

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**

KELI CRISTINA SILVA GUERA

**ANÁLISE DE FÓSFORO EM CAMBISSOLO SOB SISTEMA INTEGRADO DE
PRODUÇÃO AGROPECUÁRIA TRATADO COM FOSFATOS DE DIFERENTES
SOLUBILIDADES**

**PONTA GROSSA
2021**

KELI CRISTINA SILVA GUERA

**ANÁLISE DE FÓSFORO EM CAMBISSOLO SOB SISTEMA INTEGRADO DE
PRODUÇÃO AGROPECUÁRIA TRATADO COM FOSFATOS DE DIFERENTES
SOLUBILIDADES**

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de
Pós-Graduação em Agronomia, Área de
Concentração: Agricultura. Linha de Pesquisa:
Uso e Manejo do Solo

Orientador: Prof. Dr. Adriel Ferreira da Fonseca

**PONTA GROSSA
2021**

G929 Guera, Keli Cristina Silva
Análise de fósforo em Cambissolo sob sistema integrado de produção agropecuária tratado com fosfatos de diferentes solubilidades / Keli Cristina Silva Guera. Ponta Grossa, 2021.
84 f.

Tese (Doutorado em Agronomia - Área de Concentração: Agricultura),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Adriel Ferreira da Fonseca.

1. Adubação de sistema. 2. Análise multivariada. 3. Fracionamento de fósforo. 4. Fontes fosfatadas. 5. Análise do solo. I. Fonseca, Adriel Ferreira da. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Agricultura. III.T.

CDD: 631



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
Av. General Carlos Cavalcanti, 4748 - Bairro Uvaranas - CEP 84030-900 - Ponta Grossa - PR - <https://uepg.br>

TERMO

Título da Tese: "ANÁLISE DE FÓSFORO EM CAMBISSOLO SOB SISTEMA INTEGRADO DE PRODUÇÃO AGROPECUÁRIA TRATADO COM FOSFATOS DE DIFERENTES SOLUBILIDADES".

Nome: **Keli Cristina Silva Guera**

Conceito:

Aprovado

Reprovado

Prof. Dr. Adriel Ferreira da Fonseca

Prof. Dr. Volnei Pauletti

Profª. Drª. Amanda Posselt Martins

Prof. Dr. Marcelo Augusto Batista

Prof. Dr. Fabrício Tondello Barbosa



Documento assinado eletronicamente por **Adriel Ferreira da Fonseca, Professor(a)**, em 31/08/2021, às 20:53, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Fabrício Tondello Barbosa, Professor(a)**, em 01/09/2021, às 06:23, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Volnei Pauletti, Usuário Externo**, em 01/09/2021, às 08:20, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Amanda Posselt Martins, Usuário Externo**, em 01/09/2021, às 08:41, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Augusto Batista, Usuário Externo**, em 01/09/2021, às 11:44, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida no site <https://sei.uepg.br/autenticidade> informando o código verificador **0585673** e o código CRC **37E7A94B**.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, bênçãos, oportunidades, aprendizados, por ter a graça de ter colocado em um caminho pessoas de bem e que sempre me estenderam a mão.

A minha família, que sempre me apoiou, compreendeu e dispuseram seu tempo para ajudar quando era preciso, acalmar quando tudo parecia difícil e sorrir comigo nas conquistas.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adriel Ferreira da Fonseca, por toda a dedicação e incentivo de um mestre para com seus alunos, que sempre terei como exemplo de profissional.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), pela formação acadêmica e profissional, e em especial a todos os professores por instruíram a buscar a excelência intelectual.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

A amizade de Janaine Ritter, que a muito tempo está caminhando comigo e sempre me apoiou em todos os momentos.

Aos meus queridos coorientados que foram mais que colegas, tornaram-se verdadeiros amigos de jornada Fernanda Ribeiro, Matheus Climaco Quirelli, Cleber Cavalli Filho, Fernando Wilson Simão e Danyella Fontana de Camargo, o meu muito obrigada.

Aos colegas de Laboratório de Nutrição de Plantas, Jéssica Alves dos Santos, Flávia Biassio Reifert e Sandoval Carpinelli por toda a ajuda, que de alguma forma, colaborou para a concretização deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar as contribuições das frações de fósforo, alterações na adsorção de fosfato e eficiência de métodos de predição deste nutriente em um Cambissolo Háplico argiloso, manejado em sistema integrado de produção agropecuária (SIPA) e tratado durante cinco anos com fontes e doses anuais de fosfatos. O experimento foi instalado no município de Castro, Paraná, em abril de 2009. O mesmo foi conduzido em esquema fatorial incompleto (3x3+1) empregando um delineamento em blocos ao acaso com quatro repetições. Os tratamentos consistiram de três fontes de P (superfosfato triplo, fosfato natural reativo e termofosfato magnesiano), três doses de P₂O₅ total (60, 120 e 180 kg ha⁻¹) e um tratamento sem fertilização fosfatada. As aplicações de fosfatos ocorreram anualmente, distribuídos na superfície do solo, a lanco sem incorporação, no momento da semeadura da cultura outono-inverno. Aos 60 meses após o início do experimento, foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0 a 5, 5 a 10, 10 a 15, 15 a 20 e 20 a 30 cm. Foram avaliados atributos químicos e fósforo (P) pelos métodos de extração Mehlich-1 e resina trocadora de íons, também fracionamento químico de P e teores de óxidos de Fe e Al livre e de baixa cristalinidade. As concentrações de P acumulado e extraído na planta, e rendimento de grãos milho, referentes a safra 2013/2014, foram avaliados. A capacidade máxima de adsorção (CMAP) e energia de ligação foram estimadas pelo ajuste da isoterma de Langmuir. A aplicação anual de fosfatos solúveis e insolúveis na superfície do solo não influenciou as concentrações das frações de P e CMAP aos 60 meses de experimentação. A fração de P lábil esteve fortemente associada ao carbono orgânico total e concentrações de Ca nas camadas de até 15 cm. As doses de fertilizantes fosfatados acima de 90 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total aplicadas antecipadamente na superfície do solo e altas concentrações de Ca e sulfato na solução do solo aumentaram as frações de P moderadamente lábil e não lábil em SIPA após 60 meses de estudo. As concentrações de carbono orgânico total interferiram na CMAP após cinco anos, relacionada ao aumento da adsorção de P em camadas até 5 cm e redução da adsorção na camada de 5 a 10 cm. As concentrações de Ca trocável e P disponível estavam fortemente associados na camada até 10 cm, apresentando menor energia de ligação. As concentrações de P extraídas por Mehlich-1 foram influenciadas pelos fosfatos aplicados na superfície, porém este método apresentou relação positiva com as frações orgânicas lábeis de P e rendimento de grãos na camada de 0 a 20 cm. As concentrações P obtidas pelo método de resina trocadora de íons apresentaram associações com as frações de P prontamente disponíveis para a planta e, frações orgânicas moderadamente lábeis. A complexidade do sistema solo-planta-animal em manter os níveis de fósforo no solo, principalmente em SIPA, torna-se um intrincado processo de liberação/adsorção de fósforo associado aos atributos químicos do solo, buscando manter os níveis adequados para absorção das plantas. Além disso, os métodos de extração de P mostram relações positivas com as diferentes frações de P no solo. No entanto, é necessário um maior aprofundamento sobre os métodos de extração de P que reflitam nas transformações desse nutriente na solução para interpretações mais assertivas.

Palavras-chave: antecipação de adubação fosfatada; análise multivariada; fracionamento de fósforo; metodologia de extração de fósforo no solo; fosfatos solúveis e insolúveis em água; isoterma de Langmuir

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the contributions of phosphorus fractions, changes in phosphate adsorption, and efficiency of methods to predict this nutrient in a clayey Haplic Cambisol, managed in an integrated crop-livestock system (ICLS) and treated for five years with sources and doses annual of phosphates. The experiment was installed in the Castro, Paraná, Brazil in April 2009. It was carried out in an incomplete factorial scheme (3x3+1) using a randomized block design with four replications. The treatments consisted of three P sources (triple superphosphate, rock phosphate Arad and magnesium thermophosphate), three doses of total P₂O₅ (60, 120, and 180 kg ha⁻¹), and treatment without phosphate fertilization. Phosphate applications occurred annually, distributed on the surface broadcast, without incorporation, at the moment of sowing of the autumn-winter crop. At 60 months after the beginning of the experiment, soil samples were collected at depths from 0 to 5, 5 to 10, 10 to 15, 15 to 20, and 20 to 30 cm. Chemical attributes and phosphorus (P) were evaluated by Mehlich-1 extraction and ion exchange resin, chemical fractionation of P, and total Fe and Al oxides, and poorly crystallinity. The concentrations of accumulated and extracted P in the dry mass, and corn grain yield, referring to the 2013/2014 harvest, were evaluated. The maximum phosphorus adsorption capacity (MPAC) and binding energy were estimated by adjusting the Langmuir isotherm. The annual application of soluble and insoluble phosphates on the broadcast surface did not influence the concentrations of P fractions and MPAC at 60 months of experimentation. The labile P fraction was strongly associated with total organic carbon and Ca concentrations in layers up to 15 cm. Phosphate fertilizer doses above 90 kg ha⁻¹ of total P₂O₅, anticipate applied to broadcast surface and, high concentrations of Ca and sulfate in the soil solution increased the fractions of moderately labile and non-labile P in ICLS after 60 months of study. Total organic carbon concentrations interfered with MPAC after five years, related to increased P adsorption in layers up to 5 cm and reduced adsorption in layers from 5 to 10 cm. Exchangeable Ca and available P concentrations were strongly associated in the layer up to 10 cm, with lower binding energy. The concentrations of P extracted by Mehlich-1 were influenced by the phosphates applied on the broadcast surface, but this method showed a positive relationship with the labile organic fractions of P and grain yield in the 0 to 20 cm layer. The P concentrations obtained by the ion exchange resin method showed associations with readily available P fractions for the plant and moderately labile organic fractions. The complexity of the soil-plant-animal system in maintaining soil phosphorus levels, especially in a Cambisol under ICLS, becomes an intricate process of phosphorus release/adsorption associated with soil chemical attributes, seeking to maintain adequate levels for plant absorption. Furthermore, P extraction methods show positive relationships with different P fractions in the soil. However, it is necessary to go deeper into the P extraction methods that reflect the transformations of this nutrient in the solution for more assertive interpretations.

Keywords: anticipated of phosphate fertilization; multivariate analysis; phosphorus fractionation; soil phosphorus extraction methodology; water-soluble and insoluble phosphates; Langmuir isotherm

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Análise de componentes principais do fósforo lábil (LP) e os atributos químicos [carbono orgânico total (COT), enxofre (S) disponível, acidez ativa (pH), alumínio (Al), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K) trocáveis] em um Cambissolo Háptico argiloso, em sistema integrado de produção agropecuária sob aplicação anual de fosfatos, na superfície..... 30
- Figura 2. Correlação entre as frações de fósforo [fósforo lábil (LP), moderadamente lábil (MLP) e não-lábil (NLP)] e os atributos químicos do solo [carbono orgânico total (COT), sulfato (S), acidez ativa (pH), alumínio trocável (Al) e cátions básicos (Ca, Mg e K)] em um sistema integrado de produção agropecuária sob aplicação anual de fosfatos, na superfície..... 31
- Figura 3. Árvore de decisão para interpretação da variabilidade de atributos químicos do solo [carbono orgânico total (COT), enxofre (S) disponível, acidez ativa (pH), alumínio (Al), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K) trocáveis], de acordo com a concentração da fração lábil (LP), nas profundidades amostradas (0 a 5, 5 a 10, 10 a 15, 15 a 20 e 20 a 30 cm), em sistema integrado de produção agropecuária submetido à aplicação de fontes e doses de P, na superfície..... 33
- Figura 4. Análise de componentes principais do fósforo moderadamente lábil (MLP) e os atributos químicos [carbono orgânico total (COT), enxofre (S) disponível, acidez ativa (pH), alumínio (Al), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K) trocáveis] em um Cambissolo Háptico argiloso, em sistema integrado de produção agropecuária sob aplicação anual de fosfatos, na superfície..... 33
- Figura 5. Árvore de decisão para interpretação da variabilidade de atributos químicos do solo [carbono orgânico total (COT), sulfato (S), acidez ativa (pH), alumínio trocável (Al) e cátions básicos (Ca, Mg e K)], de acordo com a concentração da fração moderadamente lábil (MLP), nas profundidades amostradas do solo (0 a 5, 5 a 10, 10 a 15, 15 a 20 e 20 a 30 cm) em um sistema integrado de produção agropecuária sob aplicação anual de fontes (TP) [superfosfato triplo (TSP), fosfato natural reativo-Arad (RP) e termofosfato magnesiano (MTP)] e doses (TS) (0, 60, 120 e 180 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total) na superfície do solo..... 34
- Figura 6. Análise de componentes principais do fósforo não lábil (NLP) e os atributos químicos [carbono orgânico total (COT), enxofre (S) disponível, acidez ativa (pH), alumínio (Al), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K) trocáveis] em um Cambissolo Háptico argiloso, em sistema integrado de produção agropecuária sob aplicação anual de fosfatos, na superfície..... 35
- Figura 7. Árvore de decisão para interpretação da variabilidade de atributos químicos do solo [carbono orgânico total (COT), sulfato (S), acidez ativa (pH), alumínio trocável (Al) e cátions básicos (Ca, Mg e K)], de acordo com a concentração da fração não lábil (NLP), nas profundidades amostradas do solo (0 a 5, 5 a 10, 10 a 15, 15 a 20 e 20 a 30 cm) em um sistema integrado de produção agropecuária sob aplicação anual de fosfatos na superfície do solo..... 35

- Figura 8. Fósforo disponível no solo nas camadas de 0 a 5 cm (A) e 5 a 10 cm (B) decorrente da aplicação anual de fontes [superfosfato triplo (TSP), fosfato natural reativo-Arad (RP) e termofosfato magnésiano (MTP)] e doses (0 e 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total) de fosfato na superfície do solo em um Cambissolo manejado sob sistema conservacionista. Letras maiúsculas distinguem as fontes fosfatadas em cada dose aplicada. Letras minúsculas distinguem as doses aplicadas em cada fonte fosfatada. (Tukey, p<0.05)..... 48
- Figura 9. Análise de componentes principais da capacidade máxima de adsorção de fósforo (MPAC), energia de ligação e os atributos químicos [Fe₂O₃ livre (Fe_d), Al₂O₃ livre (Al_d), Fe₂O₃ de baixa cristalinidade (Fe_o), Al₂O₃ de baixa cristalinidade (Al_o), carbono orgânico total (TOC), cálcio trocável (Ca), enxofre disponível (S) e fósforo disponível (P)] na camada de 0 a 5 cm em um Cambissolo Háplico argiloso, em sistema conservacionista do solo sob aplicação anual doses de P (0 e 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total), na superfície..... 49
- Figura 10. Análise de componentes principais da capacidade máxima de adsorção de fósforo (MPAC), energia de ligação e os atributos químicos [Fe₂O₃ livre (Fe_d), Al₂O₃ livre (Al_d), Fe₂O₃ de baixa cristalinidade (Fe_o), Al₂O₃ de baixa cristalinidade (Al_o), carbono orgânico total (TOC), cálcio trocável (Ca), enxofre disponível (S) e fósforo disponível (P)] na camada de 5 a 10 cm em um Cambissolo Háplico argiloso, em sistema conservacionista do solo sob aplicação anual doses de P (0 e 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total), na superfície..... 50
- Figura 11. Análise de componentes principais das concentrações de fósforo extraídos pelo extrator de Melich-1 (PM) e método de resina trocadora de íons (PR) na camada de 0 a 10 cm associados à frações de fósforo na solução do solo [concentração de fósforo lábil inorgânico (PLi) e orgânico (PLo) e, concentração de fósforo moderadamente lábil inorgânico (PMi) e orgânico (PMo)], atributos químicos da planta [concentração de fósforo acumulado na parte aérea da planta (PAc) e concentração de fósforo extraído pelos grãos (PEx)] e rendimento de grãos de milho (REND) em um solo tratado com fosfatos aplicados anualmente da superfície do solo..... 62
- Figura 12. Análise de componentes principais das concentrações de fósforo extraídos pelo extrator de Melich-1 (PM) e método de resina trocadora de íons (PR) na camada de 0 a 20 cm associados à frações de fósforo na solução do solo [concentração de fósforo lábil inorgânico (PLi) e orgânico (PLo) e, concentração de fósforo moderadamente lábil inorgânico (PMi) e orgânico (PMo)], atributos químicos da planta [concentração de fósforo acumulado na parte aérea da planta (PAc) e concentração de fósforo extraído pelos grãos (PEx)] e rendimento de grãos de milho (REND) em um solo tratado com fosfatos aplicados anualmente da superfície do solo..... 63

