
		T45	5,0	12,3	35	267	21,2	24,3
		T90	5,1	12,0	32	268	20,2	25,6
		T180	4,8	12,3	31	274	23,1	33,1
Média PVA TF			5,0 A	12,6 B	33 B	269 A	22,6 A	28,2 A
PVA	SFT	T15	4,8	12,6	37	276	19,3	23,8
		T45	4,8	12,8	35	280	20,8	27,2
		T90	4,7	12,7	32	277	20,5	28,8
		T180	4,6	12,1	32	298	18,7	27,6
Média PVA SFT			4,7 B	12,6 B	34 AB	283 A	19,8 A	26,9 A
Média LV			5,4 A	15,3 A	24 B	655 A	11,8 B	13,5 B
Média PVA			4,9 B	13,0 B	29 A	259 B	17,6 A	22,6 A

¹ LV: Latossolo Vermelho argiloso; PVA: Argissolo Vermelho-Amarelo arenoso; Test: testemunha sem aplicação de adubo fosfatado; EB: Esterco bovino (100 mg dm⁻³ de P), TF: Torta de filtro (100 mg dm⁻³ de P), SFT: superfosfato triplo (100 mg dm⁻³ de P); T15, 45, 90, 180: tempo de incubação do solo com os adubos, em dias.

² pH: pH em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹; CO: carbono orgânico; P resina: P extraído com resina trocadora de ânions; P total: P total do solo obtido por digestão com HF, H₂SO₄ e H₂O₂ concentrados; MS: matéria seca da parte aérea de plantas de milho; P-abs: P absorvido e acumulado pela parte aérea de plantas de milho.

³ Médias seguidas de letras diferentes nas colunas diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05)

O efeito do tempo no valor de pH do solo diferiu de acordo com a fonte de P (Tabela 9). Nos tratamentos testemunha e com aplicação de SFT houve decréscimo linear, decorrente da própria atividade microbiana, mineralização do C e do N orgânicos (BOLAN; ADRIANO; CURTIN, 2003). Nos casos do esterco bovino e da torta de filtro, os valores de pH se ajustaram ao modelo quadrático, com ponto de máximo aos 62 e 24 dias, respectivamente (Tabela 9). O comportamento distinto dos adubos orgânicos em relação aos outros tratamentos ocorreu, pois a adubação orgânica aumentou o pH do solo, conforme já discutido.

Tabela 9. Análises de regressão de atributos químicos (Y) em função do tempo de incubação (X) em dias, de dois solos não adubados ou adubados com esterco bovino, torta de filtro ou superfosfato triplo.

Variável	Desdob ¹	Equação ²	R ²	F	p
pH	Test	$Y = 5,0 - 0,00083 X$	0,83	17,8	<0,01
	EB	$Y = 5,3 + 0,0020 X - 0,000016 X^2$	0,94	13,6	<0,01
	TF	$Y = 5,4 + 0,00058 X - 0,000012 X^2$	0,99	7,7	<0,01
	SFT	$Y = 5,0 - 0,00083 X$	0,90	26,7	<0,01
CO	Test	$Y = 13,8 - 0,003 X$	0,99	8,0	<0,01
	EB	$Y = 15,9 - 0,004 X$	0,67	9,6	<0,01
	TF	$Y = 14,5 - 0,008 X$	0,81	33,2	<0,01
P resina	TF	$Y = 32,9 - 0,02 X$	0,70	10,2	<0,01
	SFT	$Y = 34,9 - 0,02 X$	0,78	6,4	<0,05
MS		$Y = 16,9 - 0,058 X + 0,00024 X^2$	0,98	4,9	< 0,05
P-abs		$Y = 19,6 - 0,065 X + 0,00036 X^2$	0,99	7,4	<0,01

¹Desdobramento estatístico das interações entre o fator tempo com o fator adubação com P (Test: sem adubação; EB, TF e SFT: aplicação de esterco bovino, torta de filtro e superfosfato triplo de modo a fornecer 100 mg dm⁻³ de P). Quando a célula for vazia não houve interação significativa.

²Equação: equação da regressão obtida em cada variável avaliada e desdobramento estatístico dos tratamentos, em que Y é o valor da variável e X é o tempo de incubação; R²: coeficiente de determinação; F: valor da significância pelo teste F; p: probabilidade de significância.

O esterco bovino resultou em aumento no valor de pH até os 62 dias de incubação, período mais longo do que os 24 dias obtidos com a aplicação da torta de filtro. O coeficiente quadrático muito pequeno (Tabela 9) sugere variação pequena do pH em função do tempo nos tratamentos com esterco bovino e torta. Como esses adubos não apresentam limitações a decomposição (PRESCOTT, 2010) e foram aplicados em taxa semelhante, a explicação para essa diferença é dada pela composição de cada um (Tabela 3). O esterco apresentou predomínio de celulose e lignina em relação à hemicelulose, e a torta apresentou mais hemicelulose e celulose em relação à lignina. Hemicelulose e celulose são polissacarídeos de decomposição rápida no solo, atuando como fonte de energia

para os microrganismos. Hemicelulose e celulose podem, inclusive, mitigar a limitação da degradação da lignina causada pela falta de energia, ou seja, um efeito “priming” da celulose na degradação da lignina (TALBOT; TRESEDER, 2012). Entretanto, lignina apresenta menor velocidade de decomposição e maior potencial de acúmulo de CO (PRESCOTT, 2010). Assim, a menor velocidade de decomposição do esterco bovino explica o maior intervalo de tempo necessário para atingir o maior valor de pH.

A resposta do CO à aplicação dos tratamentos foi diferente em cada solo: no LV argiloso o resultado obtido foi EB>TF>SFT=testemunha e no PVA arenoso, apenas a adubação com esterco causou aumento no teor de CO (Tabela 8). A diferença entre os dois solos se deve à maior atividade microbiana no solo arenoso e menor potencial de acúmulo de CO nesses solos. Braos et al. (2016), analisando amostras da mesma região dos solos utilizados neste experimento, observaram correlação positiva entre o teor de argila e o teor de matéria orgânica dos solos.

As adubações orgânicas têm como finalidade, além de fornecer nutrientes às plantas, aumentar o teor de CO do solo (WHALEN et al., 2000; YAGI et al., 2003), como foi observado nos tratamentos com esterco bovino e torta de filtro (Tabela 8). No PVA arenoso não houve diferença no teor de CO entre os tratamentos testemunha, superfosfato triplo e torta de filtro, pois solos arenosos apresentam maior aeração, menor proteção física das substâncias orgânicas em microagregados e maior atividade microbiana (ROS et al., 2009).

A diferença na mineralização do esterco bovino e da torta de filtro quando incorporados ao solo também pode ser verificada na variação do teor de CO em função do tempo (Tabela 9). Os resultados do teor de CO desses dois tratamentos se ajustaram ao modelo linear, porém o coeficiente angular do tratamento torta de filtro é de $0,008 \text{ g kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, e o do esterco é de $0,004 \text{ g kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$. Ou seja, a taxa de decomposição do CO foi maior nas amostras adubadas com torta de filtro, efeito que se deve a composição dos resíduos (Tabela 3). A torta apresentou menor teor de lignina em relação ao esterco, e Zhang et al. (2008) observaram correlação negativa entre a velocidade de decomposição dos resíduos e o teor de lignina.

Houve efeito significativo do tipo de solo nos teores de P resina e P total do solo (Tabela 8). No solo arenoso foram observados os maiores teores de P resina e

os menores teores de P total (Tabela 8). Essa diferença ocorre, pois em solos de regiões tropicais, os constituintes minerais da fração argila atuam como dreno de P (FONTES; WEED, 1996). Deste modo, apesar de apresentar menor quantidade de P total, o PVA arenoso apresenta menor teor de argila, possibilitando que maior parte do P se encontre mais fracamente retido a fase sólida do solo. O teor de P total é uma característica intrínseca de cada solo. Como solos de regiões tropicais não sofrem perda de P por lixiviação (ABDALA et al., 2015), a variação no teor depende apenas da quantidade de P inicial de cada solo e da adubação.

Houve interação entre tipo de solo e adubação nos teores de P resina do solo. No LV argiloso, a adubação com superfosfato triplo proporcionou o maior aumento no P resina, seguido do esterco bovino e da torta de filtro, que apresentaram resposta semelhante (Tabela 8). No PVA o esterco bovino foi o responsável pelo maior aumento no P resina, seguido do superfosfato triplo e da torta de filtro (Tabela 8).

O resultado obtido no LV é contrário ao esperado, pois do ponto de vista teórico é possível manter o P em formas mais lábeis (ou disponíveis) usando adubos orgânicos (HUNT et al., 2007; AUDETTE; O'HALLORAN; VORONEY, 2016). No caso, havia esta expectativa porque a adubação orgânica aumentou o pH e o teor de CO do solo, que contribuem para o aumento do P disponível. O menor teor de P resina no solo argiloso pode ser então associado à imobilização de P_i em formas orgânicas, as quais não são recuperadas pela resina trocadora de ânions, que extrai apenas P_i . No solo arenoso, a maior velocidade de decomposição pode ter sido responsável pela mineralização do P_o , permitindo que mais P fosse recuperado pela resina.

Nos tratamentos com torta de filtro e superfosfato triplo houve diminuição linear dos teores de P resina em função do tempo (Tabela 9). O superfosfato triplo é um adubo que solubiliza rapidamente e libera todo o $H_2PO_4^-$ para solução do solo. Deste modo tem-se, inicialmente, maior disponibilidade de P, que diminui ao longo do tempo, pois o P passa à formas mais estáveis (KASHEN; AKINREMI; RACZ, 2004). Apesar de ser um adubo orgânico, a torta de filtro apresentou comportamento semelhante ao do superfosfato triplo por causa do predomínio de P_i (Tabela 4) e à mineralização muito rápida desse resíduo. Por exemplo, no solo arenoso, aos 45

dias de incubação, a quantidade de C orgânico das parcelas adubadas com torta de filtro já era semelhante à da testemunha (Tabela 8).

O tempo não apresentou influência no teor de P resina no tratamento testemunha e no adubado com esterco bovino (Tabela 9). Na testemunha, a ausência de efeito do tempo ocorreu porque não foi feita adição de P e, nas áreas onde os solos foram coletados, não houve adubações fosfatadas ou orgânicas nos últimos cinco anos, de modo que o P resina estava estabilizado. No caso do esterco bovino era esperada diminuição da disponibilidade com o tempo, à medida que o P fosse retido à fase sólida do solo (AUDETTE; O'HALLORAN; VORONEY, 2016), como ocorreu com a aplicação de superfosfato triplo e torta de filtro, uma vez que no esterco também há predomínio de P_i (Tabela 4). A diferença entre esterco e torta pode ser explicada pela taxa de mineralização menor do esterco. Para os resíduos de menor taxa de decomposição os efeitos de liberação de ânions orgânicos que competem com o P pelos sítios de adsorção, e de complexação de Fe e Al da solução, que favorecem a disponibilidade de P (HUNT et al., 2007), devem ser de maior duração. Por isso, no tratamento com esterco o P disponível foi mantido estável durante o tempo de avaliação.

Os resultados de matéria seca e P absorvido pelas plantas de milho encontram-se na Tabela 8. As plantas que cresceram no PVA acumularam mais MS e P, devido à maior disponibilidade de P neste solo (Tabela 1). Como o P era o nutriente mais limitante e os outros nutrientes foram fornecidos via adubação, o P disponível foi o fator determinante do crescimento e absorção de P.

Houve diferença na MS e no P-abs apenas entre o tratamento testemunha e os tratamentos adubados, que não diferiram entre si (Tabela 8). A semelhança entre os valores de MS e P-abs entre as fontes de P pode estar ligada ao fato de as plantas absorverem P de frações inorgânicas e também de formas orgânicas (NURUZZAMAN et al., 2006), que não são recuperadas pela resina trocadora de ânions.