- Figura 13. Concentrações de fósforo disponível extraído pelo extrator de Mehlich-1 (A) e fração de fósforo lábil inorgânico (B) na camada de 0 a 10 e de 0 a 20 cm após 60 meses decorrente da aplicação anual de doses na superfície do solo (0, 60, 120 e 180 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total) e fontes fosfatadas [superfosfato triplo (SFT); fosfato natural reativo (FNR); e termofosfato magnesiano (TFM)] em sistema integrado de produção agropecuária. Letras maiúsculas iguais não apresentam diferenças entre doses dentro de fonte e letras minúsculas iguais não apresentam diferenças entre fontes dentro de dose pelo teste de Tukey (P<0,05)..... 64
- Figura 14. Concentrações da fração de fósforo moderadamente lábil inorgânico (PMi) na camada de 0 a 20 cm após 60 meses decorrente da aplicação anual de doses na superfície do solo (0, 60, 120 e 180 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total) e fontes fosfatadas [superfosfato triplo (○); fosfato natural reativo (Δ); e termofosfato magnesiano (□)] em sistema integrado de produção agropecuária. Os pontos são médias de quatro repetições. ** P <0,01 e *P <0,05..... 65
- Figura 15. Concentrações de fósforo disponível extraído pelo método de resina trocadora de íons decorrente da aplicação anual na superfície do solo de fontes fosfatadas [superfosfato triplo (SFT), fosfato natural reativo (FNR) e termofosfato magnesiano (TFM)] de diferentes solubilidades em sistema integrado de produção agropecuária. Letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey (P<0,05)..... 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Análise química do solo na camada de 0 a 20 cm ao longo de cinco anos de experimentação.....	26
Tabela 2.	Composição química das fontes fosfatadas aplicadas anualmente na superfície do solo durante 60 meses de avaliação (2009 a 2014).....	27
Tabela 3.	Cronograma experimental: safras, época de semeadura, aplicação de fósforo, manejo da cobertura (lavouras forrageiras) ou colheita (safras de grãos) e produtividade média das culturas.....	27
Tabela 4.	Valores de F para capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP), energia de ligação e atributos químicos do solo nas diferentes camadas avaliadas do solo.....	46
Tabela 5.	Mínimo (Min), máximo (Max) e média para capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP), energia de ligação e atributos químicos do solo decorrente da aplicação de doses de P ₂ O ₅ total nas diferentes camadas do solo.....	47
Tabela 6.	Concentrações de fósforo nas camadas avaliadas do solo e rendimento de grãos de milho decorrente da aplicação de doses anuais de P ₂ O ₅ total na superfície do solo após 60 meses de experimentação.....	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVOS PRINCIPAIS	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1	MANEJO SUSTENTÁVEL DO FÓSFORO NA AGRICULTURA	15
3.2	DISTRIBUIÇÃO DE FORMAS DE FÓSFORO NO SOLO EM SISTEMAS DE PRODUÇÃO	16
3.3	REAÇÃO DOS FOSFATOS EM SOLOS DE CARGA VARIÁVEL	18
3.4	AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO NO SOLO	19
3.5	IMPLICAÇÕES DA ANTECIPAÇÃO DA ADUBAÇÃO FOSFATADA EM SISTEMAS DE PRODUÇÃO	21
4	FRAÇÕES DE FÓSFORO E SUAS RELAÇÕES COM OS ATRIBUTOS QUÍMICOS DO SOLO EM UM SISTEMA INTEGRADO DE PRODUÇÃO AGROPECUÁRIA SOB ADUBAÇÃO ANUAL DE FOSFATOS	23
4.1	INTRODUÇÃO	24
4.2	MATERIAL E MÉTODOS	26
4.2.1	<i>Caracterização experimental</i>	26
4.2.2	<i>Delineamento experimental</i>	26
4.2.3	<i>Amostragem de solo</i>	28
4.2.4	<i>Análises químicas do solo</i>	28
4.2.3	<i>Análises estatísticas</i>	30
4.3	RESULTADOS	31
4.3.1	<i>Fração lábil de fósforo (P_{AER}, P_{BIC} e P_{OBIC})</i>	31
4.3.2	<i>Fração moderadamente lábil de fósforo ($P_{i0.1HID}$, $P_{o0.1HID}$ e P_{HCl})</i>	34
4.3.3	<i>Fração não lábil de fósforo ($P_{i0.5HID}$, $P_{o0.5HID}$ e $P_{RESIDUAL}$)</i>	36
4.4	DISCUSSÃO	38
4.4.1	<i>Fatores que determinam as frações de fósforo</i>	38
4.4.2	<i>Mudanças na dinâmica das frações de fósforo sob aplicação de fontes e doses de fosfatos aplicados na superfície do solo</i>	40
4.5	CONCLUSÕES	43

5	RELAÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO E PROPRIEDADES QUÍMICAS DO SOLO SOB A APLICAÇÃO DE FOSFATOS DE DIFERENTES SOLUBILIDADES	44
5.1	INTRODUÇÃO	45
5.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	47
5.2.1	<i>Caracterização experimental</i>	47
5.2.2	<i>Delineamento experimental</i>	47
5.2.3	<i>Amostragem de solo</i>	47
5.2.4	<i>Capacidade máxima de adsorção de fósforo</i>	47
5.2.5	<i>Atributos químicos do solo</i>	48
5.2.6	<i>Análises estatísticas</i>	48
5.3	RESULTADOS	49
5.4	DISCUSSÃO	53
5.4.1	<i>Influência da aplicação anual de fosfatos na superfície do solo</i>	53
5.4.2	<i>Relação entre a CMAP e os atributos químicos do solo</i>	55
5.5	CONCLUSÕES	58
6	RELAÇÕES ENTRE A LABILIDADE DE FÓSFORO E EXTRAÇÃO DE FÓSFORO DISPONÍVEL NO SOLO POR MEHLICH-1 E RESINA TROCADORA DE ÍONS EM UM CAMBISSOLO SOB APLICAÇÃO DE DIFERENTES FOSFATOS ...	59
6.1	INTRODUÇÃO	60
6.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	62
6.2.1	<i>Caracterização e design experimental</i>	62
6.2.2	<i>Amostragem de solo e planta</i>	62
6.2.3	<i>Concentrações de P extraídos pelo extrator Mehlich-1</i>	63
6.2.4	<i>Concentrações de P extraídos pelo método de resina trocadora de íons</i>	63
6.2.5	<i>Análise química das frações orgânicas e inorgânicas de P no solo</i>	63
6.2.6	<i>Determinação de P acumulado na planta e extraído pelos grãos de milho</i>	64
6.2.7	<i>Análises estatísticas</i>	65
6.3	RESULTADOS	65
6.4	DISCUSSÃO	70
6.5	CONCLUSÕES	74
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
	REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO GERAL

A produtividade das culturas, em solos tropicais, é limitada pelo fornecimento de fósforo (P) disponível no solo. Isso implica na utilização de grandes quantidades de fertilizantes inorgânicos, o que pode se tornar caro e escasso no futuro (RODRIGUES et al., 2016). Reduzir a demanda por fertilizantes fosfatados requer maior compreensão sobre a disponibilidade de P e estratégias que proporcionem a melhor gestão deste nutriente no solo (ROWE et al., 2016).

O sistema de manejo pode contribuir para o enriquecimento de P no solo. Assim, o sistema integrado de produção agropecuária (SIPA) é uma estratégia de manejo conservacionista do solo que, devido a seus benefícios [e.g. maior liberação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, deposição de resíduos no solo (vegetal e animal) (CARVALHO et al., 2010), alta taxa de ciclagem de nutrientes (ASSMANN et al., 2017), aumento da matéria orgânica no solo (MORAES et al., 2014; HENDRICKSON; COLAZO, 2019)], pode contribuir com a redução da adsorção de fosfatos, aumentando as concentrações de P disponível ao longo do tempo e maximizando o uso eficiente de P (COSTA et al., 2014), resultando em menor demanda de insumos.

A exploração de nutrientes, bem como a distribuição de resíduos vegetais e animais em SIPA alteram a distribuição de frações de P no perfil do solo. Estes resíduos podem ser considerados como fonte de P (inorgânico e orgânico) e a liberação lenta de P a partir destes, pode restringir reações de adsorção com oxi-hidróxidos de Fe e Al. Dessa forma, permite maior eficiência de uso de P pelas plantas quando comparadas a fontes de P inorgânicas (P_i), como fertilizantes (ANGHINONI; ASSMANN, 2011). Assim, a compreensão de tais processos dentro do SIPA contribui muito para definir os impactos ao longo do tempo, imposto pelo manejo do solo, nas frações e transformações de P no solo.

Para estudos da biodisponibilidade do P segundo sua labilidade, diversos autores têm utilizado a técnica de fracionamento químico de P proposta por Hedley et al. (1982) com modificações de Condron et al. (1985). Esta técnica usa, seqüencialmente, extratores de menor à maior força de extração, os quais removem P_i e P_o das formas mais disponíveis às mais estáveis. Estudos que utilizam o fracionamento de químico de P têm mostrado que as frações orgânicas e inorgânicas de P no solo podem atuar como fonte ou dreno para a solução do solo, dependendo das suas características mineralógicas, das condições ambientais, da adubação e do manejo do solo (COSTA et al., 2014; ARRUDA COELHO et al., 2019).

Outro fator ligado a gestão de P no solo refere-se a estratégia de adubação. Em SIPA, a grande reserva de nutrientes no solo, originados da alta taxa de ciclagem, pode permitir o uso

de técnicas como a adubação de sistema ou adubação antecipada. Esta técnica consiste na antecipação da aplicação total ou parcial da dose recomendada do fertilizante para a cultura de verão, no momento da semeadura da cultura de inverno, de forma incorporada ou a lanço (FRANSCISCO et al., 2007). Dessa forma, a eficiência na operação e época de semeadura serão otimizados, visto que estes são fatores determinantes para obtenção de elevadas produtividades. No entanto, as informações científicas a respeito da estratégia de adubação antecipada de P são ainda escassa, especialmente em SIPA ao longo do tempo.

Além disso, a eficiência em prever P no solo também consiste em uma importante ferramenta para que se possa garantir a manutenção da fertilidade do solo e atestar sobre a eficiência do uso de P. Métodos químicos que se aproximem dos processos de absorção das plantas e contribuam para a previsibilidade da dinâmica de P no solo, podem ser mais aplicáveis e apresentar maior assertividade no momento da tomada de decisão sobre o manejo da fertilidade do solo.

Neste contexto, há questionamentos do ponto de vista da sustentabilidade sobre como melhorar a eficiência de uso do P e, assim, reduzir os custos e aumentar a produtividade das culturas, com menores níveis de insumos. Encontrar respostas exige uma avaliação de médio prazo sobre as transformações e disponibilidade de P. Além disso, a escala de interações causadas por animais (fezes, urina, pastejo), culturas (acumulação de resíduos) e fertilização fosfatada em SIPA pode afetar a (re)distribuição P no perfil do solo, ao longo do tempo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS PRINCIPAIS

Avaliar a contribuição das frações de P, alterações na adsorção de fosfato e eficiência de métodos de predição deste nutriente em um Cambissolo Háplico argiloso, manejado em SIPA e tratado durante cinco anos com fontes (superfosfato triplo, fosfato natural reativo – Arad e termofosfato magnésiano) e doses (0, 60, 120 e 180 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total) anuais de fosfatos, aplicados na superfície.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Observar as mudanças nas frações de P sob uso de diferentes fontes e doses de fosfatos [superfosfato triplo (SFT), termofosfato magnésiano (TFM) e fosfato natural reativo (FNR)] em SIPA;
- (ii) Avaliar a contribuição das frações de P na capacidade de repor a solução no solo e no suprimento deste nutriente às plantas em SIPA;
- (iii) Determinar a capacidade de adsorção de fosfatos de um Cambissolo Háplico argiloso sob SIPA conduzido a cinco anos;
- (iv) Avaliar a eficiência de predição de P disponível no solo pelo extrator Mehlich-1 e método da resina trocadora de íons e, suas relações com as frações de fósforo e atributos da cultura do milho;
- (v) Avaliar a distribuição e frações de P no perfil superficial do solo (0 a 30 cm) com aplicação de P ao longo de 60 meses em SIPA

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 MANEJO SUSTENTÁVEL DO FÓSFORO NA AGRICULTURA

O fósforo (P) é um elemento essencial para manter ou aumentar a produtividade dos ecossistemas cultivados (JOHNSTON et al., 2014). No entanto, aumentos recentes e previstos nos custos futuros de fertilizantes, ligados ao aumento da demanda global de P e ao declínio das reservas de rocha fosfática (ELSER; BENNETT, 2011) levantaram sérias preocupações sobre a eficiência do uso deste recurso não renovável. Para reduzir a pressão crescente sobre as reservas globais de rocha fosfática, o fertilizante fosfatado deve ser melhor gerenciado em sistemas agrícolas (WITHERS et al., 2018), especialmente em economias emergentes como o Brasil, onde a demanda futura de P deve ser alta.

Em 2018, a produção mundial de rocha fosfática alcançou o montante de 270 Mt, com acréscimo de 0,3% em relação ao ano anterior. Os maiores produtores foram a China (51,9%), Marrocos (12,2%) e Estados Unidos (10%). O Brasil manteve a 6ª colocação na produção mundial de rocha fosfática com 1,9% do total mundial. No entanto, a América Latina foi a 3ª colocada no ranking mundial de consumo por fertilizantes fosfatados, com aumento de 16,2% em relação aos últimos 4 anos (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2019).

O uso médio de P é alto comparado a muitos outros países devido à necessidade de compensar a rápida imobilização de compostos Fe e Al solúveis nos solos altamente intemperizados (SATTARI et al., 2012). Melhorar a eficiência do uso de P nos sistemas de cultivo do Brasil e reduzir a dependência de altas taxas de fertilizantes requer um melhor entendimento de como as práticas de manejo do solo, culturas e fertilizantes influenciam na disponibilidade de P em solos e requer acesso a experimentos de longo prazo (ROWE et al., 2016).

Nesse sentido, o P que se acumulou nos solos, a partir da aplicação sucessiva de fertilizantes e/ou deposição de resíduos orgânicos, é uma grande fonte secundária global de P que poderia substituir fertilizantes manufaturados, ajudar a preservar reservas críticas de rocha fosfática finita para garantir o abastecimento futuro de alimentos e bioenergia (WITHERS et al., 2018). Dessa maneira, o sistema de manejo do solo é um dos fatores que pode melhor contribuir para a gestão eficiente deste nutriente (ROWE et al., 2016).

Em sistemas conservacionistas do solo, como o sistema integrado de produção agropecuária (SIPA), quando adequadamente manejado ao longo do tempo, o melhor manejo desse nutriente no solo pode auxiliar no uso mais eficiente de P. O SIPA apresenta benefícios

como: (i) maior deposição de resíduos no solo (vegetal e animal) (CARVALHO et al., 2010), (ii) alta taxa de ciclagem de nutrientes (ASSMANN et al., 2017), (iii) aumento da matéria orgânica no solo (MORAES et al., 2014; HENDRICKSON; COLAZO, 2019), entre outros. Estas benesses podem contribuir para o enriquecimento de P no solo (COSTA et al., 2014), resultando em menor demanda de insumos.

Em estudos realizados em SIPA, considerando apenas o retorno via esterco, 60% do P ingerido pelos animais é devolvido ao solo, em condições adequadas para o manejo da pastagem. Ainda, em torno de 50% do P total foi liberado para a soja (*Glycine max* L.) após um período de 120 dias, fornecendo cerca de 6,1 a 8,7 kg ha⁻¹ de P na forma de resíduos (ASSMANN et al., 2017). Esses valores representaram de 23 a 33% da quantidade recomendada pela Comissão de Fertilidade e Química do Solo (CQFS RS/SC, 2016).

No entanto, a importância da dinâmica da disponibilidade e formas de P em diferentes sistemas de manejo de solo e culturas é pouco compreendida, especialmente em solos intemperizados das áreas intensamente cultivadas no Brasil (PAVINATO et al., 2009). Neste contexto, faz-se necessário estudos mais avançados sobre as transformações do P em sistemas de manejo do solo, principalmente sob SIPA. Desta forma, a otimização da melhor gestão e maximização da eficiência de utilização deste nutriente no solo pode ser alcançada no futuro.

3.2 DISTRIBUIÇÃO DE FORMAS DE FÓSFORO NO SOLO EM SISTEMAS DE PRODUÇÃO

O P do solo é distribuído em formas que variam com a natureza química do ligante e a energia de ligação entre o solo e este elemento. Quanto à natureza do ligante, o P pode ser encontrado como P orgânico (Po) (ortofosfato, fosfato de inositol, fosfolipídeos e ácidos nucleicos) e P inorgânico (Pi) (como íon $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ na solução do solo, e minerais secundários adsorvidos ou precipitados na superfície dos minerais como Fe/Al/Ca-P) (HAVLIN et al., 2014). Quanto à energia de ligação, o P pode estar associado a outros íons ou moléculas em ligações monodentadas, bidentadas e binucleadas (DALAL, 1977; PARFITT, 1978; GATIBONI et al., 2007). Assim, as formas de P do solo têm diferentes capacidades de desorção e abastecimento da solução do solo, segundo sua natureza química e energia de ligação.

Para estudos da biodisponibilidade do P segundo sua labilidade, diversos autores têm utilizado a técnica de fracionamento químico de P proposta por Hedley et al. (1982) com modificações de Condron et al. (1985). Esta técnica usa, seqüencialmente, extratores de menor

à maior força de extração, os quais removem P_i e P_o das formas mais disponíveis às mais estáveis. Estudos que utilizam o fracionamento químico de P têm mostrado que as frações orgânicas e inorgânicas de P no solo podem atuar como fonte ou dreno para a solução do solo, dependendo das suas características mineralógicas, das condições ambientais, da adubação e do manejo do solo (COSTA et al., 2014; ARRUDA COELHO et al., 2019).

Em ecossistemas naturais a disponibilidade de P está intimamente relacionada à ciclagem das formas orgânicas, enquanto em solos pouco intemperizados ou fertilizados, grande parte do P disponível é tamponada pelas frações inorgânicas lábeis. Por outro lado, em solos intemperizados ou sem fertilização, a disponibilidade de P é altamente dependente das formas inorgânicas e orgânicas de labilidade intermediária (TIESSEN; STEWART; COLE, 1984; BECK; SANCHES 1994).

Com a adição de fertilizantes fosfatados, há um acúmulo de P em formas inorgânicas e orgânicas com diferentes graus de energia de ligação, embora o acúmulo seja mais pronunciado nas formas inorgânicas (GATIBONI et al., 2007). O acúmulo de P, quando da fertilização fosfatada, em solos sob sistema conservacionista (distúrbios mínimos do solo e cobertura constante da superfície), se dá principalmente na camada junto à superfície do solo. Isso ocorre como consequência da adição consecutiva de fertilizantes na camada superficial, ausência de revolvimento do solo e diminuição da taxa de erosão (RHEINHEIMER et al., 2003).

No entanto, perdas de P podem ocorrer decorrente do processo de adsorção nos coloides. A adsorção do P ocorre primeiramente nos sítios mais ávidos (de menor labilidade) e, posteriormente, o P é redistribuído em frações retidas com menor energia e de maior disponibilidade para as plantas (RHEINHEIMER; ANGHINONI, 2001). Adicionalmente, no sistema conservacionista do solo, a manutenção dos resíduos culturais na superfície do solo reduz sua taxa de decomposição, aumentando o conteúdo de matéria orgânica do solo (MOS) e de P_o .

Em sistemas de produção de grãos sob plantio direto, a maior parte de P adicionado ao solo foi convertida a formas de P moderadamente lábeis no solo (RODRIGUES et al., 2016; ARRUDA COELHO et al., 2019). Em sistemas de produção mais complexos como o SIPA, sob um Latossolo, os impactos na disponibilidade e *pool* de P foram semelhantes em comparação com um sistema de produção em sistema plantio direto com apenas culturas de grãos e cobertura (COSTA et al., 2014). No entanto, pouco se sabe sobre o comportamento químico de P sob Cambissolos, especialmente manejado sob SIPA a médio prazo.

Em SIPA ainda não há como estabelecer a contribuição efetiva das diferentes formas de P na reposição desse elemento na solução do solo. Embora as frações de P já tenham sido

caracterizadas, ainda faltam informações sobre a capacidade de adsorção/dessorção das formas de P, sua atuação no tamponamento da solução e como diferentes fontes de P pode alterar essas transformações de P no solo.

3.3 REAÇÃO DOS FOSFATOS EM SOLOS DE CARGA VARIÁVEL

No Brasil podem ser encontradas fontes de P de diferentes solubilidades e composições químicas. Essas fontes podem fornecer P às plantas de forma rápida, apresentando maior solubilidade ou, apresentar maior efeito residual, liberando P na solução do solo de forma gradual (GALETTO et al., 2014a,b; GUERA; DA FONSECA; HARKATIN, 2020; GUERA; DA FONSECA, 2021).

Os fosfatos de maior solubilidade, também chamados de fosfatos acidulados, são produtos da reação da rocha fosfática (e.g. apatita) tratadas com ácido sulfúrico (H_2SO_4), dando origem ao superfosfato simples, ou com ácido fosfórico (H_2PO_4) originando o superfosfato triplo (HAVLIN et al., 2014). Essas fontes, quando aplicadas no solo, liberam quantidades de P prontamente disponíveis às plantas. No entanto, em solos de carga variável, essas formas de P podem ser rapidamente adsorvidas aos óxi-hidróxidos de Fe e Al e, não mais retornar a solução do solo, dependendo do tempo de contato (NOVAIS; SMITH, 1999).

Por outro lado, fosfatos de menor solubilidade no solo (e.g. fosfatos naturais reativos e termofosfatos) podem apresentar reações distintas, podendo reduzir as perdas por processos não reversíveis de adsorção (NOVAIS; SMITH, 1999). Os chamados fosfatos naturais reativos são concentrados apatíticos, de origem sedimentar e, sua reatividade e cristalinidade está relacionada com o grau de substituições isomórficas (HOROWITZ; MEURER, 2004). Essas fontes são normalmente aplicadas diretamente no solo na forma mineral primária (sem tratamento ácido) o que lhe confere baixa solubilidade em água (HOROWITZ; MEURER, 2004). Essa fonte de P tem sua dissolução lenta, apresentando maior liberação a partir do terceiro ano de aplicação, quando aplicados na superfície do solo (GALETTO et al., 2014b). Como a liberação de P ocorre de maneira gradual, é possível que a aplicação de fosfato natural reativo apresente um redução na adsorção de fosfato, comparado as fontes aciduladas.

Ainda, há também fontes fosfatadas que tem como característica o tratamento térmico da rocha fosfática, visando converter o P da rocha fosfática em forma disponível para as plantas, os chamados termofosfatos. Outros componentes podem ser incluídos aos termofosfatos, como silicatos de magnésio ($MgSiO_3$) (CARVALHO et al., 2000). O $H_2PO_4^-$ e o SiO_3^- competem pelos mesmos locais de adsorção (adsorção específica às superfícies de óxido de Fe e Al), de

modo que o segundo possa deslocar (dessorver) o primeiro da fase sólida para a fase líquida do solo (OBIHARA; RUSSEL, 1972). Assim, os silicatos (SiO_3^-) presentes na solução do solo podem reduzir a adsorção de P, além de atenuar o pH do solo (BÜLL et al., 1997; KORNDÖRFER et al., 1999; GUERA; DA FONSECA, 2021).

Estudos de Baldeon et al. (1995) e Carvalho et al. (2000) em Latossolos fertilizados com termofosfato magnésiano, mostraram que o ganho de P pelas plantas foi devido à soma de dois efeitos: o poder alcalinizante do Si e a competição Si x P pelos mesmos locais de adsorção do solo.

As diferentes fontes de P aplicadas no solo interferem principalmente no processo de adsorção/dessorção de P. Forças químicas e físicas estão envolvidas na adsorção de solutos na solução. Para a adsorção de P no solo, forças químicas resultam de interações de curto alcance incluindo complexação de esfera interna que envolve um mecanismo de troca de ligantes e ligação covalente (SPARKS, 2003).

A adsorção/dessorção das fases sólidas são aspectos-chave na dinâmica do P no solo. A adsorção de P envolve uma sequência de processos com minerais de argila e óxidos de Fe e Al (FINK et al., 2016), mas apenas parte do P adsorvido está disponível para as plantas. Uma das características usadas para avaliar o grau de interação do P com os sólidos do solo é a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), a qual pode ser calculada, entre outras, pela isoterma de Langmuir (VILLAR et al., 2010). A adsorção de P é um processo complexo e ainda demanda maior estudo. Dessa maneira, o estudo da influência do uso de diferentes fontes de P no solo nos processos químicos da CMAP trará uma contribuição para o entendimento do compartimento adsorptivo de P a partir de diferentes fontes aplicadas.

Do ponto de vista químico da adsorção de P é possível que o desempenho de diferentes fontes podem apresentar resultados distintos, principalmente quando aplicados na superfície, sem incorporação, em um Cambissolo. Dessa forma, estudos mais específicos do processo de adsorção de P em relação a aplicação de diferentes fosfatos, podem trazer mais clareza em relação a CMAP em sistema integrado de produção.

3.4 AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO NO SOLO

A análise de solo tem como objetivo avaliar a disponibilidade de nutrientes às plantas e, em caso de deficiência, estimar a quantidade a aplicar de corretivos e/ou fertilizantes de maneira econômica e racional (SCHLINDWIEIN; GIANELLO, 2008). No entanto, os diferentes métodos de extração de nutrientes, em especial o P, tem sido questionada e podem não estar

representando os reais *status* de fertilidade deste nutriente no solo (SILVA; RAIJ, 1999; RAIJ, 2017).

Os extratores utilizados para predição do P disponível são, normalmente, soluções de reagentes químicos e podem ser classificados em quatro grandes grupos, segundo seus modos de ação: (i) dissolução ácida; (ii) troca iônica; (iii) complexação de cátions e; (iv) hidrólise de cátions (SANTOS et al., 2008). No Brasil, os métodos de extração de P mais utilizados incluem o uso do extrator Mehlich-1, sendo este método oficial no Estado do Paraná (SBCS/NEPAR, 2017); e a resina trocadora de íons, desenvolvido por Raij et al. (1986) empregado nos laboratórios que adotam o sistema de controle de qualidade oficial do Estado de São Paulo.

O extrator ácido Mehlich-1 é composto de uma mistura de ácidos fortes em baixas concentrações (H_2SO_4 0,0125 mol L⁻¹ + HCl 0,05 mol L⁻¹), com pH entre 2,0 e 3,0. A extração de P ocorre pela dissolução ácida dos compostos fosfatados de fraca energia, sendo maior para os fosfatos de Ca e apenas uma pequena proporção de elementos ligados a Fe e Al (SOUZA et al., 2014; GALETTO et al., 2014b; GUERA; DA FONSECA, 2021). No entanto, este princípio de extração contrasta com a realidade dos solos brasileiros, que são naturalmente ácidos e que predominam os fosfatos de Fe e Al, que são mais solúveis a medida que o pH aumenta.

Dessa maneira, os extratores ácidos poderiam levar a dissolução de compostos fosfatados não disponíveis no solo, superestimando os níveis de P na solução (RAIJ, 2017; GALETTO et al., 2014b; GUERA; DA FONSECA, 2021). Ainda, outro fator que implica em erros na interpretação através desse extrator, é a superestimativa das quantidades extraídas de P em solos onde foram aplicados fosfatos naturais reativos e, pode subestimar esse nutriente em solo rico em argila (SCHLINDWEIN; GIANELLO, 2008; SOUZA et al., 2014; GALETTO et al., 2014b; GUERA; DA FONSECA, 2021).

A resina trocadora de íons para a extração de P foi concebido como um procedimento com embasamento teórico mais consistente. O princípio desse método de extração de P consiste na remoção contínua da solução pela troca com bicarbonato ou cloreto de sódio, criando um gradiente de concentração que força a saída da superfície dos coloides, até que seja alcançado um equilíbrio eletroquímico entre o solo e a resina (RAIJ et al., 1986). O processo de extração com a resina assemelha-se as raízes das plantas, não ocorre perda de força de extração do P em solos com alto teor de argila e não há dissolução química de constituintes do solo (SANTOS et al., 2008; GALETTO et al., 2014b; GUERA, 2018).

Dessa forma, este método mostra um potencial de utilização pelos laboratórios trazendo resultados mais consistentes do ponto de vista da química de extração de P. No entanto, mesmo proporcionando um bom índice de disponibilidade de nutrientes para as plantas, a resina

trocadora de íons tem sido pouco empregada em laboratórios de diagnóstico da fertilidade do solo devido a dificuldade de separação das resinas na suspensão do solo.

Além disso, a interpretação de análise do solo pode ser definida como o processo de determinar se há uma relação entre absorção de um nutriente ou produção pela planta e, a quantidade de nutriente extraída por um teste de solo específico (COREY, 1987). Os testes utilizados para construir a interpretação de nutrientes, e mais especificamente de P no solo, tem base nesse princípio. Porém, se tratando da dinâmica de P no solo, os estudos das diferentes frações de P, sendo inorgânicas e orgânicas com diferentes labilidades, (TIESSSEN; STEWART; COLE, 1984; GATIBONI et al., 2007; COSTA et al., 2014; ARRUDA COELHO et al., 2019; GATIBONI; CONDRON, 2021) mostram que a avaliação de P consiste em um sistema complexo de transformações químicas de curto, médio e longo prazo. Assim, é possível afirmar que as transformações e disponibilidade de P podem ir além desse princípio de interpretação de análises de solo. Portanto, é necessário um maior aprofundamento e estudo sobre os extratores e suas relações com a dinâmica de P que reflitam nos resultados de análise de solo, e conseqüentemente, no uso de fertilizantes fosfatados de maneira eficiente.

3.5 IMPLICAÇÕES DA ANTECIPAÇÃO DA ADUBAÇÃO FOSFATADA EM SISTEMAS DE PRODUÇÃO

A eficiente gestão de P no solo também está ligada à estratégia de adubação a ser empregada no sistema de produção. Em SIPA, a alta taxa de ciclagem e o manejo conservacionista do solo pode permitir o uso de técnicas como a adubação de sistemas ou adubação antecipada. Esta técnica consiste na antecipação da aplicação total ou parcial da dose recomendada do fertilizante para a cultura de verão, no momento da semeadura da cultura antecessora, de forma incorporada ou a lanço (FRANSCISCO; CÂMARA; SEGATELLI, 2007). A antecipação da adubação fosfatada proporciona maior eficiência na operação de semeadura e redução dos custos operacional e total, se comparado ao sistema tradicional (GUARESCHI et al., 2008; HANSEL et al., 2017).