Houve efeito do tempo de incubação nos valores de MS e P-abs e, nos dois casos, os dados ajustaram ao modelo quadrático (Tabela 9). O ponto de mínimo da produção de MS foi obtido com incubação por 121 dias e o ponto de mínimo de P-abs ocorreu com 90 dias de incubação. Pode-se admitir que o efeito na MS e no P

abs está relacionado ao P resina, que diminuiu com o tempo de incubação nos tratamentos com SFT e torta de filtro e não variou com a aplicação de esterco. Como o estudo do efeito do tempo na MS e no P-abs foi feito na média dos adubos, o modelo foi quadrático, mas a tendência foi de diminuição e estabilização, acompanhando o efeito médio no P resina.

4.2 Formas de Pi

No fracionamento do Pi não foram obtidos resultados mensuráveis na fração Pi-NH₄Cl, porque a quantidade de P recuperada pelo extrator NH₄Cl estava abaixo do limite de detecção do método, que é de 0,1 mg kg⁻¹. Desta forma, os resultados não foram apresentados. O Pi-NH₄Cl compreende o Pi dissolvido na solução e fracamente retido a fase sólida do solo (KOVAR; PIERZYNSKI, 2009), fração que não é expressiva nos solos ácidos e intemperizados.

Os resultados do fracionamento do P inorgânico do solo encontram-se na Tabela 10. No PVA foram observados maiores teores de Pi-NH₄F e Pi-NaOH em relação ao LV (Tabela 10). As duas frações, apesar de não serem prontamente disponíveis, constituem um reservatório importante de P às plantas e apresentam correlação com o P disponível obtido por extratores químicos e o absorvido pelas plantas (BECK; SANCHEZ, 1994; OTANI; AE; TANAKA, 1996; NURUZZAMAN et al., 2006). O maior acúmulo de P nessas frações pode estar relacionado ao menor pH do PVA, que leva a maior atividade de íons Fe e Al na solução e desenvolvimento de cargas positivas na superfície dos óxidos. Kunito et al. (2012) obtiveram correlação negativa entre o P-Al/Fe e o pH do solo, em solos ricos em Al e Fe.

O menor teor de CO no PVA também pode ter favorecido o acúmulo de Pi-NH₄F e Pi-NaOH. Essas frações compreendem o P precipitado com íons Al³⁺ e Fe³⁺ presentes na solução do solo, adsorvidos em minerais amorfos ou de baixa cristalinidade, ou adsorvidos em ligações de baixa energia aos óxidos de Fe e Al cristalinos. Assim, maiores teores de matéria orgânica desfavorecem a precipitação/adsorção de P junto a esses minerais devido a maior quantidade de carbono orgânico dissolvido (COD), que compete com P nessas reações (ZHANG et al., 2010).

Tabela 10. Formas de P inorgânicas do solo, em função do tipo de solo, fonte de fósforo e tempo de incubação.

Tratamentos ¹			Pi NH ₄ F ²	Pi NaOH	Pi DCB	Pi-H ₂ SO ₄	Pi-soma
Solo Adubo Tempo			----- mg kg ⁻¹ -----				
LV	Test	T15	5,2	33,4	89,1	27,3	155,1
		T45	5,3	33,2	87,5	25,8	152,0
		T90	5,6	33,4	92,1	25,7	156,7
		T180	5,4	33,4	87,0	25,9	151,6
Média LV Test ³			5,4 D	33,4 C	88,9 B	26,2 C	153,8 D
LV	EB	T15	29,9	53,2	76,6	35,0	194,7
		T45	28,8	52,8	75,6	33,6	190,8
		T90	31,6	56,8	78,6	31,5	198,6
		T180	31,6	54,9	83,5	32,1	202,2
Média LV EB			30,5 B	54,4 AB	78,6 B	33,1 A	196,5 C
LV	TF	T15	25,8	51,3	126,2	24,7	228,1
		T45	27,0	52,9	133,8	24,4	238,1
		T90	29,4	55,8	138,0	26,2	249,3
		T180	29,7	53,5	141,4	25,3	250,0
Média LV TF			28,0 C	53,4 B	134,9 A	25,2 C	241,4 B
LV	SFT	T15	39,1	51,4	143,9	29,8	264,2
		T45	40,4	54,6	142,5	29,8	267,3
		T90	41,6	56,8	142,5	30,4	271,2
		T180	41,7	57,8	150,0	31,4	280,9
Média LV SFT			40,7 A	55,1 A	144,7 A	30,4 B	270,9 A
PVA	Test	T15	14,9	46,9	25,8	4,8	82,5
		T45	15,8	49,2	24,6	5,3	91,3
		T90	16,4	49,8	26,2	5,9	100,1
		T180	16,4	50,0	26,9	5,5	94,6
Média PVA Test			15,9 D	49,0 D	25,9 C	5,4	92,1 C
PVA	EB	T15	32,1	68,4	19,6	5,0	125,1
		T45	33,7	76,2	28,3	5,4	143,6
		T90	31,2	84,0	32,1	5,4	152,7
		T180	34,9	82,1	43,8	6,3	167,1
Média PVA EB			33,0 B	77,7 B	31,0 BC	5,5	147,1 B
PVA	TF	T15	30,2	70,0	38,0	6,8	145,0
		T45	30,0	75,4	48,3	7,4	161,0
		T90	31,6	78,4	51,4	7,2	168,6
		T180	32,9	74,3	47,6	6,0	160,8
Média PVA TF			31,2 C	74,5 C	46,3 A	6,9	158,8 B
PVA	SFT	T15	52,5	76,5	44,2	4,6	177,7
		T45	49,7	82,6	30,4	5,3	168,0
		T90	48,1	89,4	40,4	5,5	183,3
		T180	50,3	84,3	42,8	5,4	182,8
Média PVA SFT			50,1 A	83,2 A	39,4 AB	5,2	178,0 A
Média LV			26,1 B	49,1 B	111,8 A	28,7 A	215,7 A
Média PVA			32,5 A	71,1 A	36,6 B	5,8 B	144,0 B

¹ LV: Latossolo Vermelho argiloso; PVA: Argissolo Vermelho-Amarelo arenoso; Test: testemunha sem aplicação de adubo fosfatado; EB: Esterco bovino (100 mg dm⁻³ de P), TF: Torta de filtro (100 mg dm⁻³ de P), SFT: superfosfato triplo (100 mg dm⁻³ de P); T15, 45, 90, 180: tempo de incubação do solo com os adubos, em dias.

² Frações do P inorgânico do solo extraídas sequencialmente com solução NH₄F 0,5 mol L⁻¹, NaOH 0,1 mol L⁻¹, Ditionito-Citrato- Bicarbonato, e H₂SO₄ 0,25 mol L⁻¹; Pi-soma: Pi total obtido pela soma das frações.

³Medias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05)

Nos dois solos avaliados, a fração $Pi-NaOH$ foi maior do que o $Pi-NH_4F$. O aumento médio no teor de $Pi-NH_4F$ nos tratamentos adubados, em relação ao tratamento testemunha, foi de $27,7 \text{ mg kg}^{-1}$ no LV e de $22,3 \text{ mg kg}^{-1}$ no PVA. No caso do $Pi-NaOH$ o aumento médio foi de $20,9$ e $29,5 \text{ mg kg}^{-1}$, para os solos LV e PVA, respectivamente (Tabela 10). Ou seja, o P aplicado migrou preferencialmente para as formas ligadas ao Al no solo argiloso, e para as formas ligadas ao Fe no solo arenoso. Deste modo, no solo LV o P aplicado passou a formas mais disponíveis (OTANI; AE, 1997) do que no PVA, o que explica o maior incremento no P resina deste solo. Porém, o solo arenoso possuía teores iniciais de $Pi-NH_4F$ e $Pi-NaOH$ maiores, que refletiu no maior P resina inicial (Tabela 8).

Os aumentos nas frações $Pi-NH_4F$ e $Pi-NaOH$ em ambos os solos podem ser explicados pelos teores de Fe e Al extraídos com soluções DCB e oxalato de amônio (Tabela 2). O maior teor de Al recuperado por esses extratores no LV explica a maior reatividade da fração $Pi-NH_4F$. No PVA, o predomínio de Fe-ox (Tabela 2) favoreceu o acúmulo de P na fração $Pi-NaOH$ (OTANI; AE, 1997; LUO et al., 2017).

O efeito do tempo nos teores de $Pi-NH_4F$ foi diferente conforme o desdobramento dentro do fator solo e do fator adubação (Tabela 11). Comparando os tipos de solo, o comportamento foi distinto, visto que no solo argiloso os dados ajustaram-se ao modelo quadrático com ponto de máximo aos 146 dias e no solo arenoso, o ajuste foi quadrático com ponto de mínimo aos 78 dias de incubação. Observando os dados do LV é possível observar que os teores de $Pi-NH_4F$ nas amostras dos tempos 90 e 180 dias são semelhantes, assim como o $Pi-NH_4F$ calculado no vértice e aos 180 dias de incubação ($27,2$ e $27,1 \text{ mg kg}^{-1}$), o que sugere estabilização dos valores. No PVA, os teores de $Pi-NH_4F$ calculados no tempo 0, no vértice e no tempo 180 dias, são de $32,9$, $31,9$ e $33,6 \text{ mg kg}^{-1}$, variação pequena, que pode ter sido causada pelo efeito simultâneo da competição com as frações mais estáveis do Pi e a mineralização e solubilização de Po.

Não foi observado efeito significativo do tempo de incubação no tratamento testemunha nos teores de $Pi-NH_4F$ e $Pi-NaOH$ (Tabela 11). Isso ocorreu devido às formas de P estarem em estado de equilíbrio, decorrente do manejo da área onde os solos foram coletados, nas quais não era realizado nenhum tipo de adubação, preparo de solo ou cultivo de adubos verdes. Na condição de equilíbrio existe alta

estabilidade das formas de P, que não foi alterada pela correção da acidez e perturbação da amostra (destorroamento e reumedecimento), resultado que ajuda a explicar a ausência de efeito do tempo nos teores de P resina (Tabela 8).

Tabela 11. Análises de regressão das frações do P inorgânico do solo (Y) em função do tempo de incubação (X) em dias, de dois solos não adubados ou adubados com esterco bovino, torta de filtro ou superfosfato triplo.

Variável	Desdob ¹	Equação ²	R ²	F	p
Pi-NH ₄ F	LV	$Y = 24,2 + 0,041 X - 0,00014 X^2$	0,92	6,6	< 0,05
	PVA	$Y = 32,9 - 0,025 X + 0,00016 X^2$	0,96	8,9	< 0,01
	EB	$Y = 30,6 + 0,014 X$	0,92	15,6	< 0,01
	TF	$Y = 27,8 + 0,021 X$	0,89	36,0	< 0,01
	SFT	$Y = 46,2 - 0,03 X + 0,00016 X^2$	0,98	4,5	< 0,05
Pi-NaOH	LV	$Y = 46,1 + 0,075 X - 0,0003 X^2$	0,95	18,1	< 0,01
	PVA	$Y = 62,2 + 0,24 X - 0,001 X^2$	0,99	203,7	< 0,01
	EB	$Y = 57,3 + 0,22 X - 0,00085 X^2$	0,98	75,6	< 0,01
	TF	$Y = 58,4 + 0,16 X - 0,00073 X^2$	0,99	54,9	< 0,01
	SFT	$Y = 60,9 + 0,21 X - 0,00087 X^2$	0,99	77,8	< 0,01
Pi-DCB		$Y = 69,8 + 0,047 X$	0,95	6,7	< 0,05

¹Desdobramento estatístico das interações entre o fator tempo com o fator Solo (LV: Latossolo Vermelho argiloso; PVA: Argissolo Vermelho-Amarelo aenoso) e o fator adubação com P (Test: sem adubação; EB, TF e SFT: aplicação de esterco bovino, torta de filtro e superfosfato triplo de modo a fornecer 100 mg dm⁻³ de P). Quando a célula for vazia não houve interação significativa.

²Equação: equação da regressão obtida em cada variável avaliada e desdobramento estatístico dos tratamentos, em que Y é o valor da variável e X é o tempo de incubação; R²: coeficiente de determinação; F: valor da significância pelo teste F; P: probabilidade de significância.