A aplicação de fertilizante fosfatado junto à semeadura da cultura de outono-inverno é uma técnica que pode ser interessante como estratégia de adubação em SIPA. Podendo disponibilizar nutriente à produção de forragem e, também, viabilizar o aproveitamento pelas culturas anuais de verão através de efeito residual dessa aplicação. Na região dos Campos Gerais, a antecipação da adubação fosfatada de fontes com alta solubilidade em água + citrato neutro de amônio tem se mostrado promissora (GALETTO et al., 2014a; GUERA, 2018;

GUERA; DA FONSECA; HARKATIN, 2020). Esta técnica resulta em maior acúmulo de P quando na cultura de outono-inverno podendo, após a dessecação da forragem, disponibilizar P gradativamente para a cultura subsequente e viabilizar a antecipação da adubação fosfatada para as culturas produtoras de grãos em SIPA nos subtropicais (HARKATIN, 2014; GUERA, DA FONSECA; HARKATIN, 2020).

A antecipação de adubação fosfatada aliada ao sistema plantio direto com rotação de culturas com boa capacidade de ciclar P no solo, pode aumentar a disponibilidade de P, mesmo em solos tropicais e subtropicais, com alta capacidade de adsorção de P. Em solo com teores muito altos de P disponível, a adubação fosfatada na cultura de inverno, visando a manutenção de P para a cultura de verão, não afetou o rendimento do milho e apresentou facilidades operacionais mostrando-se viável como adubação de sistemas (PAVINATO; CERETTA, 2004). Resultados similares também foram observados para as culturas de soja e milho após aveia preta e capim-pé-de-galinha (*Eleusine coracana* (L.) Gaertn.) fertilizada com P (FRANSCISCO; CÂMARA; SEGATELLI, 2007; PAULETTI et al., 2009).

Entretanto, a antecipação da adubação fosfatada é um tema complexo, considerando a capacidade dos fertilizantes fosfatados em garantir liberação de P para a cultura subsequente. Este fato implica, sobretudo, no uso de fonte fosfatada de determinada solubilidade que garanta suprimento contínuo deste nutriente e no uso de boas práticas do manejo visando a manutenção da fertilidade do solo. Porém, as informações científicas a respeito da estratégia de adubação antecipada de P são ainda escassa, especialmente em SIPA ao longo do tempo.

4 FRAÇÕES DE FÓSFORO E SUAS RELAÇÕES COM OS ATRIBUTOS QUÍMICOS DO SOLO EM UM SISTEMA INTEGRADO DE PRODUÇÃO AGROPECUÁRIA SOB ADUBAÇÃO ANUAL DE FOSFATOS

RESUMO

O uso de fertilizantes fosfatados pode alterar as concentrações das frações de fósforo (P) no solo, bem como a adsorção deste elemento nos coloides. Dessa maneira, o uso de fosfatos de baixa solubilidade podem reduzir a adsorção de P e assim, aumentar as concentrações de frações lábeis de P no solo, ao longo do tempo. Os objetivos desse estudo foram; (i) analisar as mudanças na distribuição das frações de P no perfil do solo e; (ii) avaliar a labilidade de P e as inter-relações com os atributos químicos do solo, devido a antecipação da adubação de fosfatos na superfície, em sistema integrado de produção agropecuária (SIPA). O experimento foi conduzido ao longo de cinco anos, em um Cambissolo Háptico argiloso. O delineamento empregado foi de blocos ao acaso, em esquema fatorial incompleto, com quatro repetições. Os tratamentos foram três fontes de P (superfosfato triplo, fosfato natural reativo - Arad e termofosfato magnésiano), três doses de P_2O_5 total (60, 120 e 180 kg ha⁻¹) mais um controle absoluto (sem aplicação de fertilizante fosfatado), aplicados anualmente na superfície do solo, por ocasião da semeadura da forrageira anual de inverno, em um sistema de sucessão, aveia preta (pastagem) / milho (grãos) / azevém anual (pastagem)/ soja (grãos). Foram avaliadas as frações de P pelo método de fracionamento químico e atributos químicos no perfil do solo. Foi verificado que labilidade de P está fortemente associada às concentrações de Ca e carbono orgânico total, no perfil do solo e a médio prazo. Altas concentrações de cátions básicos e sulfato na solução aumentam as frações de P moderadamente lábeis e não lábeis, ao longo do tempo. A maior concentração de P lábil encontrava-se até 15 cm do solo. O uso de fosfatos aplicados na superfície do solo não influenciaram as concentrações de P lábil, ao longo de cinco anos de estudo. Doses de fertilizantes fosfatados acima de 90 kg ha⁻¹ de P_2O_5 total aumentou moderadamente lábeis e não lábeis. A complexidade das interações no sistema solo-planta-animal em SIPA para manter a dinâmica do fósforo no solo torna-se um intrincado processo de liberação / adsorção do fósforo associado aos atributos químicos do solo.

Palavras-chave: adubação antecipada; agricultura conservacionista; análise multivariada; fosfatos solúveis e insolúveis em água; fracionamento químico de fósforo.

ABSTRACT

The use of phosphate fertilizers can alter the concentrations of phosphorus (P) fractions in the soil, as well as the adsorption of this element in colloids. In this way, the use of low solubility phosphates can reduce the adsorption of P and, thus, increase the concentrations of labile soil P fractions, over time. The objectives of this work were to analyze changes in the distribution of soil P fractions and the interrelationships with the soil chemical attributes, due to the anticipated of phosphate fertilization, in broadcast application (unincorporated), in an integrated crop-livestock system. The experiment was carried out over five years, in a Haplic Cambisol. The experimental design was randomized blocks, in an incomplete factorial scheme with four replications. Treatments were three sources of P (triple superphosphate, rock phosphate - Arad and magnesium thermophosphate), three rates of total P_2O_5 (60, 120 and 180 kg ha⁻¹) plus an absolute control (without application of phosphate fertilizer), applied to broadcast annually, when sowing the annual winter forage, in a succession system, black oats (pasture)/ maize (grains)/ annual ryegrass (pasture)/ soybean (grains). Soil was sampled after five years (April of 2014) to evaluated soil P fractions and soil chemical attributes at depths of 0 to 5.0, 5.0 to

10, 10 to 15, 15 to 20, and 20 to 30 cm. After five years, P lability showed strongly associated with calcium and total organic carbon concentrations, in the soil profile and the medium-term. High concentrations of basic cations and sulfate in the solution increase the moderately and non-labile P fractions over time. The highest concentration of labile P fraction is found up to 15 cm from the soil. The use of phosphates in broadcast application did not influence the concentrations of labile P fraction, over five years of work. Rates of phosphate fertilizers above 90 kg ha⁻¹ of total P₂O₅ increased moderately and non-labile P fractions. The complexity of interactions in the ICLS soil-plant-animal system to maintain soil phosphorus dynamics becomes an intricate phosphorus release/adsorption process associated with soil chemical attributes.

Keywords: broadcast application; conservation agriculture practices; chemical phosphorus fractionation; multivariate analysis; phosphates sources

4.1 INTRODUÇÃO

O sistema integrado de produção agropecuária (SIPA) é uma prática conservacionista do solo [distúrbios mínimos do solo e cobertura constante da superfície (e.g., plantio direto)], que traz benefícios como (i) deposição de resíduos de animais e plantas no solo (CARVALHO et al., 2010); (ii) aumento da ciclagem de nutrientes (ASSMANN et al., 2017); e (iii) conservação/aumento da matéria orgânica do solo (MOS) (ALVES et al., 2019). Além disso, o SIPA pode contribuir para aumentar a disponibilidade de fósforo (P) no solo ao longo do tempo (ASSMANN et al., 2017), maximizando o uso eficiente de fertilizante fosfatado.

A dinâmica de P em solo sob SIPA tende a ser mais complexo quando comparado a sistemas convencionais de grãos ou pastagem. A interação solo-planta-animal influencia na ciclagem dos nutrientes, alterando a distribuição de formas de P no perfil do solo (COSTA et al., 2014). Essa complexidade do SIPA também pode interferir nas reações de interação e adsorção de P inorgânico (Pi) e orgânico (Po) com os componentes químicos do solo (COELHO et al., 2019).

A MOS pode influenciar diretamente na labilidade de P (TIESSEN; STEWART; COLE, 1984; MENEZES-BLACKBURN et al., 2018), que impulsionado pelo manejo do solo em SIPA, pode se tornar um dos principais fatores que controlam as formas deste elemento no solo. Outros atributos químicos também interferem na dinâmica das formas de P no solo. Nesse sentido, os cátions trocáveis podem influenciar nos processos de adsorção, principalmente Ca (BOLAN et al., 1993; XU et al., 2010) e, portanto, na labilidade de P. Altas concentrações Ca na solução podem resultar em formas de P pouco solúveis (TENG et al., 2020), dependendo da faixa de pH.

Além disso, o P adicionado no solo como fertilizante mineral, nas formas predominantemente solúveis de Pi, pode ser encontrado, posteriormente, nas seguintes frações: (i) adsorvido a alta energia com óxi-hidróxidos de Fe e Al e em argilominerais do tipo 1:1, através da troca de ligantes; (ii) precipitado como fosfato de Fe e Al em solos ácidos; (iii) ligado a Ca, produzindo compostos de solubilidade variada em função da origem do fertilizante fosfatado (se solúvel ou insolúvel em água + citrato neutro de amônio e/ou ácido cítrico); (iv) estabilizado físico-quimicamente nos complexos de MOS (TENG et al., 2020). Devido a essas reações, o P acumula-se frequentemente no solo, após a aplicação anual contínua e prolongada de fertilizantes fosfatados, resultando em aumento do *pool* de P (COELHO et al., 2019).

Outros fatores relacionados ao manejo de P no solo envolvem a escolha do fertilizante fosfatado. Os fosfatos mais usados são solúveis em água, solúveis em citrato e fosfatos com baixa solubilidade em água e ácido cítrico (CHIEN et al., 2011). Os fosfatos que proporcionam maior solubilidade, como o superfosfato triplo (solúvel em água + citrato neutro de amônio) e o termofosfato magnésiano (solúvel em ácido cítrico), normalmente apresentam melhor desempenho em curto prazo, quando comparados a fontes de menor solubilidade, como o fosfato natural reativo (insolúvel em água + citrato neutro de amônio e, parcialmente solúvel em ácido cítrico). Este último fosfato garante liberação gradual de P para as culturas (GALETTO et al., 2014ab; GUERA; DA FONSECA; HARKATIN, 2020).

Em solos de carga variável, a adubação fosfatada tem sido utilizada predominantemente no sulco (ARRUDA COELHO et al., 2019), abaixo e ao lado das sementes, levando-se em consideração a necessidade da cultura a ser implantada. Todavia, nos últimos anos, tem sido utilizado, com sucesso, a adubação de sistema (GALETTO et al., 2014ab; GUERA; DA FONSECA; HARKATIN, 2020). Essa prática consiste na antecipação da adubação, inclusive, de P. Adicionalmente, há tendência de retirada do fertilizante fosfatado do sulco de semeadura e aplicação do mesmo em área total, de forma antecipada, visando maximizar o uso de máquinas e implementos na etapa de implantação da lavoura (semeadura) (GALETTO et al., 2014a; GUERA; DA FONSECA; HARKATIN, 2020; HANSEL et al., 2017). Todavia, a aplicação de fosfatos na superfície em sistemas conservacionistas do solo podem levar a um aumento das concentrações de P próximo a superfície do solo e da imobilização de P decorrente a maior adsorção nos coloides do solo (HANSEL et al., 2017).

Nesse contexto, espera-se que ocorra aumento nas formas mais lábeis de P, ao longo do tempo, combinadas com o uso de fontes de fosfato de baixa solubilidade, aplicadas antecipadamente na superfície, devido à adição/manutenção de MOS e maior ciclagem de nutrientes em SIPA. Os objetivos desse estudo foram (i) analisar as mudanças na distribuição

das frações de P no perfil do solo, decorrente da antecipação da adubação de fosfatos na superfície, em SIPA a médio prazo e; (ii) avaliar a labilidade de P (frações lábil, moderadamente lábil e não lábil) e as inter-relações com os atributos químicos em um Cambissolo após cinco anos de antecipação de adubação fosfatada com fosfatos de diferentes solubilidades.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Caracterização experimental

O experimento foi realizado no município de Castro - Paraná (24°51'49"S, 49°56'6"W, 1.020 m de altitude), durante cinco anos (abril de 2009 em 2014). O clima é subtropical com verão ameno (Cfb), de acordo com a classificação de Köppen (ALVAREZ et al., 2013). A temperatura média anual é de 16,7°C e precipitação média anual de 1.565 mm, uniformemente distribuída ao longo do ano. O solo foi classificado como Cambissolo Háplico argiloso (605, 225 e 170g kg⁻¹ de argila, silte e areia, respectivamente). Os minerais predominantes na fração argila eram quartzo, caulinita e gibbsita (GALETTO et al., 2014a,b).

Antes da instalação do experimento, a área estava sendo manejada em sistema plantio direto há oito anos, sendo cultivada, no inverno, com aveia preta (*Avena strigosa* Schreb.), azevém anual (*Lolium multiflorum* L.) e trigo (*Triticum aestivum* L.), e no verão, com soja (*Glycine max* L.) e milho (*Zea mays* L.). O controle da acidez do solo foi realizado em 2008, sendo aplicado calcário dolomítico (3 Mg ha⁻¹) na superfície do solo (não incorporado) visando elevar a saturação por bases para 60%. Os atributos químicos do solo na camada de 0 a 20 cm, ao longo de 60 meses de experimentação, são apresentados na Tabela 1.

4.2.2 Delineamento experimental

O delineamento experimental empregado foi de blocos completos casualizados, em esquema fatorial incompleto. Foram estudadas três fontes de fosfato [superfosfato triplo (TSP), fosfato natural reativo – Arad (RP) e termofosfato magnesiano (MTP)], e três doses (60, 120 e 180 kg ha⁻¹) de P₂O₅ total, mais um controle absoluto (sem aplicação de fertilizante fosfatado). Os tratamentos com fontes e doses de P foram aplicados anualmente na superfície do solo, a lanço, na época da semeadura da forrageira de inverno. A composição química dos fertilizantes estudados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 1. Análise química do solo na camada de 0 a 20 cm ao longo de cinco anos de experimentação

Meses	Aplicação P ₂ O ₅ total	pH	H+Al	Al	Ca	Mg	K	CTC ¹	P	P	S ²	COT ³
									Mehlich	Resina		
		CaCl ₂	cmolc dm ³					mg dm ³		g dm ³		
Antes da instalação do experimento		4.8	9.2	0.04	3.1	2.3	0.35	15.03	4.2	18.3	12.8	18
0	Sem aplicação	4.70	9.66	0.50	3.10	2.10	1.02	15.88	2.46	.	.	29.34
	SFT	4.88	9.03	0.39	3.29	2.18	1.17	15.66	5.56	.	.	30.78
	FNR	4.87	8.49	0.44	3.05	2.67	1.01	15.21	3.79	.	.	29.77
	TFM	4.76	9.42	0.39	3.34	2.75	1.28	16.79	6.20	.	.	30.73
12	Sem aplicação	4.58	10.61	0.65	2.86	2.04	0.75	16.26	4.09	.	.	31.89
	SFT	4.77	8.87	0.40	3.33	3.71	1.09	16.99	4.82	.	.	30.82
	FNR	4.69	8.80	0.45	2.77	2.66	0.77	14.99	9.62	.	.	29.36
	TFM	4.62	11.27	0.63	3.10	2.86	1.16	18.38	4.09	.	.	33.87
24	Sem aplicação	4.58	9.87	0.44	3.26	1.64	0.80	15.57	5.30	10.01	5.30	26.79
	SFT	4.72	9.37	0.38	3.65	1.89	1.01	15.92	6.14	17.47	3.94	26.60
	FNR	4.70	8.91	0.40	3.53	1.99	0.76	15.19	10.47	19.36	2.95	24.79
	TFM	4.69	9.61	0.41	3.48	2.12	0.92	16.12	5.90	20.49	5.14	26.34
36	Sem aplicação	4.60	9.79	0.50	3.29	1.90	0.95	15.95	5.76	12.85	5.76	27.57
	SFT	4.72	9.17	0.47	3.81	2.25	1.13	16.35	10.19	19.84	6.05	28.88
	FNR	4.79	8.62	0.42	3.58	2.28	0.88	15.36	13.05	20.63	5.54	27.74
	TFM	4.77	9.24	0.45	3.93	2.83	1.22	17.22	10.09	19.08	5.86	28.43
48	Sem aplicação	4.62	10.08	0.04	3.34	2.58	0.06	16.05	6.19	13.35	6.19	30.06
	SFT	4.78	9.16	0.02	4.41	3.00	0.16	16.73	6.94	21.98	6.96	30.24
	FNR	4.79	8.82	0.02	4.70	2.72	0.16	16.39	10.15	19.47	4.07	30.37
	TFM	4.79	9.61	0.03	4.13	3.43	0.22	17.39	7.20	20.44	5.63	32.65
60	Sem aplicação	5.23	7.30	0.04	3.71	4.21	0.07	15.29	4.76	12.63	4.76	31.22
	SFT	5.43	8.14	0.03	4.19	5.16	0.09	17.58	6.59	20.33	4.89	32.11
	FNR	5.51	7.71	0.02	4.51	5.55	0.11	17.88	9.33	24.98	4.70	31.18
	TFM	5.40	7.97	0.04	4.37	6.03	0.10	18.47	6.69	17.04	4.07	32.11

¹ Capacidade de troca de cátions a pH 7,0; ² S-SO₄²⁻ disponível solução de acetato de amônio 0,5 mol L⁻¹ em ácido acético 0,25 mol L⁻¹;

³ Carbono orgânico total pelo método Walkley-Black;

Tabela 2. Composição química das fontes fosfatadas aplicadas anualmente na superfície do solo durante 60 meses de avaliação (2009 a 2014)

Fontes fosfatadas	Composição química						
	P ₂ O ₅ total	P total ¹	P solúvel em água + CNA ²	P solúvel em HCl ³	Ca ⁴	Mg ⁵	Si ⁶
----- g kg ⁻¹ -----							
Superfosfato triplo	460	201	166	-	93	-	-
Fosfato natural reativo	330	144	-	44	264	-	-
Termofosfato magnesiano	180	78	-	72	129	42	47

¹Valores calculados a partir da obtenção da concentração de P multiplicada pelo fator 2,29; ²P solúvel em água + citrato de amônio neutro; ³P solúvel em ácido cítrico 20 g L⁻¹ (1: 100); ⁴Valores de Ca corrigidos com base nos teores de CaO; ⁵Valores de Mg corrigidos com base nos teores de MgO; ⁶Valores de Si corrigidos com base nos teores de SiO₂

As culturas utilizadas para o sistema de rotação de culturas no período experimental foram aveia preta, milho, azevém e soja. O cronograma experimental utilizado no SIPA é apresentado

na Tabela 3. Durante a primavera-verão, foram cultivadas as lavouras de grãos. Cada parcela representou 273 m² (13 x 21 m) totalizando 52 parcelas. Na mesma área, a forragem foi cultivada durante o outono-inverno. Foi adotado um sistema de pastejo rotacionado, separado em cada bloco com 5.525 m² cada, totalizando 4 piquetes (4 blocos). O gado utilizado no período de pastejo corresponde a 21 novilhas do gado leiteiro holandês, com peso médio de 250 kg, equivalente a 5,2 unidades animais. Estes permaneceram em cada piquete por 4 a 7 dias dependendo da espécie forrageira, levando-se em consideração também as alturas das entradas (30 cm) e das saídas (15 cm) para o gado.

Após o início do experimento (abril de 2009), não foi realizado o controle da acidez do solo. Foram utilizados, em conformidade com o requerimento das culturas: (i) fertilizante mineral nitrogenado, na forma de ureia [CO(NH₂)₂] e potássico, na forma de cloreto de potássio (KCl); (ii) inoculantes contendo cepas selecionadas de *Bradyrhizobium japonicum* (SEMIA 5079) (aproximadamente 3,6 x 10⁶ células semente⁻¹), cobalto e molibdênio para soja; (iii) P, em conformidade com cada tratamento. Quando necessário, outras práticas agronômicas (tratamento de sementes, controle de plantas daninhas, pragas e doenças) foram realizadas para facilitar o crescimento e desenvolvimento adequados das culturas.

4.2.3 Amostragem de solo

As amostras de solo foram coletadas aos 60 meses após o início do experimento (abril de 2014), após a colheita dos grãos de milho, nas profundidades de 0 a 5, 5 a 10, 10 a 15, 15 a 20 e 20 a 30 cm. Em cada profundidade, 12 amostras simples foram coletadas para formação de uma amostra composta. Em seguida, as amostras compostas foram secadas ao ar a 40°C durante 48 h e peneiradas em peneiras de 2,0 mm para análise química.

4.2.4 Análises químicas do solo

O fracionamento do P no solo foi realizado de acordo com os procedimentos descritos por Hedley et al. (1982), com modificações de Condron et al. (1985). Para determinar as formas inorgânicas (Pi) e orgânicas (Po) de P por extração sequencial (em tubos de centrífuga de 15 mL), foram pesadas 0,5 g de solo previamente moído, conforme descrito anteriormente. Em cada etapa, foram adicionados 10 mL de extrator [relação solo: solução de 1:20 (m/v)] e os tubos agitados horizontalmente a 150 rotações por minuto (rpm) por 16 h, a temperatura de 25 ± 0,5°C.

As seqüências de extração foram: (i) resina de troca aniônica (AER) para extração de P inorgânico (P_{AER}) em água deionizada, utilizando resina em membrana com 2,0 cm² de área; (ii) NaHCO₃ 0,5 mol L⁻¹, para extração de P inorgânico (P_{BIC}) fracamente adsorvido na superfície de compostos cristalinos e de compostos orgânicos de P (P_{OBIC}) com baixa recalitrância, como ácido ribonucleico e glicerofosfato; (iii) NaOH 0,1 mol L⁻¹, para extração de P inorgânico ($P_{i0.1HID}$) fortemente adsorvido em minerais de Fe e Al, argila e de P orgânico ($P_{o0.1HID}$) associado, principalmente, aos ácidos fúlvicos e húmicos adsorvidos em minerais e superfícies de MOS; e (iv) HCl 1 mol L⁻¹, para extração de P inorgânico (P_{HCl}) associado a compostos de P ligado a Ca pouco solúveis ou superfícies de óxido com carga negativa; (v) NaOH 0,5 mol L⁻¹, para extração de P inorgânico ($P_{i0.5HID}$) associado ao óxidos de Fe e Al, minerais argilosos e de P orgânico ($P_{o0.5HID}$) associado aos ácidos fúlvicos e húmicos.

Tabela 3. Cronograma experimental: safras, época de semeadura, aplicação de fósforo, manejo da cobertura (lavouras forrageiras) ou colheita (safras de grãos) e produtividade média das culturas

Cultura	Época de semeadura	Densidade de semeadura	Aplicação de P	Manejo de cobertura e colheita	Produtividade média das culturas
Aveia preta (2009)	Abril	250 sementes m ⁻²	Na semeadura	Dessecação ¹ 21 dias após a saída dos animais	2434 kg MS ² ha ⁻¹
Milho (2009/2010)	Setembro	5 sementes m ⁻²	Sem P	Abril/2010	11908 kg grãos ha ⁻¹
Azevém (2010)	Setembro	450 sementes m ⁻²	Na semeadura	Dessecação 28 dias após a saída dos animais	10036 kg MS ha ⁻¹
Soja (2010/2011)	Novembro	16 sementes m ⁻²	Sem P	Março/2011	5067 kg grãos ha ⁻¹
Aveia preta (2011)	Abril	250 sementes m ⁻²	Na semeadura	Dessecação 21 dias após a saída dos animais	6281 kg MS ha ⁻¹
Milho (2011/2012)	Setembro	5 sementes m ⁻²	Sem P	Abril/2012	13284 kg grãos ha ⁻¹
Azevém (2012)	Abril	450 sementes m ⁻²	Na semeadura	Dessecação 20 dias após a saída dos animais	9534 kg MS ha ⁻¹
Soja (2012/2013)	Novembro	16 sementes m ⁻²	Sem P	Abril/2013	4623 kg grãos ha ⁻¹
Aveia preta (2013)	Abril	250 sementes m ⁻²	Na semeadura	Dessecação 21 dias após a saída dos animais	3589 kg MS ha ⁻¹
Milho (2013/2014)	Setembro	5 sementes m ⁻²	Sem P	Abril/2014	10082 kg grãos ha ⁻¹

¹ Dessecação usando *glyphosate* (1500 g ha⁻¹ i.a); ² Massa seca da parte aérea

Após cada extração, as suspensões do solo foram centrifugadas a 4000 rpm durante 15 min, para coleta de sobrenadante. Após cada centrifugação e remoção do sobrenadante, em cada etapa do fracionamento, as amostras de solo foram lavadas com 10 mL de solução de NaCl 1,0 mol L⁻¹, para remoção de cátions trocáveis, que poderiam afetar a subsequente solubilidade do P.

Para os extratos alcalinos (P_{BIC}, P_{0.1HID} e P_{0.5HID}), foram adicionados 1 mL de cada extrato, 0,5 mL de solução de ácido sulfúrico 1:1, 5 mL de persulfato de amônio a 7,5 mol L⁻¹, em tubo de digestão. Após a preparação, as soluções foram colocadas em autoclave a 121°C e 103 kPa, durante 2 h, para determinação do total de P (Pt) (Pi + Po). O P orgânico (P_{OBIC}, P_{0.1HID} e P_{0.5HID}), em cada extrato alcalino, foi determinado pela diferença entre Pt e Pi.

Após todas as extrações, as amostras de solo remanescentes foram secadas a 40°C, durante 72 h. Retirou-se uma subamostra de 0,1 g para determinação do P ocluso (P_{RESIDUAL}), por meio de digestão com H₂SO₄ + H₂O₂ + MgCl₂ conforme Brookes e Powlson (1982). Essa fração continha as formas de P oclusas. O P inorgânico, em cada extrato ácido (P_{AER}, P_{HCl}, P_{RESIDUAL} e digestão de P_{tBIC}, P_{t0.1HID} e P_{t0.5HID}), foi determinado conforme Murphy e Riley (1962). As concentrações de Pi (P_{iBIC}, P_{i0.1HID} e P_{i0.5HID}), nos extratos alcalinos, foram determinadas conforme Dick e Tabatabai (1977).

Os conjuntos de extratos contendo P foram quantificados com base na labilidade prevista pelos extratores. O P lábil do solo (LP) consistiu no P_{AER} e P_{BIC} (Pi e Po). O P moderadamente lábil (MLP) consistiu de P_{0.1HID} (Pi e Po) e P_{HCl}. O P não lábil (NLP) consistiu de P_{0.5HID} (Pi e Po) e o P_{RESIDUAL}. Essa abordagem foi embasada nos estudos prévios de Cross e Schlesinger (1995).

Foram adotados os métodos propostos por Silva (2009) para determinação das concentrações de pH (CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹); Al, Ca e Mg trocáveis (KCl 1,0 mol L⁻¹), K disponível (Mehlich-1) e S-SO₄²⁻ disponível (acetato de amônio 0,5 mol L⁻¹ + ácido acético 0,25 mol L⁻¹) – método turbidimetria do sulfato de bário e; carbono orgânico total (COT) – método Walkley e Black.

4.2.3 Análises estatísticas

Todas as análises estatísticas foram realizadas usando o software RStudio (R Core Team, 2017). Os dados foram submetidos ao ajuste de modelos lineares generalizados de efeitos mistos (GMM) pelo pacote *lme4* (BATES et al., 2014) para fontes (TSP, RP e MTP) e doses (0, 60, 120 e 180 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total) de P e, profundidades avaliadas do solo (0 a 5, 5 a 10,

10 a 15, 15 a 20 e 20 a 30 cm). A análise por componentes principais também foi realizada usando o pacote *MVar.pt* (OSSANI; CIRILLO, 2020) para visualizar a inter-relação entre as frações de P (LP, MLP e NLP) e os atributos químicos (COT, Ca, Mg, K e S) do solo, decorrente da aplicação de fosfatos na superfície. Foi feita análise de correlação de Spearman (relação não-linear das variáveis) ($P < 0,01$ e $P < 0,05$) pelo pacote computacional *ppcor* (KIM, 2015), visando avaliar a magnitude da associação entre as frações de P e os atributos químicos do solo.

O modelo de árvore de decisão foi utilizado como método hierárquico para verificar a distribuição das frações de P ao longo do perfil em relação aos atributos químicos analisados sob antecipação de fontes e doses de P, considerando as profundidades estudadas. A identificação dos dados que tiveram maior efeito sobre a associação com a variável analisada (LP, MLP e NLP) foi realizado usando o pacote *rpart* (THERNEAU et al., 2015), ajustados pelo o método da Análise de Variância.

4.3 RESULTADOS

4.3.1 Fração lábil de fósforo (P_{AER} , P_{iBIC} e P_{oBIC})

A relação entre LP e os atributos químicos do solo são mostrados na Figura 1. Os primeiros dois eixos explicaram 91,7% da variância dos dados. O pH e as concentrações de COT, Ca e K estavam intimamente e diretamente relacionados a fração lábil de P no solo (Figura 1). Por outro lado, as concentrações de Al, Mg e S estavam inversamente associadas ao aumento de LP na solução. Nesse contexto, as concentrações de Ca e COT no solo tiveram maior associação positiva sobre o LP e, as concentrações de Al influenciaram de forma negativa esta fração (Figura 2).

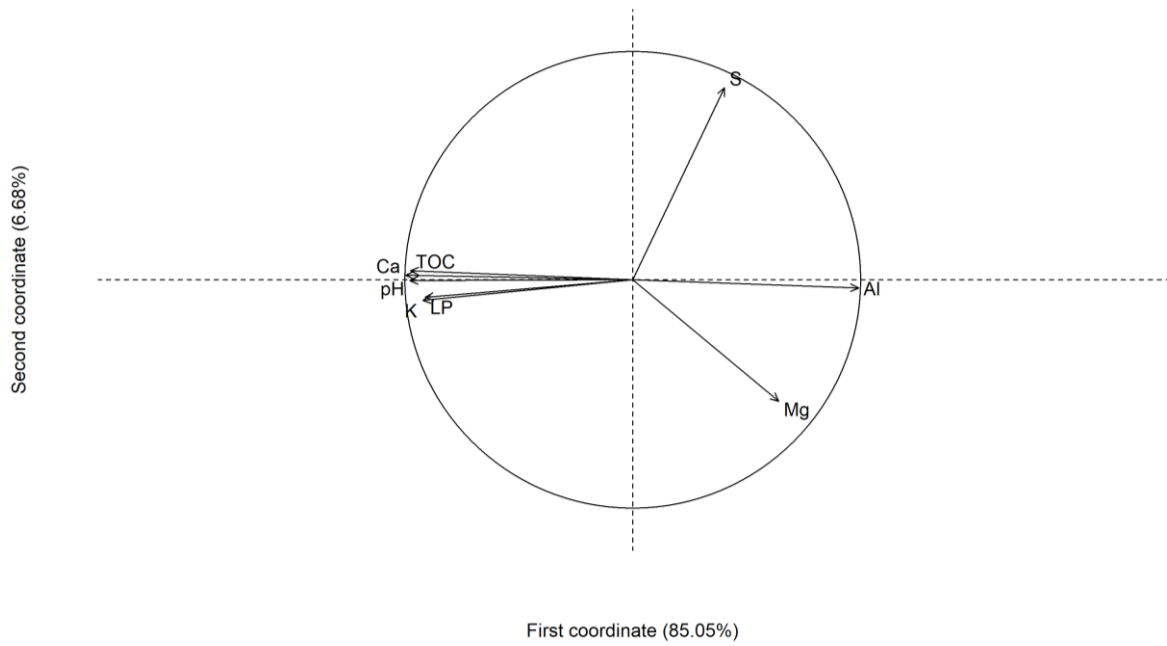


Figura 1. Análise de componentes principais do fósforo lábil (LP) e os atributos químicos [carbono orgânico total (TOC), enxofre (S) disponível, acidez ativa (pH), alumínio (Al), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K) trocáveis] em um Cambissolo Háplico argiloso, em sistema integrado de produção agropecuária sob aplicação anual de fosfatos, na superfície.