O efeito do tempo nos teores de Pi-NH₄F nos tratamentos esterco bovino e torta de filtro foram semelhantes, e em ambos os casos os dados ajustaram ao modelo linear crescente. No tratamento superfosfato triplo os teores de Pi-NH₄F ajustaram ao modelo quadrático, com ponto de mínimo aos 93 dias (Tabela 11). Apesar do efeito observado, a variação foi pequena, com diminuição de 0,2 mg kg⁻¹ ao comparar o teor estimado nos tempos 0 e 180 dias de incubação, indicando que na primeira avaliação, aos 15 dias de incubação, os teores já estavam estáveis. A diferença entre os adubos ocorreu porque a liberação do P do superfosfato triplo é muito rápida, o que permite transferência de grande quantidade de P solúvel para P ligado ao Al em pequeno intervalo de tempo. Posteriormente, esta forma de P migra para formas mais estáveis, o que explica a diminuição e estabilização nos teores de Pi-NH₄F em relação ao tempo. Com a aplicação dos adubos orgânicos há complexação de Fe e Al solúveis, o que diminui os processos de precipitação de P com estes íons (WADA; HIGASHI, 1976), e liberação de carbono orgânico dissolvido

na forma de ânions, o que aumenta a competição com fosfato e diminui a adsorção (WADA; HIGASHI, 1976). Ainda, no presente experimento os adubos orgânicos aumentaram o valor de pH e o teor de CO do solo (Tabela 9), o que interfere na dinâmica das formas de Pi, levando a transformações mais graduais (DEVAU et al., 2009).

Apesar de apresentarem comportamento semelhante, as frações Pi-NH₄F e Pi-NaOH contribuem de forma diferente com o P disponível. Apesar do P ligado ao Al ser considerado mais solúvel (ZHANG et al., 2010) e apresentar maior correlação com o P disponível (SHEN et al., 2004), o acúmulo e a contribuição do P de ambas as frações também dependem da quantidade de P na fração e de características do solo (OTANI; AE, 1997; KUNITO et al., 2012). Nesse sentido, Luo et al. (2017) observaram maior teor de P na fração ligada ao Fe que na fração ligada ao Al, mesmo em solos com teores de Fe e Al (extraídos com oxalato de amônio) semelhantes.

Os solos diferiram quanto aos teores de Pi-DCB, assim como no efeito da adubação, que foi diferente dependendo do tipo de solo (Tabela 10). Teores maiores foram encontrados no LV argiloso. Essa diferença se deve a textura do solo, visto que em solos de regiões tropicais há predomínio de caulinita e (hidr)óxidos de Fe e Al, que possuem alta capacidade de adsorção, formando ligações de alta energia com o P (FONTES; WEED, 1996). Deste modo, quanto maior o teor de argila do solo, maior a quantidade de (hidr)óxidos de Fe e Al, e portanto, maior a capacidade de adsorção de P. Apesar da capacidade de adsorção e da força de retenção do P pelo solo dependerem dos tipos de minerais na fração argila (TORRENT, 1997), o teor de argila apresenta correlação com a adsorção de P (AGBENIN; TIESSEN, 1994), e o grau de associação entre teor de argila e adsorção tende a ser tanto mais estreito quanto mais intemperizado for o solo.

O P ocluso ou adsorvido fortemente aos óxidos de Fe e Al, formas recuperadas na fração Pi-DCB, volta a fase líquida a uma velocidade limitada e, portanto, é considerado não lábil. É possível observar no tratamento testemunha que o Pi-DCB é a forma dominante de P no solo argiloso (LV), diferente do solo arenoso (PVA), no qual essa fração foi menor que a fração Pi-NaOH (Tabela 10). Isso indica que no solo argiloso o Pi-DCB atua como o dreno mais forte de P.

Não houve diferenças entre os tratamentos testemunha e esterco bovino nos teores de Pi-DCB do solo argiloso (Tabela 10). Hunt et al. (2007) também observaram menor adsorção de P a goetita e gibsitita na presença de esterco. Essa diferença se deve, entre outros fatores, ao teor de Po no esterco utilizado, cerca de 23% do P total (Tabela 4), uma vez que o P orgânico está protegido da adsorção/oclusão, e a competição com o fosfato pelos sítios de adsorção dos grupos carboxil das substâncias húmicas (SIBANDA; YOUNG, 1986; BORGGAARD et al., 2006) e ânions orgânicos liberados da decomposição da matéria orgânica (HUNT et al., 2007).

O tratamento torta de filtro, juntamente com o superfosfato triplo, resultaram nos maiores teores de Pi-DCB no solo argiloso (Tabela 10). A razão da torta de filtro não ter se comportado de forma semelhante ao esterco pode estar relacionada a composição diferente dos dois adubos (Tabela 3). Essa diferença leva a produtos de decomposição diferentes quando os adubos são adicionados ao solo. Nessa lógica, Hunt et al. (2007) observaram que produtos de decomposição de diferentes espécies de plantas apresentavam efeitos diferentes na adsorção de P a (hidr)óxidos de Fe e Al. Assim, a torta de filtro teve comportamento semelhante ao superfosfato triplo, o que pode também estar relacionado ao baixo teor de Po e ao predomínio de formas solúveis na torta de filtro. Também é possível observar que aos 15 dias de incubação o teor de Pi-DCB no tratamento torta de filtro foi menor comparado ao superfosfato triplo (Tabela 10), indicando que a torta, inicialmente, minimizou o acúmulo na fração Pi-DCB, porém esse efeito ficou restrito ao início da incubação.

No solo arenoso (PVA) os tratamentos torta de filtro e superfosfato triplo também resultaram nos maiores teores de Pi-DCB (Tabela 10). Neste solo, o tratamento esterco bovino causou aumento no teor de Pi-DCB em relação a testemunha (Tabela 10). É possível que, pelo fato de solos arenosos apresentarem maior velocidade de decomposição da matéria orgânica (ROS et al., 2011), a produção e persistência dos produtos da mineralização do esterco, responsáveis pela competição pelos sítios de adsorção de P (HUNT et al., 2007), foi limitada ao início da incubação, e diminuiu com o passar do tempo. Esse efeito pode ser

observado no aumento das médias do Pi-DCB com o aumento do tempo de incubação, nos dois tratamentos com adubação orgânica (Tabela 10).

A aplicação de P na forma de torta de filtro e de superfosfato triplo não diferiu quanto ao teor de Pi-DCB. Esse efeito provavelmente está associado às mesmas razões descritas para o solo arenoso. Isto é, como o LV argiloso apresentou menor velocidade de mineralização de substâncias orgânicas (ROS et al., 2011), a interferência causada pelos produtos de mineralização da torta de filtro levou a menor acúmulo de P na fração Pi-DCB neste tratamento em relação ao superfosfato triplo (Tabela 10).

O maior aumento no Pi-DCB, em ambos os solos, nas parcelas adubadas com torta de filtro em relação ao esterco bovino, também está relacionado ao menor teor de P nas frações Pi-NH₄F e Pi-NaOH (Tabela 10). Como houve maior retenção de P em formas mais estáveis (Pi-DCB) nas parcelas adubadas com torta de filtro, uma quantidade menor de P estava retida nas frações menos estáveis (Pi-NH₄F e Pi-NaOH). O contrário aconteceu com o esterco bovino, com o qual foi observado maior acúmulo nas frações Pi-NH₄F e Pi-NaOH e menor acúmulo na fração Pi-DCB, efeito que refletiu em maiores teores de P disponível (P resina) nas parcelas adubadas com esterco bovino (Tabela 8).

Houve efeito do tempo nos teores de Pi-DCB e os dados ajustaram ao modelo linear crescente (Tabela 11). É possível observar que boa parte do acúmulo desta fração já havia ocorrido aos 15 dias de incubação, o que sugere que a reação é rápida (Tabela 10). Halajnia et al. (2009) observaram que todo aumento do Pi-DCB ocorreu nos primeiros 30 dias, mantendo-se estável até os 150 dias de incubação, e que essa fração apresenta correlação negativa com o P disponível, devido ao alto grau de estabilidade.

Não houve interação significativa, ou seja, independentemente dos outros fatores, o Pi-DCB tendeu a aumentar linearmente com o tempo (Tabela 11). Porém, o aumento estimado a taxa de 0,047 mg kg⁻¹ dia⁻¹ não explica o acentuado incremento de P nessa fração quando foi feita adubação, indicando que os dados ajustaram a esse modelo porque na primeira avaliação, aos 15 dias, já havia ocorrido a maior parte do acúmulo de P nessa fração, exceção feita aos solos adubados com esterco (Tabela 10). Dessa forma, trata-se de um efeito residual, pois

o Pi-DCB constitui um dos principais drenos de P desses solos, uma vez que o Pi-DCB é constituído das formas mais estáveis de P, adsorvidas e oclusas dentro dos minerais da fração argila de solos tropicais (CHANG; JACKSON, 1958). Este resultado explica o aumento constante ao longo da incubação, visto que o P aplicado passa de formas mais lábeis para formas menos lábeis com o tempo (BUEHLER et al., 2002). É provável que essa fração estabilize com o tempo (HALAJNIA et al., 2009), à medida que as formas de P entrem em equilíbrio.

Houve diferença entre os solos nos teores de Pi-H₂SO₄ (Tabela 10), com maiores teores no LV argiloso. Essa fração inclui o P residual contido nos minerais primários fosfatados, advindos do material de origem, e o P precipitado ou ocluído em fosfatos de Ca (SATO et al., 2005; ZHANG et al., 2010). Como as condições de pH dos solos avaliados desfavorecem a precipitação de P em minerais com Ca, essa fração é constituída basicamente de P residual contido nos minerais primários, sendo natural a variação de um solo para outro.

No solo argiloso houve efeito da adubação nos teores de Pi-H₂SO₄, sendo observada variação nos teores segundo a sequência EB>SFT>TF=testemunha. O maior teor observado no tratamento esterco bovino sugere que uma parte do P aplicado foi precipitado junto ao Ca em formas insolúveis, que pode ter ocorrido pela presença de Ca, Mg e HCO₃⁻ no esterco. O esterco utilizado também possuía fosfatos de Ca e Mg insolúveis, como pode ser observado pela alta recuperação de Pi pela solução extratora HCl 1,0 mol L⁻¹ (Tabela 4) no fracionamento do P do esterco. No caso do superfosfato triplo a adição de grande quantidade de Ca pode ter favorecido a precipitação.

No PVA arenoso não houve mudanças no Pi-H₂SO₄ em razão da adubação (Tabela 10). Esse resultado se deve ao menor valor de pH do solo arenoso, em média 4,9, valor que desfavorece a precipitação de P junto ao Ca (ZHANG et al., 2010). Estes minerais são considerados estáveis em solos alcalinos e com alto teor de CaCO₃ (HALAJNIA et al., 2009; AUDETTE; O'HALLORAN; VORONEY, 2016), mas em solos ácidos e intemperizados sua formação e persistência são desfavorecidas (ABDALA et al., 2015).

4.3 Formas de Po

O Po- NaHCO_3 representa as formas da Po de fácil mineralização, ou seja, moléculas de peso molecular relativamente baixo. O Po-bio está contido nas células dos microrganismos do solo. A soma do Po- NaHCO_3 e o Po-bio consiste no Po-lábil e representa o Po de rápida transformação no solo.

Não houve diferença entre os solos nos teores de Po- NaHCO_3 , e o Po-bio apresentou maior teor no LV argiloso (Tabela 12). Essas frações apresentam comportamento imprevisível, devido a sua alta instabilidade, de modo que o P pode ser mineralizado, passando a formas inorgânicas, ou incorporado às moléculas mais complexas da matéria orgânica do solo (BRAOS et al., 2013). Entretanto, era esperado maior teor de P na fração Po- NaHCO_3 no solo argiloso, devido a menor velocidade de decomposição (ROS et al., 2011) e maior teor de CO. Uma razão que pode ter impedido o acúmulo de Po- NaHCO_3 no LV é a menor disponibilidade de P (Tabela 8). Sabe-se que a disponibilidade de P interfere nessa fração, sendo que, em situações de baixa disponibilidade, os microrganismos não conseguem suprir as necessidades de P absorvendo o P_i da solução do solo, tendo que recorrer a mineralização do Po- NaHCO_3 como fonte de P, diminuindo o teor de P dessa fração (BÜNEMANN et al., 2012). Esse efeito foi observado em solos de baixa disponibilidade de P, nos quais a atividade das fosfatases do solo aumentou conforme a disponibilidade de P diminuiu. (KUNITO et al., 2012).