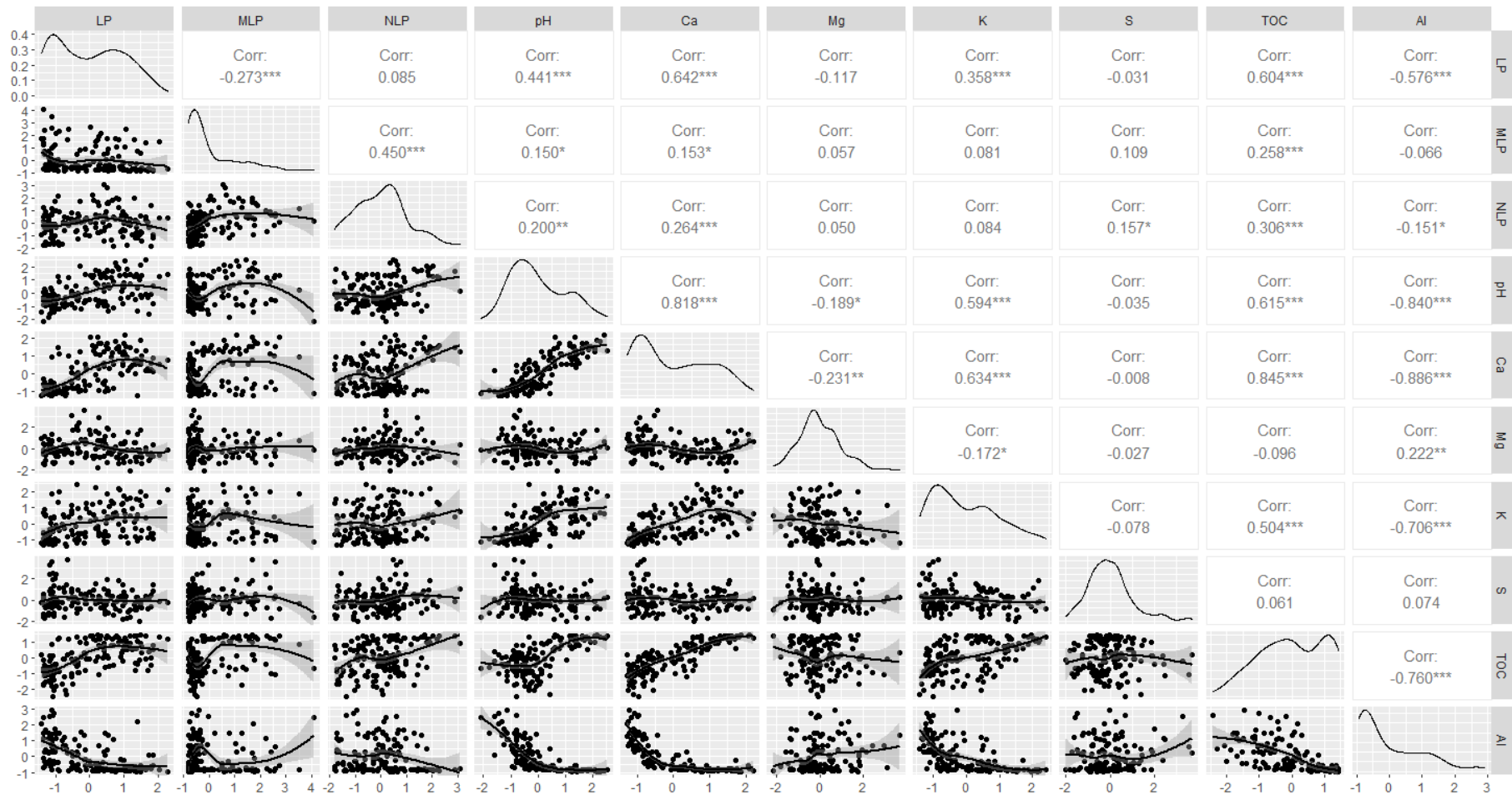


Figura 2. Correlação entre as frações de fósforo [fósforo lábil (LP), moderadamente lábil (MLP) e não-lábil (NLP)] e os atributos químicos do solo [carbono orgânico total (TOC), sulfato (S), acidez ativa (pH), alumínio trocável (Al) e cátions básicos (Ca, Mg e K)] em um sistema integrado de produção agropecuária sob aplicação anual de fosfatos, na superfície.

A maior disponibilidade do LP encontra-se em profundidade menores que 15 cm, independente das fontes e/ou doses de P aplicadas anualmente na superfície do solo (Figura 3). Na profundidade de até 5 cm (25% da ocorrência dos dados), em uma faixa de pH entre 4,8 a 6,0, a maior concentração de COT (sendo este fator o mais relevante) levou ao aumento da concentração das frações lábeis de P. Na profundidade entre 5 a 10 cm (23% da ocorrência dos dados), as concentrações de Ca maiores ou iguais a $4,1 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ são determinantes para as maiores concentrações de LP na solução do solo, associado ao COT (Figura 3).

Em profundidades maiores que 10 cm, a concentração do Al se mostra como importante fator no comportamento do LP no solo, associado a presença de COT em concentrações em torno de 30 g dm^{-3} . O LP, independente da influência dos atributos químicos do solo, tem sua disponibilidade reduzida em profundidades maiores que 15 cm (Figura 3).

4.3.2 Fração moderadamente lábil de fósforo ($P_{i0.1HID}$, $P_{o0.1HID}$ e P_{HCl})

O primeiro componente explicou 81,7% da variância dos dados. De maneira semelhante ao observado para LP, o pH, e as concentrações de COT, Ca e K mostraram relação diretamente proporcional com o MLP no solo (Figura 4). Esses atributos químicos, com exceção ao K, mostraram ser associados ao aumento da fração moderadamente lábil no solo (Figura 2). Por outro lado, as concentrações de Al, Mg e S foram inversamente relacionadas com esta fração (Figura 4). Em profundidade menor que 5 cm, a aplicação anual de mais de 90 kg ha^{-1} de P_2O_5 total aumentou o MLP, independente da fonte de P-fertilizante estudada (Figura 5).

A fração de P moderadamente lábil, em profundidade menor que 5 cm, aumentou quando a dose de P foi $< 90 \text{ kg ha}^{-1}$ de P_2O_5 total e as concentrações de Mg foram maiores ou iguais a $4,4 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ (Figura 5). Na profundidade entre 15 a 20 cm, a aplicação de doses maiores que 90 kg ha^{-1} de P_2O_5 total aumentaram as concentrações de MLP. Menores concentrações de MLP foram observadas nas profundidades entre 5 a 15 cm, e maiores que 20 cm (59% da ocorrência dos dados), independente dos atributos químicos do solo e a fonte fosfatada estudada (Figura 5).

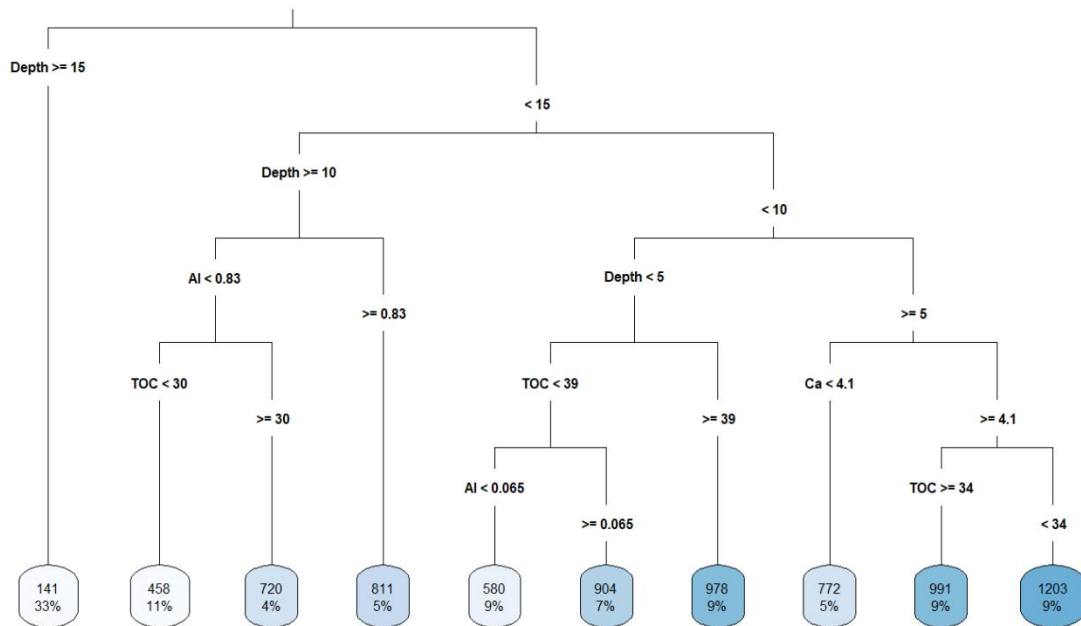


Figura 3. Árvore de decisão para interpretação da variabilidade de atributos químicos do solo [carbono orgânico total (TOC, g dm^{-3}), enxofre (S, mg dm^{-3}) disponível, acidez ativa (pH), alumínio (Al, $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$), cálcio (Ca, $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$), magnésio (Mg, $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) e potássio (K, $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) trocáveis], de acordo com a concentração da fração lábil, nas profundidades (Depth) amostradas (0 a 5, 5 a 10, 10 a 15, 15 a 20 e 20 a 30 cm), em sistema integrado de produção agropecuária submetido à aplicação de fontes e doses de P, na superfície.

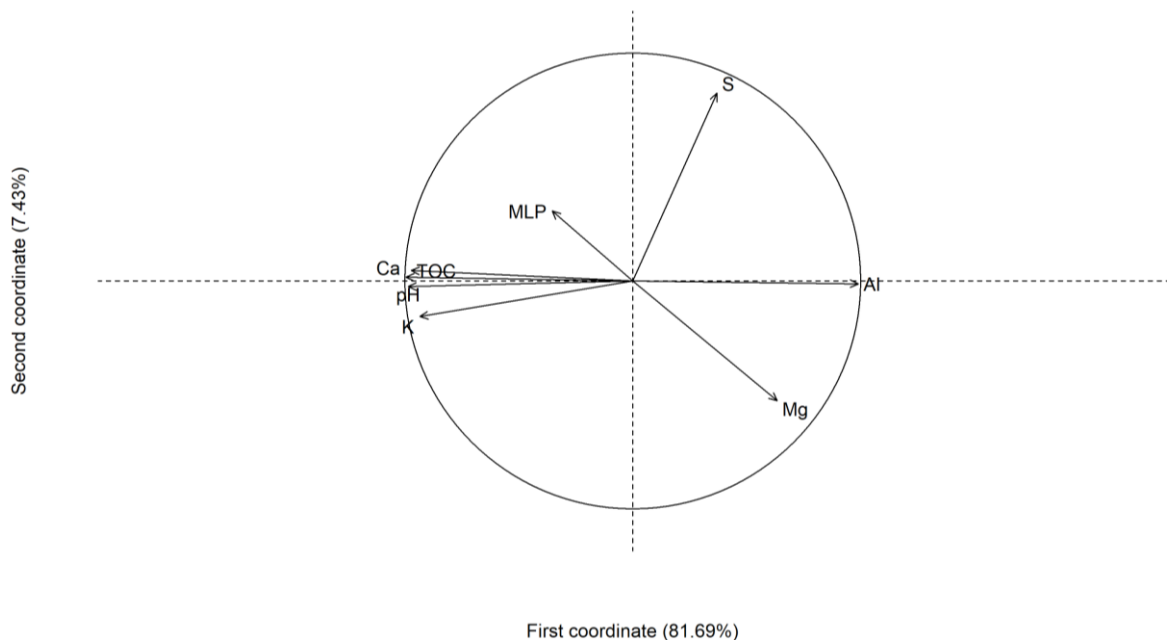


Figura 4. Análise de componentes principais do fósforo moderadamente lábil (MLP) e os atributos químicos [carbono orgânico total (TOC), enxofre (S) disponível, acidez ativa (pH), alumínio (Al), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K) trocáveis] em um Cambissolo Háplico argiloso, em sistema integrado de produção agropecuária sob aplicação anual de fosfatos, na superfície.

Após cada extração, as suspensões do solo foram centrifugadas a 4000 rpm durante 15 min, para coleta de sobrenadante. Após cada centrifugação e remoção do sobrenadante, em cada etapa do fracionamento, as amostras de solo foram lavadas com 10 mL de solução de NaCl 1,0 mol L⁻¹, para remoção de cátions trocáveis, que poderiam afetar a subsequente solubilidade do P.

4.3.3 Fração não lábil de fósforo ($P_{i0.5HID}$, $P_{O0.5HID}$ e $P_{RESIDUAL}$)

A variância dos dados foi explicada em 81,7% pelo primeiro componente. As concentrações de COT, Ca e K, e o pH mostraram relação diretamente proporcional com o NLP (Figura 6). Por outro lado, as concentrações de Al, Mg e S apresentaram relação inversa com o NLP (Figura 6). As concentrações de COT, Ca e pH mostraram ser mais associadas ao aumento da fração NLP (Figura 2). A fração NLP não foi influenciada pelas fontes e doses de P aplicadas no solo. No entanto, as concentrações de Ca foram determinantes para o comportamento do NLP no solo (Figura 7). Quando as concentrações de Ca foram maiores ou iguais a 6,8 cmol_c dm⁻³, o aumento de NLP foi maior na presença de S (> 3,4 mg dm⁻³) e K (>= 0,5 cmol_c dm⁻³) (Figura 7).

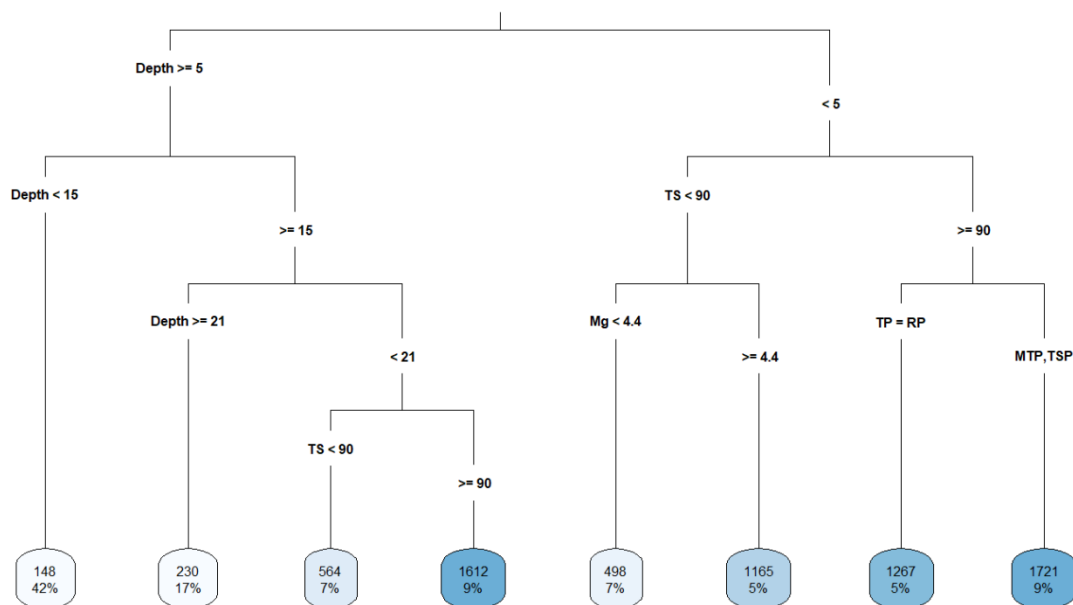


Figura 5. Árvore de decisão para interpretação da variabilidade de atributos químicos do solo [carbono orgânico total (TOC, g dm⁻³), enxofre (S, mg dm⁻³) disponível, acidez ativa (pH), alumínio (Al, cmol_c dm⁻³), cálcio (Ca, cmol_c dm⁻³), magnésio (Mg, cmol_c dm⁻³) e potássio (K, cmol_c dm⁻³) trocáveis], de acordo com a concentração da fração moderadamente lábil, nas profundidades (Depth) amostradas (0 a 5, 5 a 10, 10 a 15, 15 a 20 e 20 a 30 cm) em um sistema integrado de produção agropecuária sob aplicação anual de fontes (TP) [superfosfato triplo (TSP), fosfato natural reativo-Arad (RP) e termofosfato magnésiano (MTP)] e doses (TS) (0, 60, 120 e 180 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total) na superfície do solo.

Quando as concentrações de Ca foram menores que $6,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, em profundidade entre 10 a 20 cm, o COT tem um papel fundamental na distribuição de NLP no solo (36% da ocorrência dos dados). Além disso, a complexa dinâmica dos atributos químicos do solo, relacionada as concentrações de Mg, COT e Al determinaram o comportamento do NLP, em profundidade $< 10 \text{ cm}$ (Figura 7). Já em profundidade acima de 20 cm, a presença de Mg, em concentrações maiores que $4,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, levaram ao aumento de NLP no solo.

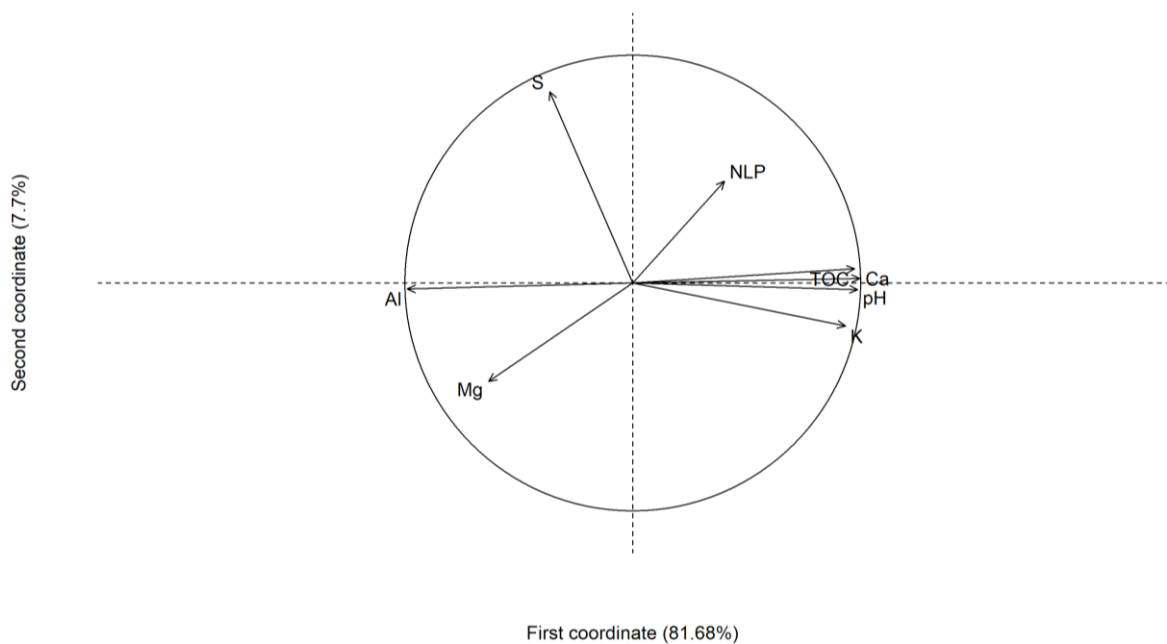


Figura 6. Análise de componentes principais do fósforo não lábil (NLP) e os atributos químicos [carbono orgânico total (TOC), enxofre (S) disponível, acidez ativa (pH), alumínio (Al), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K) trocáveis] em um Cambissolo Háplico argiloso, em sistema integrado de produção agropecuária sob aplicação anual de fosfatos, na superfície.

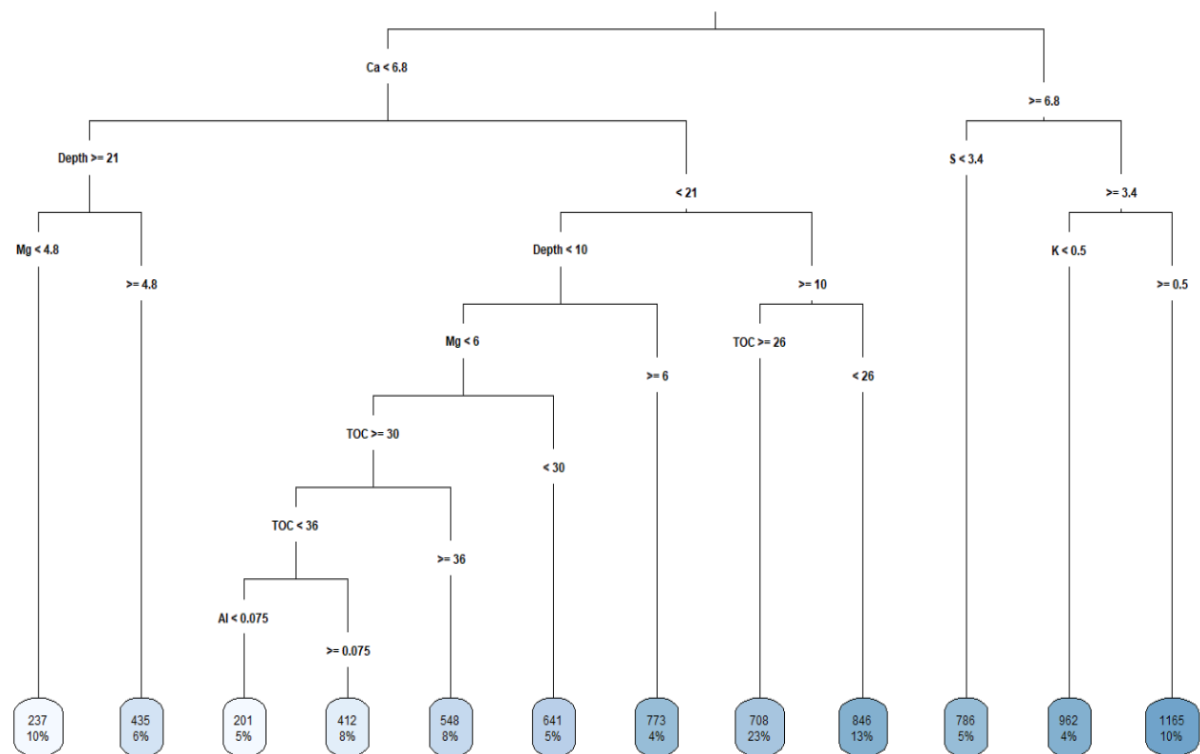


Figura 7. Árvore de decisão para interpretação da variabilidade de atributos químicos do solo [carbono orgânico total (TOC, g dm^{-3}), enxofre (S, mg dm^{-3}) disponível, acidez ativa (pH), alumínio (Al, $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), cálcio (Ca, $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), magnésio (Mg, $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e potássio (K, $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) trocáveis], de acordo com a concentração da fração não lábil, nas profundidades (Depth) amostradas (0 a 5, 5 a 10, 10 a 15, 15 a 20 e 20 a 30 cm) em um sistema integrado de produção agropecuária sob aplicação anual de fosfatos na superfície do solo.

4.4 DISCUSSÃO

4.4.1 Fatores que determinam as frações de fósforo

As maiores concentrações de LP no solo se apresentaram associadas a altas concentrações de COT e Ca [2,1 a $6,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, de acordo com SBCS/NEPAR (2017)] (Figura 1 e 3), na profundidade de até 10 cm. A labilidade de P está associada a diversos fatores biogeoquímicos, incluindo MOS, a qual se destaca como um dos principais fatores que contribui para o aumento de formas lábeis de P no solo (COSTA et al., 2014; MENEZES-BLACKBURN et al., 2018).

Grupos funcionais orgânicos (GFO) (e.g. carboxil, fenol), com carga negativa, podem interagir com minerais carregados positivamente, como óxidos de Fe e Al. Os GFO alteraram a adsorção de P (LIU; COLOMBO, 1999), provendo a adsorção através de ânions por meio de pontes catiônicas e/ou aumentando a competição por sítios de adsorção (HINSIGER et al., 2011; GÉRARD, 2017). Há uma tendência dos GFO em adsorver P na forma de pontes catiônicas com Fe, Al e também, com Ca (TELES et al., 2017; SANTOS et al., 2017;

SOLTANGHEISI et al., 2020). O aumento de Ca trocável na solução, favorece a ocorrência de complexo entre Ca e GFO ligado ao fosfato na superfície dos coloides (TELES et al., 2017; SANTOS et al., 2017; SOLTANGHEISI et al., 2020). Esse complexo Ca-GFO-P, pode evitar a ligação de P com os óxidos de Fe e Al, reduzindo a possível adsorção por meio do envelhecimento das ligações entre P-Fe e P-Al.

Entre 5 a 10 cm, as concentrações de Ca maiores que $4,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ foram determinantes para o aumento de LP, associado a MOS (Figura 3). O aumento de Ca na solução, em pH entre 5,0 e 6,0 (condição experimental), favorece a formação de fosfatos monocálcicos $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ - formas menos estáveis - (OLSEN; KHASAWNEH, 1980), contribuindo para o aumento de formas mais lábeis de P ligados a Ca.

Além disso, em SIPA, para cátions básicos como Ca, a extração de bovinos é muito baixa. Em pastagem de inverno na região subtropical brasileira (CARVALHO et al. 2010; KUNRATH et al., 2014), apenas 0,19 kg de Ca foram anualmente exportados, de acordo com os valores de produção animal de Price & Schweigert (1994). Ao ingerir biomassa vegetal e retornar 70-95% dos nutrientes da planta ao solo como urina e esterco, os animais atuam como catalisadores que modificam e aceleram o fluxo de nutrientes (HAYNES; WILLIAMS, 1993). O pastejo propicia um crescimento contínuo da planta, resultando na maior produção de matéria seca total na pastagem (MORAES et al., 2014) e, atua na recuperação de nutrientes, como o Ca, nas camadas mais profundas trazendo estes para a superfície do solo (MARTINS et al., 2016).

No entanto, as concentrações de LP, na profundidade entre 10 a 15 cm, apresentaram redução associada a um nível médio de concentração de Al $[0,8 \text{ a } 1,5 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, conforme SBCS/NEPAR (2017)] (Figura 3). A reação de fosfato com Al no solo pode resultar na formação de compostos de baixa solubilidade na solução ou ocorrer adsorção na superfície dos coloides, na forma de P-Al. Neste caso, o fato mais relevante é a natureza da ligação, do tipo covalente ou de troca de ligantes (FINK et al., 2016; GÉRARD, 2017). Assim, o fosfato adsorvido especificamente diminui a reversibilidade do processo de ligação e, portanto, sua labilidade.

Foram observados aumentos das frações MLP e NLP devido à distribuição de concentrações muito altas de Mg $[>2,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de acordo com SBCS/NEPAR (2017)] no perfil do solo (Figuras 5 e 7). Para MLP, esse aumento esteve associado a aplicações de doses anuais menores que 90 kg ha^{-1} de P_2O_5 total. Ainda, concentrações de Ca acima de $7,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ levaram ao aumento de NLP associado, também, a concentrações muito altas de K e S-SO_4^{2-} $[>0,45 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e $>6,0 \text{ mg dm}^{-3}$, respectivamente, de acordo com SBCS/NEPAR (2017)] (Figura 7).

Nos solos com carga variável, há um aumento na adsorção de ânions quando cátions, especialmente divalentes, estão presentes na solução (BOLAN et al., 1993). A força-iônica da solução afeta o potencial eletrostático do plano de adsorção. O aumento de cátions numa superfície negativamente carregada torna o potencial eletrostático do plano de adsorção menos negativo, aumentando a adsorção de P (XU et al., 2010). As altas concentrações de Ca, Mg e K na solução podem ter induzido maior adsorção de fosfatos, aumentando as frações de MLP e NLP. Além disso, o aumento significativo das proporções de P e cátions (e.g. K e Al) na solução resultam na ligação de fosfatos na superfície dos cristais de gibbsita, acompanhada pela formação de taranaquita $[K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 18(H_2O)]$. A formação de taranaquita tem impacto sob a redução de ânions livres de fosfato em uma alta concentração na solução (KUDEYAROVA et al., 2016)

Ainda, na presença de altas concentrações de $S-SO_4^{2-}$ houve maior concentração de NLP. Os ânions fosfato e sulfato competem pelo mesmo sítio de adsorção nos coloides (GEELHOED et al., 1997). Na medida que ocorre aumento da concentração de sulfato, há desfavorecimento na adsorção de fosfato, tornando este último mais disponível. Todavia, na mesma concentração, o fosfato é muito mais reativo que o sulfato, sendo predominantemente o fosfato adsorvido nos coloides inorgânicos do solo (GEELHOED et al., 1997). Maior concentração de $S-SO_4^{2-}$ pode indicar que esse ânion foi deslocado da superfície do coloide e, o fosfato se ligou mais fortemente a esse sítio adsorativo, de maneira não reversível, mostrando um aumento de NLP nessas condições.

4.4.2 Mudanças na dinâmica das frações de fósforo sob aplicação de fontes e doses de fosfatos aplicados na superfície do solo

A disponibilidade de frações mais lábeis de P (LP) sob aplicação anual de fosfatos, em SIPA a médio prazo, foi independente da fonte fosfatada (Figuras 1 e 3). Embora a aplicação de fosfatos tenha sido realizada anualmente, de maneira antecipada e na superfície, a distribuição de P lábil não se limitou apenas na superfície do solo, mas foi redistribuído até 15 cm de profundidade (Figura 3). No SIPA, as concentrações de COT e nutrientes aumentam, ao longo do tempo (LEMAIRE et al., 2014; MORAES et al., 2014). A maior renovação do sistema radicular, em condições de pastejo (CARVALHO et al., 2010; MARTINS et al., 2016), promove a formação de bioporos, levando à migração de nutrientes, em especial o P, para camadas mais profundas do solo (COSTA et al., 2014).

A dinâmica do sistema solo-planta-animal, em SIPA, pode promover maior atividade fisiológica das raízes e acúmulo de resíduos na superfície do solo, os quais permitem um aumento na liberação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) (CARVALHO et al. 2010; SOUSSANA; LEMAIRE, 2014; ASSMANN et al., 2017). Os AOBPM podem estimular a liberação de P, a partir de fosfatos insolúveis em água (DOTANIYA; MEENA, 2015). Dessa forma, a dissolução desses fosfatos aplicados (e.g. fosfato natural reativo e termofosfatos) em solo manejado sob SIPA é favorecida, liberando P gradualmente para absorção pela planta e apresentando maior efeito residual no solo, quando aplicados anualmente de forma antecipada (GALETTO et al. 2014ab; GUERA; DA FONSECA; HARKATIN, 2020). Ao que indica, o uso de fosfatos de baixa solubilidade em SIPA, a médio prazo, aplicados na superfície do solo, pode ser uma alternativa eficiente para o manejo da fertilidade de P.