A maior disponibilidade de P deveria levar ao aumento no teor de Po- NaHCO_3 no solo arenoso (PVA), porém solos com menor teor de argila apresentam maior atividade microbiana e de fosfatases (REEVE et al., 2010), que contribuem com menor teor de Po- NaHCO_3 . Sendo assim, os efeitos da textura somados a disponibilidade de P impediram que houvesse diferença entre os dois solos no teor de Po- NaHCO_3 .

O teor de Po-bio foi maior no LV (Tabela 12), provavelmente devido a maior quantidade de biomassa microbiana, apesar da menor atividade microbiana, nestes solos (FETERICH; MANDHI; MARS, 2014). Outro fator que implica em maior teor de Po-bio é a disponibilidade de P, visto que a baixa disponibilidade de P no solo argiloso resultou em maior competição por P pelos microrganismos, que levou a maior imobilização do nutriente dentro das células microbianas (OEHL et al., 2001).

Tabela 12. Valores de P total e formas de P orgânicas do solo, em função do tipo de solo, fonte de fósforo e tempo de incubação.

Tratamentos ¹			Po-NaHCO ₃ ²	Po-bio	Po-lábil	Po-HCl	Po-AF	Po-AH	Po-residual
Solo	Adubo	Tempo	mg kg ⁻¹						
LV	Test	T15	12,3	6,0	17,6	1,6	110,0	41,7	300,4
		T45	12,3	6,4	18,0	2,3	105,0	38,3	292,7
		T90	12,1	6,4	17,6	2,6	112,6	37,0	289,6
		T180	12,4	6,1	17,4	2,5	110,9	37,3	296,3
		Média LV Test ³	12,3 C	6,2 A	17,6 B	2,3 AB	109,6 D	38,6 B	294,8,4 B
	EB	T15	13,9	8,3	22,2	2,3	138,3	42,3	316,9
		T45	15,4	6,2	21,6	2,2	141,2	42,1	318,0
		T90	15,3	3,0	18,2	2,8	144,0	50,6	319,9
		T180	15,3	4,5	19,8	3,2	145,6	44,4	314,7
		Média LV EB	15,0 B	5,5 AB	20,4 A	2,6 A	142,3 B	44,8 A	317,4 A
	TF	T15	15,4	6,4	19,0	2,2	149,4	35,9	295,4
		T45	16,3	2,6	17,6	2,1	160,8	31,6	286,5
		T90	16,0	2,8	17,0	2,0	159,6	32,2	297,6
		T180	15,8	5,0	20,8	2,1	151,8	31,9	292,6
		Média LV TF	15,9 AB	4,2 BC	18,6 AB	2,1 BC	155,4 A	32,9 C	293,0 B
LV	SFT	T15	17,7	5,2	22,8	1,6	137,3	45,7	319,3
		T45	14,8	3,0	17,8	1,8	138,4	42,4	318,2
		T90	16,0	4,0	20,1	1,5	140,8	40,7	313,6
		T180	16,1	1,4	17,6	1,9	139,4	40,9	317,1
		Média LV SFT	16,2 A	3,4 C	19,6 A	1,7 C	138,9 C	42,4 A	317,1 A
	PVA	T15	14,0	3,2	17,2	2,8	62,8	25,1	57,3
		T45	14,0	2,9	16,9	2,1	67,9	22,4	61,4
		T90	13,6	2,4	16,0	2,2	67,7	24,0	63,3
		T180	14,4	1,7	16,3	1,9	67,8	24,4	64,4
		Média PVA Test	14,1 B	2,5	16,6 B	2,3 B	66,5 C	24,0 A	61,6 B
	EB	T15	15,6	3,6	19,2	8,6	74,5	21,6	67,0
		T45	14,7	4,2	18,9	6,7	75,7	25,0	69,5
		T90	13,9	3,7	17,6	5,4	76,8	24,4	68,4
		T180	13,6	3,1	16,8	4,0	77,0	29,2	68,0
		Média PVA EB	14,5 B	3,6	18,1 B	6,2 A	76,0 A	25,0 A	68,2 A
	TF	T15	14,9	2,8	17,7	2,4	69,8	18,8	56,5
		T45	15,0	1,8	16,8	2,6	73,0	18,3	58,3
		T90	12,4	5,7	18,2	1,3	74,7	20,9	61,7
		T180	14,5	3,3	17,8	1,6	71,0	20,4	60,0
		Média PVA TF	14,2 B	3,4	17,6 B	2,0 BC	72,1 B	19,6 B	59,1 B
PVA	SFT	T15	16,6	4,8	21,4	1,6	63,6	24,6	56,3
		T45	16,8	2,4	19,2	1,8	64,3	24,6	59,4
		T90	15,9	3,8	19,8	1,4	66,2	24,6	57,0
		T180	17,2	3,0	20,1	1,8	65,2	27,8	59,3
		Média PVA SFT	16,6 A	3,5	20,1 A	1,6 C	64,8 C	25,4 A	58,0 B
	PVA	T15	14,8	4,8 A	19,1 A	2,2 B	136,6 A	39,7 A	335,3 A
		T45	14,8	3,3 B	18,1 B	3,0 A	69,9 B	23,5 B	61,7 B
		T90	14,8	3,3 B	18,1 B	3,0 A	69,9 B	23,5 B	61,7 B
		T180	14,8	3,3 B	18,1 B	3,0 A	69,9 B	23,5 B	61,7 B
		Média PVA	14,8	3,3 B	18,1 B	3,0 A	69,9 B	23,5 B	61,7 B

¹ LV: Latossolo Vermelho argiloso; PVA: Argissolo Vermelho-Amarelo arenoso; Test: testemunha sem aplicação de adubo fosfatado; EB: Esterco bovino (100 mg dm⁻³ de P), TF: Torta de filtro (100 mg dm⁻³ de P), SFT: superfosfato triplo (100 mg dm⁻³ de P); T15, 45, 90, 180: tempo de incubação do solo com os adubos, em dias.

²Frações do P orgânico do solo extraídas sequencialmente com solução de NaHCO₃ 0,5 mol L⁻¹, HCl 1,0 mol L⁻¹, NaOH 0,5 mol L⁻¹, e H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹, Po lábil obtido pela soma do Po-NaHCO₃ e Po-bio.

³Medias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05)

Houve diferenças nos efeitos da adubação nos teores Po-NaHCO_3 dependendo do tipo de solo (Tabela 12). No solo arenoso, apenas a adubação com superfosfato aumentou os teores de Po-NaHCO_3 do solo (Tabela 12), provavelmente porque a adubação orgânica aumenta a atividade microbiana e das fosfatases (ZHAO et al., 2009). Este efeito, somado a maior velocidade de decomposição do C orgânico em solos arenosos (ROS et al., 2011) fizeram com que a degradação de Po-NaHCO_3 fosse maior nesses tratamentos.

No solo argiloso (LV), o tratamento testemunha resultou nos menores teores de Po-NaHCO_3 , seguido dos tratamentos esterco bovino, torta de filtro e superfosfato triplo. O baixo teor de Po-NaHCO_3 no tratamento testemunha se deve à sua alta degradação, consequência da menor disponibilidade de P conforme citado por Bünemann et al. (2012) e Kunito et al. (2012). Este resultado também foi observado por Blake et al. (2003), ou seja, o teor de Po-NaHCO_3 foi menor em solos com baixa disponibilidade de P e não adubados.

Todos os tratamentos com adubação resultaram em maior teor de Po-NaHCO_3 que a testemunha, sendo que, quando o adubo foi superfosfato triplo e torta de filtro houve maior acúmulo na fração Po-NaHCO_3 do que quando o adubo foi esterco. Esse maior acúmulo de Po-NaHCO_3 no tratamento superfosfato triplo se deve ao maior teor de P resina no tratamento superfosfato triplo do LV argiloso (Tabela 8), e à menor atividade das fosfatases quando é feita adubação mineral (ZHAO et al., 2009). Um dos motivos do menor teor de Po-NaHCO_3 nas parcelas adubadas com fertilizantes orgânicos é a maior atividade microbológica e de fosfatases em solos fertilizados com adubos orgânicos (ZHAO et al., 2009). O maior teor de Po-NaHCO_3 no tratamento torta de filtro em relação ao esterco bovino pode ser resultado do maior teor de $\text{Po-H}_2\text{O}$, Po-NaHCO_3 e P-diésteres em sua composição (Tabelas 4 e 6), somados a menor taxa de decomposição dessas moléculas em solos argilosos, que colabora com a persistência dessa fração de P no solo.

Houve efeito significativo do tempo nos teores de Po-NaHCO_3 , e os dados ajustaram ao modelo quadrático com ponto de mínimo aos 106 dias de incubação (Tabela 13). Porém, a variação nos valores de Po-NaHCO_3 ao longo da incubação foi pequena e, juntamente com o valor do coeficiente quadrático muito baixo, pode-

se afirmar que, apesar de significativo, o efeito do tempo não apresentou tendência bem definida.

Tabela 13. Análises de regressão das frações do P orgânico do solo (Y) em função do tempo de incubação (X) em dias, de dois solos não adubados ou adubados com esterco bovino, torta de filtro ou superfosfato triplo.

Variável	Desdob ¹	Equação ²	R ²	F	p
Po-NaHCO ₃		$Y = 15,9 - 0,033 X + 0,000156 X^2$	0,79	12,3	< 0,01
Po-bio		$Y = 4,6 - 0,0068 X$	0,52	10,0	< 0,01
Po-lábil	EB	$Y = 20,6 - 0,016 X$	0,64	7,2	< 0,01
	SFT	$Y = 20,9 - 0,013 X$	0,32	4,7	< 0,05
Po-HCl	LV	$Y = 1,9 + 0,003 X$	0,97	6,2	< 0,01
	PVA	$Y = 3,7 - 0,009 X$	0,83	61,4	< 0,01
	EB	$Y = 5,2 - 0,01 X$	0,81	38,4	< 0,01
Po-AF	Test	$Y = 86,4 + 0,02 X$	0,55	4,6	< 0,05
	EB	$Y = 106,9 + 0,028 X$	0,84	8,6	< 0,01
	TF	$Y = 107,5 + 0,22 X - 0,0011 X^2$	0,88	28,0	< 0,01
Po-AH	EB	$Y = 29,8 + 0,12 X - 0,00045 X^2$	0,95	4,8	< 0,05

¹Desdobramento estatístico das interações entre o fator tempo com o fator Solo (LV: Latossolo Vermelho argiloso; PVA: Argissolo Vermelho Amarelo arenoso) e o fator adubação com P (Test: sem adubação; EB, TF e SFT: aplicação de esterco bovino, torta de filtro e superfosfato triplo de modo a fornecer 100 mg dm⁻³ de P). Quando a célula for vazia não houve interação significativa.

²Equação: equação da regressão obtida em cada variável avaliada e desdobramento estatístico dos tratamentos, onde Y é o valor da variável e X é o tempo de incubação; R²: coeficiente de determinação; F: valor da significância pelo teste F; P: probabilidade de significância.

Não houve efeito da adubação nos teores de Po-bio do solo arenoso, apenas no solo argiloso (Tabela 12). Essa diferença ocorreu, pois o LV argiloso apresentou menor disponibilidade de P e maior teor de CO. Os tratamentos com adição de P causaram diminuição no Po-bio (Tabela 12) do solo argiloso em relação ao tratamento testemunha, embora fosse esperado aumento nessa fração devido a imobilização de parte do P aplicado pelos microrganismos do solo. Oehl et al. (2001) observaram maior relevância da biomassa microbiana na dinâmica geral do P e competição pelo P em solo não adubado, que explica a diminuição no Po-bio.

A adubação com esterco bovino e torta de filtro não diferiram entre si, e resultaram no segundo e terceiro maiores teores de Po-bio, respectivamente (Tabela 12). Os adubos orgânicos aumentaram o teor de P resina, o que pode ser associado a diminuição no teor de Po-bio, conforme discutido anteriormente. Entretanto, a adubação orgânica também adiciona C e N orgânicos, além do P (Tabela 3), que auxiliam no aumento do teor de CO, da atividade e do C da biomassa microbiana do solo (CHAKRABORTY et al., 2011) que, por sua vez, apresenta correlação positiva

com o Po-bio do solo (XU; THORNTON; POST, 2013). Esse efeito fez com que a diminuição nos teores de Po-bio fosse menor quando o solo foi adubado com fontes orgânicas. O efeito das fontes orgânicas de P comparadas ao superfosfato triplo apresentou efeito semelhante ao observado por Gichangi et al. (2009), com maior teor de Po-bio quando o solo foi adubado com fertilizante orgânico. Segundo os autores, essa imobilização do P pelos microrganismos favorece a absorção pelas plantas, pois o P passa a ser disponibilizado gradualmente, diminuindo a retenção pela fração mineral do solo.

O Po-bio diminuiu linearmente com o tempo (Tabela 13), com coeficiente angular de $0,0068 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$. A diminuição do Po-bio com o tempo ocorreu porque a atividade microbiana é maior e há maior teor de C na biomassa microbiana no início da incubação (LUO et al., 2013). O Po-lábil consiste na soma das frações Po- NaHCO_3 e Po-bio, e como essas frações apresentam alta velocidade de transformação, podem passar a forma disponível através de degradação das células microbianas (HEDLEY; STEWART; CHAUHAN, 1982). Deste modo, considerando o efeito pouco expressivo da incubação no Po- NaHCO_3 e a diminuição do Po-bio com o tempo, espera-se diminuição do fornecimento de P às plantas a partir destas fontes com o aumento do tempo de contato solo-adubo.

O Po-HCl é considerado uma forma moderadamente lábil, mas com este extrator também podem ser extraídas formas lábeis associadas à matéria orgânica particulada, e não lábeis associadas a fosfatos de inositol (IVANOFF; REDDY; ROBINSON, 1998; BLAKE et al., 2003; AJIBOYE et al., 2007). Essa fração é de maior importância em solos orgânicos, o que explica a baixa recuperação de Po nos solos avaliados (Tabela 12), mas é essencial para diminuir a interferência do Pi nas extrações subsequentes (IVANOFF; REDDY; ROBINSON, 1998). Houve diferenças entre os solos (Tabela 12), mas a diferença média de $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$ não tem impacto na disponibilidade de P.

A diferença mais relevante no Po-HCl ocorreu no PVA arenoso, quando adubado com esterco bovino, que resultou em aumento de $3,9 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 12). O motivo desse aumento está na composição do esterco, que continha 4,0 % de Po-HCl (Tabela 4), sendo que essa fração do P do esterco está sendo recuperada no fracionamento do P do solo. Ajiboye et al. (2007) verificaram que ácido fítico era a

forma predominante de Po extraído com HCl, no fracionamento do P de amostra de esterco bovino (gado de leite). A ausência desse efeito no solo argiloso aconteceu, pois o ácido fítico é uma forma resistente a mineralização em razão de se ligar com força aos coloides minerais de solos intemperizados (GILES et al., 2011), que são ricos em (hidr)óxidos de Fe e Al na fração argila. Consequentemente, o Po-HCl adicionado via esterco no solo argiloso pode estar sendo recuperado pelos extratores subsequentes, que possuem maior força de extração, visto que os fosfatos de inositol se ligam com maior força nos solos argilosos (ANDERSON; ARLIDE, 1962).

O efeito do tempo de incubação nos teores de Po-HCl foi diferente dentro de cada solo, sendo que, no LV, os teores de Po-HCl se ajustaram ao modelo linear crescente, e no PVA, ao modelo linear decrescente (Tabela 13), efeito que decorre da interação mais forte dos solos argilosos (LV) com a fração Po-HCl (LEYTEM; MIKKELSEN; GILLIAM, 2002). Ao desdobrar os efeitos do tempo dentro das adubações, verificou-se que apenas as parcelas adubadas com esterco bovino sofreram alterações no Po-HCl em função do tempo (Tabela 13). Houve diminuição linear dos teores de Po-HCl em função do tempo, que pode ser explicada pela degradação dos fosfatos de inositol (GILES et al., 2011), ou pela estabilização do Po-HCl adicionado via esterco em frações mais estáveis (ANDERSON; ARLIDE, 1962).

O Po-AF consiste no Po associado aos ácidos fúlvicos do solo. No solo argiloso foram obtidos valores maiores de Po-AF, em relação ao solo arenoso (Tabela 12). Apesar de não haver diferença expressiva no teor de CO, esses solos diferem bastante no teor de Po total, sendo este maior no solo argiloso. O P, diferentemente dos outros constituintes da matéria orgânica, como C, N e S, apresenta maior variabilidade de teores (DALAL, 1977), ou seja, as proporções de C, N e S na matéria orgânica são relativamente constantes nos diferentes solos, enquanto a proporção de C e Po é muito variável. Isso explica o fato da correlação não ser bem definida entre teor de CO com frações do Po do solo, quando são analisados resultados de vários tipos de solo (MARGENOT et al., 2015).

Houve interação entre a adubação e o tipo de solo. No solo LV todos os tratamentos com adubação resultaram em aumentos nos teores de Po-AF, na

sequência TF>EB>SFT>testemunha. No PVA, apenas adubos orgânicos resultaram em aumentos, na sequência EB>TF>testemunha=SFT (Tabela 12).

No LV houve aumento no teor de Po-AF em relação ao tratamento testemunha, inclusive quando foi aplicado superfosfato triplo (Tabela 12). O aumento médio no teor de Po-AF devido ao superfosfato triplo, em relação a testemunha, foi de 29,3 mg kg⁻¹. Esse aumento pode ter ocorrido pela estabilização do Po lábil, visto que a aplicação de SFT aumentou os teores (Tabela 12), mas essa via deve ter pouco impacto no Po-AF, pois a fração Po lábil, além de possuir pouco P, tende também a passar para forma inorgânica, através da mineralização (HEDLEY et al., 1982; STEWART; TIESSEN, 1987). Na primeira avaliação, aos 15 dias de incubação, já havia ocorrido a maior parte do acúmulo de Po nesta fração, o qual não pode ser explicado por um processo bioquímico, em virtude da alta rapidez das reações. Portanto, é possível que um processo físico-químico, como a adsorção de Pi a moléculas orgânicas via ponte organometálica (Al, Fe), também esteja relacionada a esse aumento no teor de Po-AF (GERKE, 2010).

Quando são feitas adubações orgânicas, o aumento no Po-AF decorre também da adição do Po-NaOH presente no adubo (Tabela 4), e das mudanças ocasionadas nas diferentes frações do CO do solo. No entanto, mesmo proporcionando menor acréscimo no teor de CO (Tabela 8), e com menor teor de Po-NaOH, a adubação com torta de filtro causou maior aumento no teor de Po-AF do solo que o esterco bovino (Tabela 12).

No PVA, os tratamentos testemunha e superfosfato triplo não diferiram entre si, e resultaram nos menores teores de Po-AF, o que indica que neste solo a adsorção de P através de complexos húmus-metal-P não é relevante. Ainda, a adubação com esterco bovino resultou em teores de Po-AF maiores, em relação à torta de filtro. Resultado diferente foi obtido com o solo argiloso, provavelmente porque, no solo arenoso, a torta de filtro foi ineficiente em aumentar o CO do solo (Tabela 8), e pelo menor teor de Po da torta de filtro (Tabela 4).

O Po-AF comportou-se de maneira diferente em relação ao tempo de incubação, de acordo com a fonte de P utilizada. No tratamento testemunha houve acréscimo linear em função do tempo (Tabela 13), que ocorre devido a passagem de formas mais lábeis para formas mais estáveis de Po. Nas parcelas adubadas com

esterco bovino também foi verificado acréscimo linear em função do tempo, porém com maior coeficiente angular (Tabela 13). Nesse tratamento, a adição do esterco bovino, além de conferir maior quantidade de P disponível, também deve aumentar a atividade microbiana que media o acúmulo de P nessa fração (STEWART; TIESSEN, 1987). Nas parcelas adubadas com torta de filtro os dados se ajustaram ao modelo quadrático, com ponto de máximo aos 100 dias de incubação (Tabela 13). Apesar do grande acúmulo inicial de Po-AF, a partir dos 100 dias o teor de P nesta fração diminuiu, provavelmente devido a alta velocidade de mineralização do CO (Tabela 13) que pode ser relacionada com a mineralização do Po.

O Po-AH e Po-res são considerados como formas de Po não lábeis, devido à alta estabilidade dos ácidos húmicos e da humina (fração residual) e resistência a mineralização. Ambas as frações foram maiores no LV argiloso (Tabela 12), demonstrando o maior potencial de acúmulo e relevância do Po na dinâmica do P deste solo (DALAL, 1977).

O efeito da adubação também diferiu entre os solos. No LV argiloso a adubação com esterco bovino e com superfosfato triplo resultaram nos maiores teores de Po-AH e Po-res, seguidos da testemunha e da adubação com torta de filtro, que resultou no menor valor (Tabela 12). O aumento proporcionado pelo esterco bovino e pelo SFT no Po-AH ocorreu pela mesma razão que no Po-AF. No solo arenoso, o teor de Po-AH dos tratamentos esterco bovino, superfosfato triplo e testemunha não diferiram entre si, e o tratamento torta de filtro diferiu dos demais, com menores teores de Po-AH.

Nos dois solos, a aplicação de torta de filtro resultou em menores teores de Po-AH que a testemunha, indicando que a aplicação de torta de filtro causou diminuição no teor de Po-AH. A torta de filtro apresenta alto teor de celulose, hemicelulose e N (Tabela 3), características que auxiliam na degradação de moléculas mais estáveis da matéria orgânica (TALBOT et al., 2012). Essas características da torta de filtro, somadas ao manuseio da amostra durante a instalação do experimento, que aceleram a atividade microbiana do solo, podem causar mudança na estrutura das substâncias orgânicas do solo e na relação AH/AF (CANELLAS et al., 2001). Assim sendo, parte do Po-AH pode ter sido convertido a

Po-AF ou ter sido mineralizado, o que explicaria o alto teor de Po-AF observado nas amostras adubadas com torta de filtro (Tabela 12).

A aplicação de torta de filtro resultou em menor teor de Po-residual no LV. Neste caso, o teor foi menor, mas não diferiu da testemunha (Tabela 12). A aplicação de SFT, por outro lado, aumentou o teor de P nesta fração, indicando que a simples adição de Pi via fertilizante mineral tem efeito em forma orgânicas estáveis. Dessa forma, o Pi presente na torta de filtro (Tabela 4) deveria ter apresentado efeito semelhante, mas isso não ocorreu, provavelmente porque houve efeito simultâneo de transformação de Po-residual em Po-AF ou Pi, da mesma forma como ocorreu com a fração Po-AH. No PVA, apenas o esterco bovino causou aumento no Po-residual, devido ao maior teor de Po residual (extraído por meio de digestão com HNO_3 e HClO_4 concentrados) presente nesse adubo (Tabela 4).

Houve efeito do tempo nos teores de Po-AH nas parcelas adubadas com esterco bovino (Tabela 13). Os resultados se ajustaram ao modelo quadrático com ponto de máximo aos 133 dias de incubação. Os parâmetros da equação indicam que houve aumento nos teores seguidos de estabilização, o que está associado ao alto teor de lignina do esterco, que é um precursor das substâncias húmicas do solo.

4.4 Relações entre formas de P, P disponível e atributos do solo

Não houve correlação entre o teor de CO e as frações do Po (Tabelas 14 e 15), devido à alta variabilidade do Po em relação ao CO (DALAL, 1977). O teor de CO do solo se correlacionou negativamente com o teor de Pi-DCB, demonstrando o efeito protetor do CO a adsorção do P aos (hidr)óxidos de Fe e Al (BORGGAARD et al., 2005; HUNT et al., 2007).

No LV argiloso, as aplicações de esterco bovino, torta de filtro e superfosfato triplo resultaram em aumentos no P resina de 3, 5 e 7 mg dm^{-3} a mais que no PVA, respectivamente. Apesar do grande acúmulo de P na fração Pi-DCB, o aumento nas frações de Po- NaHCO_3 e Po-AF auxiliaram nesse aumento mais expressivo da disponibilidade no solo argiloso, quando comparado com o maior acúmulo de P nas frações Pi- NH_4F e Pi- NaOH do solo arenoso, o que resultou em maior correlação das frações orgânicas com P resina no LV argiloso (Tabelas 14 e 15).

Tabela 14. Análise de correlação entre o carbono orgânico, P resina, matéria seca acumulada, P absorvido, e as frações inorgânicas e orgânicas do P do Latossolo Vermelho.

	pH	CO ¹	P resina	MS	P abs	Pi NH ₄ F	Pi NaOH	Pi DCB	Pi H ₂ SO ₄	Po NaHCO ₃	Po bio	Po lábil	Po HCl	Po AF	Po AH
CO	0,78*	1													
P resina	0,49	0,37	1												
MS	0,59*	0,49	0,97*	1											
P abs	0,45	0,43	0,97*	0,97*	1										
Pi NH ₄ F	0,25	0,18	0,96*	0,89*	0,93*	1									
Pi NaOH	0,47	0,37	0,98*	0,93*	0,94*	0,94*	1								
Pi DCB	-0,13	-0,53*	0,50	0,36	0,41	0,58*	0,46	1							
Pi H ₂ SO ₄	0,13	0,55*	0,47	0,53*	0,57*	0,52*	0,48	-0,30	1						
Po NaHCO ₃	0,34	0,17	0,91*	0,82*	0,86*	0,87*	0,86*	0,65*	0,22	1					
Po bio	0,02	0,12	-0,52*	-0,35	-0,41	-0,55*	-0,55*	-0,60*	0,04	-0,56*	1				
Po lábil	0,18	0,32	0,41	0,46	0,49	0,42	0,35	-0,05	0,54*	0,41	0,43	1			
Po HCl	0,16	0,43	-0,17	-0,09	-0,09	-0,26	-0,09	-0,65*	0,13	-0,29	0,15	-0,10	1		
Po AF	0,63*	0,36	0,88*	0,84*	0,82*	0,75*	0,89*	0,49	0,13	0,84*	-0,51*	0,22	-0,05	1	
Po AH	-0,05	0,42	0,18	0,21	0,24	0,27	0,17	-0,37	0,74*	0,05	0,01	0,32	0,20	-0,19	1
Po residual	0,04	0,39	0,57*	0,59*	0,63*	0,67*	0,55*	-0,05	0,91*	0,39	-0,17	0,48	-0,04	0,17	0,84*

¹CO: carbono orgânico do solo; P resina: P disponível extraído com resina trocadora de ânions; MS ac: matéria seca acumulada pelas plantas; P abs: P absorvido pelas plantas; P NH₄F, NaOH, DCB, H₂SO₄: P inorgânico extraído com solução de NH₄F, NaOH, ditionito-citrato-bicarbonato, e H₂SO₄, respectivamente; Po bic, bio, lábil, HCl, AF, AH, res: Po extraído com solução de NaHCO₃, Po da biomassa microbiana, Po lábil, Po extraído com solução de HCl, Po dos ácidos fúlvicos, Po dos ácidos húmicos e Po residual, respectivamente.

*correlação significativa (p > 0,05).

Tabela 15. Análise de correlação entre o carbono orgânico, P resina, matéria seca, P absorvido, e as frações inorgânicas e orgânicas do P do Argissolo Vermelho Amarelo.

	pH	CO ¹	P resina	MS	P abs	Pi NH ₄ F	Pi NaOH	Pi DCB	Pi H ₂ SO ₄	Po NaHCO ₃	Po bio	Po lábil	Po HCl	Po AF	Po AH
CO	0,60*	1													
P resina	0,64*	0,46	1												
MS	0,67*	0,45	0,95*	1											
P abs	0,55*	0,36	0,92*	0,97*	1										
Pi NH ₄ F	0,09	0,06	0,77*	0,66*	0,73*	1									
Pi NaOH	0,43	0,25	0,89*	0,80*	0,85*	0,86*	1								
Pi DCB	0,22	-0,37	0,51*	0,49	0,54*	0,48	0,60*	1							
Pi H ₂ SO ₄	0,46	-0,16	0,23	0,33	0,28	-0,13	0,21	0,60*	1						
Po NaHCO ₃	-0,31	-0,03	0,38	0,30	0,34	0,73*	0,38	0,00	-0,45	1					
Po bio	0,43	0,13	0,37	0,34	0,34	0,35	0,39	0,31	-0,07	-0,16	1				
Po lábil	0,03	0,06	0,57*	0,49	0,52*	0,86*	0,59*	0,21	-0,44	0,74*	0,54*	1			
Po HCl	0,55*	0,84*	0,29	0,30	0,22	-0,11	0,06	-0,50*	-0,24	-0,06	0,13	0,04	1		
Po AF	0,77*	0,60*	0,42	0,45	0,39	-0,14	0,31	0,14	0,47	-0,53*	0,23	-0,29	0,61*	1	
Po AH	-0,41	0,14	-0,03	-0,20	-0,08	0,26	0,15	-0,16	-0,53*	0,20	0,04	0,20	0,05	-0,16	1
Po residual	0,33	0,66*	0,08	0,04	0,03	-0,25	0,02	-0,38	-0,07	-0,39	0,07	-0,28	0,73*	0,75*	0,31

¹CO: carbono orgânico do solo; P resina: P disponível extraído com resina trocadora de ânions; MS ac: matéria seca acumulada pelas plantas; P abs: P absorvido pelas plantas; P NH₄F, NaOH, DCB, H₂SO₄: P inorgânico extraído com solução de NH₄F, NaOH, ditionito-citrato-bicarbonato, e H₂SO₄, respectivamente; Po bic, bio, lábil, HCl, AF, AH, res: Po extraído com solução de NaHCO₃, Po da biomassa microbiana, Po lábil, Po extraído com solução de HCl, Po dos ácidos fúlvicos, Po dos ácidos húmicos e Po residual, respectivamente.

*Correlação significativa (p > 0,05).

Nos dois solos, as correlações do Pi-NaOH com o P-abs foram ligeiramente maiores que as correlações entre o Pi-NH₄F e o P-abs (Tabelas 14 e 15). Apesar do NH₄F ter recuperado, em média, apenas 48,8% do P recuperado pelo NaOH, o P da fração Pi-NH₄F contribuiu de forma mais efetiva com a disponibilidade, visto que havia bem menos P nesta fração. Isso indica que o NaOH é um extrator mais forte, e recupera formas menos solúveis de P (OTANI; AE, 1997). Esses resultados demonstram que, apesar da baixa seletividade das formas extraídas (AJIBOYE et al., 2007), esses extratores são eficientes quanto a solubilidade do P recuperado (OTANI; AE, 1997; SHEN et al., 2004).

Ao analisar as correlações entre as frações e seu comportamento em função do tempo e da adubação, pode-se observar que no LV argiloso a adição de P elevou, em média, o teor da fração Pi-NH₄F em 27,7 mg kg⁻¹, e a fração Pi-NaOH em 20,9 mg kg⁻¹. Ainda nesse solo, o aumento ocorrido no teor de P dessas frações após os 180 dias de incubação foi de cerca de 3,0 mg kg⁻¹ em ambas as frações. Isso indica que, no LV argiloso, o P adicionado apresenta maior tendência de ficar retido na fração Pi-NH₄F. No PVA arenoso, a adição de P elevou os teores de Pi-NH₄F e Pi-NaOH, em média, em 22,2 e 29,5 mg kg⁻¹, respectivamente. Ou seja, a maior parte do P adicionado foi retido na fração Pi-NaOH. Quanto a variação em função do tempo, os teores de Pi-NaOH sofreram aumento de 10,8 mg kg⁻¹ após 180 dias de incubação, enquanto os teores de Pi-NH₄F ficaram estáveis (aumento de 0,7 mg kg⁻¹). Nesse caso, o P adicionado foi retido, preferencialmente, na fração Pi-NaOH. É possível observar que a maior reatividade das formas associadas ao Al no solo argiloso está de acordo com sua mineralogia, o que reflete na disponibilização de P, com a alta correlação entre P resina e Pi-NH₄F. No solo arenoso esse efeito é observado entre o P resina e o Pi-NaOH.

No LV argiloso foi observada correlação entre o Po-AF e o Po-NaHCO₃ que, por sua vez, apresentou alta correlação com o P resina (Tabela 14), apontando que há equilíbrio entre essas formas, conforme sugerem Stewart e Tiessen (1987). Também foi verificada, no LV, correlação negativa entre o P resina e o Po-bio, devido ao acúmulo de P nas células microbianas em solos com baixa disponibilidade de P (OEHL et al., 2001). No PVA arenoso, o Po lábil apresentou correlação

significativa com o Po-NaHCO₃ e o Po-bio, pois o Po lábil é formado pela soma dessas duas frações (ZHANG; KOVAR, 2009).

Nos dois solos foi observada correlação negativa entre o Po-HCl e o Pi-DCB (Tabelas 14 e 15). Sabe-se que os mesmos processos envolvidos na retenção de P pela fração Pi-DCB estão envolvidos na retenção dos fosfatos de inositol a fase sólida do solo, que impedem que essas formas de Po sejam recuperadas pelo HCl. Ou seja, os(hidr)óxidos de Fe e Al que estão associados ao acúmulo de P na fração Pi-DCB, diminuem a recuperação do Po-HCl (FONTES; WEED, 1996; TORRENT, 1997; GILES et al., 2011). Portanto, quanto maior a atividade desses minerais, menor é a quantidade de Po-HCl recuperada na extração (ANDERSON; ARLIDE, 1962).

No LV argiloso, as frações do P que mais influenciaram o teor de P resina, a matéria seca (MS) produzida pelas plantas e o P absorvido (P-abs) foram o Pi-NH₄F, o Pi-NaOH, o Po-NaHCO₃ e o Po-AF (Tabela 14). As frações inorgânicas Pi-NH₄F e Pi-NaOH apresentaram forte correlação com o P resina, visto que esses extratores recuperam o P ligado à Fe e Al com ligações fracas e minerais pouco cristalinos, com maior probabilidade do P voltar à solução (OTANI; AE, 1997). A alta correlação entre o Po-NaHCO₃ e o Po-AF e a MS e o P-abs indica que essas frações auxiliam no fornecimento de P para as plantas de forma tão significativa quanto o Pi.

No PVA arenoso, as principais frações que se correlacionaram com o P disponível foram o Pi-NH₄F e o Pi-NaOH e, de forma mais moderada, o Po lábil (Tabela 15). Neste solo, a contribuição do Pi na disponibilidade de P foi mais relevante que a contribuição do Po.

Houve correlação significativa das diversas frações de Pi e Po com o P-abs (Tabelas 14 e 15), indicando que as plantas podem aproveitar P de diversas frações (OTANI et al., 1996; NURUZZAMAN et al., 2006). Isso explica porque não houve diferença entre as diversas fontes de P aplicadas na produção de MS, apesar de as diferentes fontes de P terem resultado em diferentes teores de P resina (Tabela 8).

4.5. Formas de P determinadas por RMN

Os resultados das formas de P avaliadas pela ressonância magnética nuclear encontram-se na Tabela 16. Existem pontos em comum entre os resultados obtidos

pelo fracionamento químico e os dados da RMN. Assim como no fracionamento químico (Tabelas 10 e 12), houve predomínio de formas orgânicas no LV argiloso e inorgânicas no PVA arenoso, o que confirma a maior importância do Po na dinâmica do P do solo argiloso.

Tabela 16. P ortofosfato e formas de P orgânico avaliados por ressonância magnética nuclear aos 180 dias após aplicação de esterco bovino e torta de filtro

Tratamentos ¹	P ortofosfato ²			P mono-éster			P di-éster			P pirofosfato		
	mg kg ⁻¹		%	mg kg ⁻¹		%	mg kg ⁻¹		%	mg kg ⁻¹		%
LV EB D0	73,3	B ³	33	126,5	B	57	11,8	5		11,3	5	
LV EB D100	101,0	A	38	145,2	A	55	8,2	3		9,0	3	
LV TF D0	64,5	B	33	110,2		56	13,7	7		8,8	4	
LV TF D100	150,3	A	52	120,5		42	7,8	3		10,3	4	
PVA EB D0	153,2	B	66	61,3		26	9,5	4		7,5	3	
PVA EB D100	259,3	A	76	68,8		20	5,0	1		8,8	3	
PVA TF D0	143,2	B	65	63,2		29	7,2	3		7,3	3	
PVA TF D100	253,7	A	75	62,3		19	9,8	3		10,2	3	
Médias												
LV	97,3	B	40	125,6	A	52	10,4	4		9,9	4	
PVA	202,3	A	72	63,9	B	23	7,9	3		8,5	3	
EB	146,7	B	55	100,5	A	38	8,6	3		9,2	3	
TF	152,9	A	59	89,0	B	34	9,6	4		9,2	4	

¹LV: Latossolo Vermelho argiloso; PVA: Argissolo Vermelho Amarelo arenoso; EB: esterco bovino; TF: torta de filtro; D0: sem aplicação do adubo; D100: aplicação do adubo orgânico de modo a fornecer 100 mg dm⁻³ de P.

²Quantidades de P nas formas de ortofosfato, mono-éster, di-éster e pirofosfato do solo extraídos com solução NaOH-EDTA de concentrações 0,25 e 0,05 mol L⁻¹. Valores expressos em mg kg⁻¹ (mg de P por kg de solo) e % representando a quantidade de P em cada fração em relação ao P total extraído com solução NaOH-EDTA.

³Medias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05).

Foram observados maiores teores do P ortofosfato no PVA arenoso (Tabela 16), resultado que coincide com o fracionamento químico, pois a solução de NaOH-EDTA extrai, além das formas orgânicas, o P ligado ao Al e ao Fe, cujos teores foram maiores no solo arenoso. Houve também maior teor de P monoéster no LV argiloso, o que está relacionado ao maior teor de Po-AF e Po-AH neste solo.

O teor de P-ortofosfato foi maior nas parcelas adubadas e é resultado do Pi adicionado na adubação, que contribui para o aumento do P disponível (ABDI et al., 2014). Comparando a adubação com esterco bovino e torta de filtro é possível observar maior teor de P-ortofosfato e menor teor de formas orgânicas (Tabela 16), que foi causada pela diminuição ou menor aumento (em relação ao esterco bovino) no teor de formas estáveis de Po (Tabela 12).

O LV argiloso, por sua vez, apresentou maior teor de P monoéster, tanto em valor absoluto quanto em valor relativo (Tabela 16), consequência da maior quantidade e estabilidade do Po deste solo, pois o P monoéster corresponde às formas de Po associados aos coloides minerais, fosfatos de inositol e Po incorporado às substâncias húmicas do solo, e apresentam maior resistência a mineralização (MAKAROV, 2005; TURNER; ENGELBRECHT, 2011). A adubação com esterco resultou em maior teor de P monoéster em relação à adubação com torta de filtro (Tabela 16), efeito que ocorreu pelo mesmo motivo do maior teor de P ortofosfato nas parcelas adubadas com torta, ou seja, diminuição ou menor aumento no teor de formas estáveis de Po com o uso da torta.

As formas P diéster e pirofosfato são consideradas, respectivamente, como formas lábeis de Po e associadas a atividade microbiana do solo (MAKAROV et al., 2005; TURNER; ENGELBRECHT, 2011). Não foi observado efeito significativo dos tratamentos nessas formas, devido a pequena quantidade que havia nos solos e possível hidrólise de Po em solução alcalina (CADE-MENUN; LIU, 2013).

5. CONCLUSÕES

As transformações do P são rápidas e ocorrem, em sua maior parte, nos primeiros 15 dias após a aplicação dos fertilizantes, seja superfosfato triplo, esterco bovino ou torta de filtro.

A aplicação de esterco bovino mantém o P resina estável até 180 dias após a adubação e com a aplicação de superfosfato triplo o P resina diminui com o tempo. O P aplicado via torta de filtro se comporta da mesma forma que o aplicado como superfosfato triplo, porém a diminuição da disponibilidade ocorre de forma mais lenta.

6. REFERÊNCIAS

- ABDALA, D.B.; DA SILVA, I.R.; VERGÜTZ, L.; SPARKS, D.L. Long-term manure application effects on phosphorus speciation, kinetics and distribution in highly weathered agricultural soils. **Chemosphere**, v. 119, p .504-514, 2015.
- ABDI, D.; CADE-MENUN, B.J.; ZIADI, N.; PARENT, L.É. Long-term impact of tillage practices and phosphorus fertilization on soil phosphorus forms as determined by P nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of Environmental Quality**, v. 43, n. 4, p.1431-1441, 2014.
- AGBENIN, J.O.; TIESSEN, H. The effects of soil properties on the differential phosphate sorption by semiarid soils from northeast Brazil. **Soil Science**, v. 157, n. 1, p.36-45, 1994.
- AJIBOYE, B.; AKINREMI, O.O.; HU, Y.; FLATEN, D.N. Phosphorus speciation of sequential extracts of organic amendments using nuclear magnetic resonance and X-ray absorption near-edge structure spectroscopies. **Journal of Environmental Quality**, v.36, n. 6, p.1563-1576, 2007.
- ANDERSON, G.; ARLIDGE, E.Z. The adsorption of inositol phosphates and glycerophosphate by soil clays, clay minerals, and hydrated sesquioxides in acid media. **European Journal of Soil Science**, v.13, n. 2, p.216-224, 1962.
- AUDETTE, Y.; O'HALLORAN, I.P.; VORONEY, R.P. Kinetics of phosphorus forms applied as inorganic and organic amendments to a calcareous soil. **Geoderma**, v. 262, p. 119-124, 2016.
- BARBOSA, J.C.; MALDONADO Jr, W. **Experimentação agronômica & AgroEstat - Sistema para análises estatísticas de ensaios agronômicos**. Jaboticabal: Multipress, 2015. 396p.
- BECK, M. A.; SANCHEZ P. A. Soil phosphorus fractions dynamics during 18 years of cultivation on a typic Paleudult. **Soil Science Society of America Journal**, v. 58, p.1424-1431, 1994.
- BLAKE, L.; JOHNSTON, A. E.; POULTON, P. R.; GOULDING, K. W. T. Changes in soil phosphorus fractions following positive and negative phosphorus balances for long periods. **Plant and Soil**, v.254, p.245-261, 2003.

- BOLAN, N.S.; ADRIANO, D.C.; CURTIN, D. Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. **Advances in Agronomy**, v. 78, p.215-272, 2003.
- BORGGGAARD, O.K.; RABEN-LANGE, B.; GIMSING, A.L.; STROBEL, B.W. Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminum and iron oxides. **Geoderma**, v. 127, p. 270-279, 2005.
- BRAOS, B. B.; FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. D.; BRAOS, L. B.; BARBOSA, J. C. Mild and moderate extraction methods to assess potentially available soil organic nitrogen. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, 2016.
- BUEHLER, S.; OBERSON, A.; RAO, I.M.; FRIESEN, D.K.; FROSSARD, E. Sequential phosphorus extraction of a P-labeled Oxisol under contrasting agricultural systems. **Soil Science Society of America Journal**, v. 66, p.868-877, 2002.
- BÜNEMANN, E.K.; OBERSON, A.; LIEBISCH, F.; KELLER, F.; ANNAHEIM, K.E.; HUGUENIN-ELIE, O.; FROSSARD, E. Rapid microbial phosphorus immobilization dominates gross phosphorus fluxes in a grassland soil with low inorganic phosphorus availability. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 51, p.84-95, 2012.
- BRASIL. Instrução Normativa SDA nº 28, de 27 julho de 2007. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 31 jul. 2007. Seção 1, p.11.
- CADE-MENUN, B.J. Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by P31 nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Talanta**, v. 66, p. 359–371, 2005
- CADE-MENUN, B.J. Improved peak identification in 31 P-NMR spectra of environmental samples with a standardized method and peak library. **Geoderma**, v.257, p.102-114, 2015.
- CADE-MENUN, B.J.; LIU, C.W. Solution phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy of soils from 2005 to 2013: a review of sample preparation and experimental parameters. **Soil Science Society of America Journal**, v.78, p.19-37, 2013.
- CANELLAS, L.P.; DE ARAÚJO SANTOS, G.; RUMJANEK, V.M.; MORAES, A.A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.36, n. 12, p.1529-1538, 2001.

- CARMO, C.A.F.S.; ARAÚJO, W.S.; BERNARDI, A.C.C.; SALDANHA, M. F. C. **Métodos de análise de tecidos vegetais utilizados na Embrapa Solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2000. 41p. (Circular técnica, 6)
- CHAKRABORTY, A.; CHAKRABARTI, K.; CHAKRABORTY, A.; GHOSH, S. Effect of long-term fertilizers and manure application on microbial biomass and microbial activity of a tropical agricultural soil. **Biology and Fertility of Soils**, v. 47, p.227-233, 2011.
- CHANG, S.C.; JACKSON, M.L. Fractionation of soil phosphorus. **Soil Science**, v.84, p.133-144, 1957.
- CHANG, S.C.; JACKSON, M.L. Soil phosphorus fractions in some representative soils. **European Journal of Soil Science**, v. 9, n. 1, p. 109-119, 1958.
- DALAI, R.C. Soil organic phosphorus. **Advances in Agronomy**, v.29, p.83-117, 1977.
- DARCH, T.; BLACKWELL, M.S.; HAWKINS, J.M.B.; HAYGARTH, P.M.; CHADWICK, D. A meta-analysis of organic and inorganic phosphorus in organic fertilizers, soils, and water: Implications for water quality. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, p. 2172-2202, 2014.
- DEVAU, N; LE CADRE, E; HINSINGER, P; JAILLARD, B; GÉRARD, F. Soil pH controls the environmental availability of phosphorus: experimental and mechanistic modelling approaches. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 2163-2174, 2009.
- DOU, Z.; TOTH, J.D.; GALLIGAN, D.T.; RAMBERG Jr., C.F.; FERGUSON, J.D. Laboratory procedures for characterizing manure phosphorus. **Journal of Environmental Quality**, v.29, p.508-514, 2000.
- EVANS, T.D.; SYERS, J.K. An application of autoradiography to study the spatial distribution of ³³P-labelled orthophosphate added to soil crumbs. **Soil Science Society of America Journal**, v.35, p.906-909, 1971.
- FEKRI, M.; GORGIN, N.; SADEGH, L. Phosphorus desorption kinetics in two calcareous soils amended with P fertilizer and organic matter. **Environmental Earth Sciences**, v. 64, p.721-729, 2011.
- FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, v. 72, p.37-51, 1996.

- GERKE, J. Humic (organicmatter)-Al (Fe)-phosphate complexes: an underestimated phosphate form in soils and source of plant-available phosphate. **Soil Science**, v.175, p.417-425, 2010.
- GICHANGI, E.M; MNKENI, P.N.; BROOKES, P.C. Effects of goat manure and inorganic phosphate addition on soil inorganic and microbial biomass phosphorus fractions under laboratory incubation conditions. **Soil Science & Plant Nutrition**, v. 55, p. 764-771, 2009.
- GILES, C.D.; CADE-MENUN, B.J.; HILL, J.E. The inositol phosphates in soils and manures: abundance, cycling, and measurement. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 91,p. 397-416, 2011.
- HALAJNIA, A.; HAGHNIA, G.H.; FOTOVAT, A.; KHORASANI, R. Phosphorus fractions in calcareous soils amended with P fertilizer and cattle manure. **Geoderma**, v.150, p.209-213, 2009.
- HAO, X.; GODLINSKI, F.; CHANG, C. Distribution of phosphorus forms in soil following long-term continuous and discontinuous cattle manure applications. **Soil Science Society of America Journal**, v.72, p.90-97, 2008.
- HEDLEY, M.J.; STEWART, J.W. B.; CHAUHAN, B.S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. **Soil Science Society of America Journal**, v.46, p.970-976, 1982.
- HUNT, J.F.; OHNO, T.; HE, Z.; HONEYCUTT, C.W.; DAIL, D.B. Inhibition of phosphorus sorption to goethite, gibbsite, and kaolin by fresh and decomposed organic matter. **Biology and Fertility of Soils**, v.44, p. 277-288, 2007.
- IVANOFF, D.B.; REDDY, K. R.; ROBINSON, S. Chemical fractionation of organic phosphorus in selected histosols. **Soil Science**, v.163, p.36-45, 1998.
- KASHEM, A. AKINREMI, O. O.; RACZ, G.J. Phosphorus fractions in soil amended with organic and inorganic phosphorus sources. **Canadian Journal of Soil Science**, v.84, p.83-90, 2004.
- KOVAR, J. L.; PIERZYNSKI, G. M. **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters**. Virginia Tech Univ. Press. Southern Cooperative Series Bulletin No. 408, 2009. 122p.
- KRUSE, J.; ABRAHAM, M.; AMELUNG, W.; BAUM, C.; BOL, R.; KÜHN, O.; LEWANDOWSKI, H.; NIEDERBERGER, J.; OELMANN, Y.; RÜGER, C.; SANTNER,

- J. Innovative methods in soil phosphorus research: A review. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v.178, p. 43-88, 2015.
- KUNITO, T.; TSUNEKAWA, M.; YOSHIDA, S.; PARK, H. D.; TODA, H.; NAGAOKA, K.; SAEKI, K. Soil properties affecting phosphorus forms and phosphatase activities in Japanese forest soils: soil microorganisms may be limited by phosphorus. **Soil Science**, v.177, p. 39-46, 2012.
- LEYTEM, A.B.; MIKKELSEN, R.L.; GILLIAM, J.W. Sorption of organic phosphorus compounds in Atlantic coastal plain soils. **Soil Science**, v. 167, p.652-658, 2002.
- LI, H.; SHEN, H.L.J.; ZHANG, F.; CLARIOTTE, M.; DREVON, J.J.; LE CADRE, E.; HINSINGER, P. Dynamics of phosphorus fractions in the rhizosphere of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) grown in monocropping and intercropping systems. **Plant and Soil**, v. 312, p. 139-150, 2008.
- LUO, L.; MA, Y.; SANDERS, R.L.; XU, C.; LI, J.; MYNENI, S.C., 2017. Phosphorus speciation and transformation in long-term fertilized soil: evidence from chemical fractionation and P K-edge XANES spectroscopy. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 107, p. 215-226, 2017.
- LUO, Y.; DURENKAMP, M.; DE NOBILI, M.; LIN, Q.; DEVONSHIRE, B.J.; BROOKES, P.C. Microbial biomass growth, following incorporation of biochars produced at 350 C or 700 C, in a silty-clay loam soil of high and low pH. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 57, p.513-523, 2013.
- MAKAROV, M.I. Phosphorus-containing components of soil organic matter: P-31 NMR spectroscopic study (A review). **Eurasian Soil Science**, v. 38, p.153-164, 2005.
- MAKAROV, M.I.; HAUMAIER, L.; ZECH, W.; MARFENINA, O.E.; LYSAK, L.V. Can ³¹P NMR spectroscopy be used to indicate the origins of soil organic phosphates. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 37, p. 15-25, 2005.
- MARGENOT, A.J.; CALDERÓN, F.J.; BOWLES, T.M.; PARIKH, S.J.; JACKSON, L.E. Soil organic matter functional group composition in relation to organic carbon, nitrogen, and phosphorus fractions in organically managed tomato fields. **Soil Science Society of America Journal**, v.79, p.772-782, 2015.

- NEGASSA, W.; LEINWEBER, P. How does the Hedley sequential phosphorus fractionation reflect impacts of land use and management on soil phosphorus: a review. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 172, p.305-325, 2009.
- NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J.; NUNES, F.N. Fósforo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V.; V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (eds.) **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.471-550.
- NURUZZAMAN, M.; LAMBERS, H.; BOLLAND, M.D.; VENEKLAAS, E.J. Distribution of carboxylates and acid phosphatase and depletion of different phosphorus fractions in the rhizosphere of a cereal and three grain legumes. **Plant and Soil**, v.281, p.109-120, 2006.
- OEHL, F.; OBERSON, A.; PROBST, M.; FLIESSBACH, A.; ROTH, H.R.; FROSSARD, E. Kinetics of microbial phosphorus uptake in cultivated soils. **Biology and Fertility of Soils**, v. 34, p.31-41, 2001.
- OLIVEIRA, J.B.; CAMARGO, M.N.; ROSSI, M.; CALDERANO FILHO, B. Mapa pedológico do Estado de São Paulo: legenda expandida. Instituto Agrônômico/EMBRAPA Solos: Campinas, 1999. 64p.
- OTANI, T.; AE, N. The status of inorganic and organic phosphorus in some soils in relation to plant availability. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 43, p.419-429, 1997.
- OTANI, T.; AE, N.; TANAKA, H. Phosphorus (P) uptake mechanisms of crops grown in soils with low P status: II. Significance of organic acids in root exudates of pigeonpea. **Soil Science and Plant Nutrition**, v.42, p.553-560, 1996.
- PRESCOTT, C.E. Litter decomposition: what controls it and how can we alter it to sequester more carbon in forest soils? **Biogeochemistry**, v.101, p. 133-149, 2010.
- RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Eds.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. 285p.
- REEVE, J.R.; SCHADT, C.W.; CARPENTER-BOGGS, L.; KANG, S.; ZHOU, J.; REGANOLD, J.P. Effects of soil type and farm management on soil ecological functional genes and microbial activities. **The ISME Journal**, v. 4, p.1099-1107, 2010.

- ROS, G.H., HANEGRAAF, M.C., HOFFLAND, E., VAN RIEMSDIJK, W.H. Predictiong soil N mineralization: Relevance of organic matter fractions and soil properties. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, p. 1714-1722, 2011.
- SANTOS, D. H.; SILVA, M. A.; TIRITAN, C. S.; FOLONI, J. S. S.; ECHER, F. R. Qualidade tecnológica da cana-de-açúcar sob adubação com torta de filtro enriquecida com fosfato solúvel. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, p. 443-449,2011.
- SATO, S.; SOLOMON, D.; HYLAND, C.; KETTERINGS, Q.M.; LEHMANN, J. Phosphorus speciation in manure and manure-amended soils using XANES spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 7485-7491, 2005.
- SCHNEIDER, K.D.; CADE-MENUN, B.J.; LYNCH, D.H.; VARONEY, R.P. Soil Phosphorus Forms from Organic and Conventional Forage Fields. **Soil Science Society of America Journal**, v. 80, p. 328-340, 2016.
- SHEN, J.; LI, R.; ZHANG, F.; FAN, J.; TANG, C.; RENGEL, Z. Crop yields, soil fertility and phosphorus fractions in response to long-term fertilization under the rice monoculture system on a calcareous soil. **Field Crops Research**, v. 86, p. 225-238, 2004.
- SILVA, J.C.P.M.; MOTTA, A.C.V.; PAULETTI, V.; VELOSO, C.M.; FAVARETTO, N.; BASTOS, M.; OLIVEIRA; A.S.D.; COSTA E SILVA, L.F. Esterco de gado leiteiro associado à adubação mineral e sua influência na fertilidade de um latossolo sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, n. 2, p. 453-463, 2010.
- SIMBANDA, H.M.; YOUNG, S.D. Competitive adsorption of humic acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils. **European Journal of Soil Science**, v. 37, p. 197-204, 1986.
- STARK, C.; CONDRON, L.M.; STEWART, A.; DI, H.J.; O'CALLAGHAN, M. Influence of organic and mineral ammendments on microbial soil properties and processes. **Applied Soil Ecology**, v. 35, p. 79-93, 2007.
- STEWART, J.W.B.; TIESSEN, H. Dynamics of soil organic phosphorus. **Biogeochemistry**, v. 4, p. 41-60, 1987.
- TAKAHASHI, S.; ANWAR, M.R. Wheat grain yield, phosphorus uptake and soil phosphorus fraction after 23 years of annual fertilizer application to an Andosol. **Field Crops Research**, v. 101, p.160-171, 2007.

- TALBOT, J.M.; TRESEDER, K.K. Interactions among lignin, cellulose, and nitrogen drive litter chemistry–decay relationships. **Ecology**, v.93, p. 345-354, 2012.
- TORRENT, J. Interactions between phosphate and iron oxide. **Advances in Geoecology**, v.30, p.321-344, 1997.
- TURNER, B.L. Optimizing phosphorus characterization in animal manures by solution phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of Environmental Quality**, v.33, p.757-766, 2004.
- TURNER, B.L.; ENGELBRECHT, B.M. Soil organic phosphorus in lowland tropical rain forests. **Biogeochemistry**, v.103, p.297-315, 2011.
- TURNER, B. L.; LEYTEM, A. B. Phosphorus speciation in soils and manures by solution ^{31}P nmr spectroscopy. In: KOVAR, J. L.; PIERZYNSKI, G. M. (Eds). **Methods of analysis for soils, sediments, residuals, and waters**. 2. Ed. Virginia Tech University, 2009. p. 95-100.
- VITTI, G. C.; OLIVEIRA, D. B. de; QUINTINO, T. A. Micronutrientes na cultura da cana-de-açúcar. In: SEGATO, S. V. et al. (Org.). **Atualização em produção de cana-de-açúcar**. Piracicaba: CP 2, 2006. p. 121-138.
- WADA, K.; HIGASHI, T. The categories of aluminum- and iron-humus complexes in and soils determined by selective dissolution. **European Journal of Soil Science**, v. 27, p. 357-368, 1976.
- WALDRIP, H. M.; HE, Z.; ERICH, M. S. Effects of poultry manure amendment on phosphorus uptake by ryegrass, soil phosphorus fractions and phosphatase activity. **Biology and Fertility of Soils**, v. 47, p. 407-418, 2011.
- WALKER, T.W.; SYERS, J.K. The fate of phosphorus during pedogenesis. **Geoderma**, v.15, p.1-19, 1976.
- WHALEN, J.K.; CHANG, C.; CLAYTON, G.W.; CAREFOOT, J.P. Cattle manure amendments can increase the pH of acid soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 64, p. 962-966, 2000.
- XU, X.; THORNTON, P.E.; POST, W.M. A global analysis of soil microbial biomass carbon, nitrogen and phosphorus in terrestrial ecosystems. **Global Ecology and Biogeography**, v. 22, p.737-749, 2013.

- YAGI, R.; FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; BARBOSA, J. C. Organic matter fractions and soil fertility under the influence of liming, vermicompost and cattle manure. **Scientia Agricola**, v.60, p. 549-557, 2003.
- YAN, F.; SCHUBERT, S.; MENGEL, K. Soil pH increased due to biological decarboxylation of organic anions. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 28, p. 617-624, 1996.
- ZHANG, D.; HUI, D.; LUO, Y.; ZHOU, G. Rates of litter decomposition in terrestrial ecosystems: global patterns and controlling factors. **Journal of Plant Ecology**, v. 1, p. 85-93, 2008.
- ZHANG, H.; KOVAR, J.L. Fractionation of Soil Phosphorus, in: KOVAR, J.L., PIERZYNSKI, G.M. (Eds.), **Methods of Phosphorus Analysis for Soil, Sediments, Residuals, and Waters**. Virginia Tech University, Blacksburg, pp. 50-60, 2009.
- ZHAO, Y.; WANG, P.; LI, J.; CHEN, Y.; YING, X.; LIU, S. The effects of two organic manures on soil properties and crop yields on a temperate calcareous soil under a wheat–maize cropping system. **European Journal of Agronomy**, v. 31, p. 36-42, 2009.
- ZHANG, W.; FAULKNER, J.W.; GIRI, S.K.; GEOHRING, L.D.; STEENHUIS, T.S. Effect of soil reduction on phosphorus sorption of an organic-rich silt loam. **Soil Science Society of America Journal**, v. 74, p. 240-249, 2010.