É importante observar que os efeitos das aplicações de fosfato podem ser adicionados aos benefícios do SIPA. Fatores como alto teor de MOS (ALVES et al., 2019), alta ciclagem de nutrientes (ASSMANN et al., 2017) e manejo correto das pastagens (CARVALHO et al., 2010) favoreceram o aumento do *pool* lábil de P ao longo do tempo. Entretanto, as contribuições do SIPA por si só podem não ser suficientes para manter níveis adequados de P para o desenvolvimento das culturas. A combinação das práticas no SIPA e manejo da adubação com P podem garantir uma maior concentração de formas lábeis de P a médio prazo.

A aplicação anual de doses acima de 90 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total na superfície do solo aumentaram as frações de P moderadamente lábil (MLP) independente do fosfatos aplicado na superfície do solo (Figura 5). Além disso, para a mesma dose de P₂O₅ total, o MLP apresentou aumento em profundidade (15 a 20 cm). Aparentemente, entre os mecanismos mais prováveis de formação de MLP, a partir de uma fonte fosfatada aplicada no solo, está a ocorrência de duas ligações coordenadas com a superfície adsorvente (TIESSSEN; STEWART; COLE, 1984). Essas duas ligações coordenadas, ao contrário de uma única, não permitiriam a dessorção do P (PARFITT, 1978) deixando, portanto, de ser útil ao crescimento imediato das plantas. Dessa forma, a aplicação de doses anuais de P₂O₅ total acima de 90 kg ha⁻¹ podem ter maximizado a ocorrência de ligações de maior energia entre o P e os coloides, resultando em aumento do MLP.

A dinâmica de P em sistema conservacionista sob fertilização fosfatada a longo prazo, pode aumentar as concentrações deste nutriente em profundidade, principalmente como Pi (RODRIGUES et al., 2016), devido a decomposição das raízes e da ciclagem de P (COSTA et al., 2010). Esse aumento de Pi, decorrente do sistema de manejo do solo, é mais suscetível a reações de adsorção, especialmente em solos com carga variável (CROSS; SCHLESINGER,

1995), transformando o *pool* de MLP – importante fonte de P para a nutrição das plantas em sistemas conservacionistas do solo (COSTA et al., 2010; COSTA et al., 2014; RODRIGUES et al., 2016; ARRUDA COELHO et al., 2019). Práticas como adição e acúmulo de MOS, sugerem demanda de energia suficiente para que o MLP se torne reversível, pelo menos parcialmente (MENEZES-BLACKBURN et al., 2018).

Há uma tendência para que o *pool* de MLP em SIPA apresentem maiores concentrações em comparação ao LP (COSTA et al., 2014). Mudanças na labilidade do P, com a migração de P para formas menos lábeis já foram relatadas por Tiessen; Stewart e Cole (1984), devido às variações no estoque de MOS. Aumentos no MLP não são apenas desejados para manter a produção animal e/ou agrícola, mas também para reduzir os insumos de P e manter uma reserva deste nutriente no solo (COSTA et al., 2014; ARRUDA COELHO et al., 2019), aumentando a sustentabilidade do sistema de produção. Dessa forma, o entendimento dos *pools* e processos da dinâmica de P no solo, em longo prazo, pode formar uma base sólida para o manejo mais eficiente deste nutriente no solo.

4.5 CONCLUSÕES

Em médio prazo, as concentrações das diferentes frações de fósforo no solo são fortemente associadas aos atributos químicos, principalmente cálcio trocável e carbono orgânico total, em um sistema integrado de produção agropecuária, sob antecipação de adubação fosfatada aplicada na superfície. As altas concentrações de cátions (cálcio, magnésio e potássio) e sulfato podem alterar os processos de adsorção de fósforo nos coloides do solo, promovendo aumento nas frações moderadamente lábil e não lábil deste nutriente.

A maior concentração de formas lábeis de fósforo se encontra até 15 cm de profundidade, independente da fonte fosfatada utilizada [superfosfato triplo, termofosfato magnesiano ou fosfato natural reativo (Arad)]. A aplicação anual de doses de fertilizante fosfatado acima de 90 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total, na superfície do solo, aumentou as formas menos lábeis de fósforo, ao longo do tempo.

A complexidade das interações no sistema solo-planta-animal em SIPA para manter a dinâmica do fósforo no solo torna-se um intrincado processo de liberação / adsorção do fósforo associado aos atributos químicos do solo.

5 RELAÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO E PROPRIEDADES QUÍMICAS DO SOLO SOB A APLICAÇÃO DE FOSFATOS DE DIFERENTES SOLUBILIDADES

RESUMO

A adsorção de fósforo (P) no solo é um processo lento e complexo que determina a disponibilidade deste nutriente. Além disso, fatores físicos e químicos podem interferir nesse processo podendo aumentar ou diminuir a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) dependendo dos atributos e manejo do solo. O objetivo do trabalho foi avaliar a variação da CMAP e atributos químicos em um Cambissolo Háplico argiloso decorrente da aplicação anual de diferentes fosfatos sob sistema conservacionista do solo a médio prazo. O experimento foi conduzido em um delineamento de blocos ao acaso, com quatro repetições. Os tratamentos consistiram em um controle (0 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total) e a aplicação de três fontes de P [superfosfato triplo (TSP), fosfato natural reativo - Arad (RP) e termofosfato magnésiano (MTP)] na dose de 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total aplicados anualmente na superfície do solo, por ocasião da semeadura da forrageira anual de inverno, em um sistema conservacionista do solo. Aos 60 meses após o início do estudo, foram coletadas amostras de solo das profundidades de 0 a 5 e 5 a 10 cm. Foram avaliadas a CMAP, energia de ligação, Fe₂O₃ e Al₂O₃ livre (Fe_d e Al_d) e de baixa cristalinidade (Fe_o e Al_o), bem como as concentrações de carbono orgânico total (COT), Ca trocável, enxofre (S) e fósforo (P) disponível. O uso de fosfatos aplicados anualmente na superfície do solo não resultou em alterações na CMAP e concentrações de Fe_d e Al_d, Fe_o e Al_o. As concentrações de COT e S disponível interferiram na CMAP após cinco anos de estudo. As concentrações de Ca trocável e P disponível estavam fortemente associados no solo, apresentando relação inversa à energia de ligação. Os atributos químicos na solução do solo alteram a CMAP em um Cambissolo sob sistema conservacionista do solo. A relação entre P, Ca e S na solução do solo mostraram-se como um processo importante a ser investigado determinando a capacidade com que o P pode ser imobilizado no solo.

Palavra-chave: análise multivariada, fosfatos solúveis e insolúveis em água, isoterma de Langmuir, sistema integrado de produção agropecuária

ABSTRACT

Phosphorus (P) adsorption is a slow and complex process that determines the availability of this nutrient in the soil. In addition, physical and chemical factors can interfere in this process, increasing or decreasing the maximum P adsorption capacity (MPAC) depending on soil attributes and management. The objective of this work was to evaluate the variation of CMAP and chemical attributes in a clayey Haplic Cambisol resulting from the annual application of different phosphates under a medium-term soil conservation system. The experiment was carried out in a randomized block design, in a factorial scheme, with four replications. The treatments consisted of a control (0 kg ha⁻¹ of total P₂O₅) and the application of three P sources [triple superphosphate (TSP), rock phosphate - Arad (RP) and magnesium thermophosphate (MTP)] at a dose of 120 kg ha⁻¹ of total P₂O₅ applied annually to the broadcast surface, during the sowing of the annual winter forage, in a soil conservation system. At 60 months after the beginning of the work, soil samples were collected from depths of 0 to 5 and 5 to 10 cm. MPAC, binding energy, Fe₂O₃ and Al₂O₃ total (Fe_d and Al_d), and poorly crystalline (Fe_o and Al_o) were evaluated, as well as the attributes total organic carbon (TOC), exchangeable Ca, available sulfur (S), and phosphorus (P). The use of phosphates applied annually on the surface broadcast did not result in changes in the MPAC and concentrations of Fe_d and Al_d, Fe_o, and Al_o. The

concentrations of TOC and available S interfered with MPAC after five years of work. The concentrations of exchangeable Ca and available P were strongly associated in the soil, showing an inverse relationship to the binding energy. The soil chemical attributes alter the MPAC in a Cambisol under an agriculture conservation system. The relationship between P, Ca and S in the soil solution proved to be an important process to be investigated by determining the capacity with which P can be made unavailable in the soil.

Keywords: multivariate analyses, water-soluble and insoluble phosphates, Langmuir isotherm, integrated crop-livestock system

5.1 INTRODUÇÃO

Solos em ambientes tropicais e subtropicais são conhecidos pelo seu alto desenvolvimento pedogenético e por seu reduzido número de espécies minerais (caulinita, gibbsita, hematita, goethita e maghemita) (VILAR et al., 2010), o qual confere a esses solos alta capacidade de adsorção. Trabalhos mostram que a adsorção de P – termo genérico para todo processo que resulta na retenção do elemento – acontece de forma mais intensa nesses solos (NOVAIS; SMYTH, 1999; RANNO et al., 2007; VILAR et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2014; FINK et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2020).

Uma das características usadas para avaliar o grau de interação do P com os sólidos do solo é a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), a qual pode ser calculada, entre outras, pela isoterma de Langmuir. A utilização da isoterma de Langmuir apresenta vantagens sobre outras isotermas pois, além de descrever a adsorção de P pelo solo, também permite estimar a CMAP e a constante relacionada a energia de ligação (NOVAIS; SMYTH, 1999; OLIVEIRA et al., 2014).

No processo de adsorção, a velocidade de adsorção e a quantidade total do elemento adsorvido são dependentes das características químicas e mineralógicas do material sorvente e das características químicas do adsorbato (ALOVISI et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2014). Em trabalhos de Vilar et al. (2010) e Alovisi et al. (2020), a CMAP foi altamente correlacionada com o alto teor de argila no solo, carbono e óxidos cristalinos de Fe e Al. Além disso, as concentrações de íons na solução do solo como o enxofre disponível e cátions trocáveis como o Ca, podem alterar a CMAP do solo através de mecanismos diferentes de ligação química destes íons com o P (BOLAN; SYERS; SUMNER, 1993; GEELHOED; HIEMSTRA; RIEMSDIJK, 1997). No entanto, a adsorção de P é um processo complexo e, a relação entre a CMAP e os atributos químicos do solo ainda necessita de mais estudos.

Em geral, altas taxas de fertilizantes e/ou resíduos orgânicos contendo P são geralmente aplicadas ao solo com o objetivo de aumentar a produção agrícola. Entretanto, essa prática, acaba por saturar os locais de ligação de P nas partículas do solo e resulta em uma redução da capacidade do solo em reter o P (CAMPOS; ANTONANGELO; ALLEONI, 2016). Nesse caso, a aplicação anual de fosfatos levará a uma maior disponibilidade de P no solo, devido a redução de sítios de adsorção desse nutriente.

No entanto, o tipo de fonte fosfatada pode influenciar na CMAP devido a composição química de cada uma dessas fontes. Os fosfatos naturais reativos são concentrados apatíticos aplicados diretamente no solo, contendo P e uma grande quantidade de Ca em sua composição. Essas fontes, por apresentarem baixa solubilidade em água e solubilidade parcial em ácido cítrico, garantem uma liberação gradual de P no solo quando aplicados na superfície do solo (GALETTO et al., 2014b; GUERA; DA FONSECA; HARKATIN, 2020), resultando em uma redução na adsorção de fosfato, comparado ao uso de fosfatos com rápida dissolução (e.g. superfosfatos).

O termofosfato magnésiano, insolúvel em água porém solúvel em ácido cítrico, também pode ser interessante na maximização do uso de P. Essas fontes apresentam em sua composição química quantidades significativas de silicato de magnésio ($MgSiO_3$) que podem atuar na redução da adsorção de P e atenuação do pH no solo. (CARVALHO et al., 2000; OBIHARA; RUSSEL, 1972). Carvalho et al. (2000) analisando Latossolos fertilizados com termofosfato magnésiano (~ 11% Si na forma de $MgSiO_3$), observaram que o ganho de P pelas plantas foi devido à soma de dois efeitos: o poder alcalinizante do Si e a competição Si x P pelos mesmos sítios de adsorção no solo. No entanto, do ponto de vista químico da adsorção de P, o desempenho dessas fontes podem apresentar resultados distintos, principalmente quando aplicados na superfície em um Cambissolo.

Além disso, o sistema de manejo do solo também pode interferir na dinâmica do P. Em sistemas conservacionistas do solo, o aumento/manutenção da matéria orgânica do solo (MOS), adição/manutenção de resíduos vegetais e/ou animais sob o solo e a rotação de diferentes espécies no sistema de produção são fatores que podem auxiliar na redução da adsorção de P e contribuir o para a maximização do uso de P (CARVALHO et al., 2010; GUERA; FONSECA; RIBEIRO, 2020; SOLTANGHEISI et al., 2020; TELES et al., 2017).

Nesse contexto, O objetivo do trabalho foi avaliar a variação da CMAP e atributos químicos em um Cambissolo Háplico argiloso decorrente da aplicação anual de diferentes fosfatos (superfosfato triplo, fosfato natural reativo – Arad e termofosfato magnésiano) sob sistema conservacionista do solo a médio prazo

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 *Caracterização experimental*

A caracterização encontram-se no Capítulo I descritos no item 4.2.1.

5.2.2 *Delineamento experimental*

O delineamento experimental empregado foi de blocos completos casualizados, com quatro repetições. Foram estudadas três fontes de fosfato [superfosfato triplo (TSP), fosfato natural reativo – Arad (RP) e termofosfato magnésiano (MTP)] na dose de 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total, mais um controle absoluto (sem aplicação de fertilizante fosfatado). Os tratamentos com fontes e doses de P foram aplicados anualmente na superfície do solo, a lanço, na época da semeadura da forrageira de inverno. A composição química dos fertilizantes estudados são apresentados na Tabela 2. As culturas utilizadas para o sistema de rotação de culturas no período experimental foram aveia preta, milho, azevém e soja. O cronograma experimental utilizado no SIPA é apresentado na Tabela 3. A descrição detalhada do manejo de culturas e adubação na área experimental encontra-se no Capítulo I descritos no item 4.2.2.

5.2.3 *Amostragem de solo*

As amostras de solo foram coletadas aos 60 meses após o início do experimento (abril de 2014), após a colheita dos grãos de milho, nas profundidades de 0 a 5 e 5 a 10 cm do solo. Em cada profundidade, 12 amostras simples foram coletadas para formação de uma amostra composta. Em seguida, as amostras compostas foram secadas ao ar a 40°C durante 48 h e peneiradas em peneiras de 2,0 mm para análise química.

5.2.4 *Capacidade máxima de adsorção de fósforo*

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) foram pesados, em tubos de centrífuga, 0,5 g de solo seco em estufa, ao qual foram adicionados 15 mL de soluções de KCl 0,01 mol L⁻¹, pH 6, contendo 0, 5, 10, 20, 40, 80 e 120 mg L⁻¹ de P na forma de KH₂PO₄, com uma relação solo: solução na ordem de 1:10. Em seguida, os tubos foram agitados durante 4 h a 160 oscilações/min. Após 24h de repouso, os tubos foram centrifugados

por 10 minutos a 3000 oscilações/min. A concentração de P na solução foi determinada pelo método colorimétrico após redução do complexo fosfomolibdico por ácido ascórbico, conforme Murphy e Riley (1962).

As quantidades de P adsorvidas foram determinadas por diferença entre as concentrações iniciais e as concentrações da solução de equilíbrio. As concentrações de equilíbrio e os respectivos valores de P adsorvidos, então, foram submetidos ao ajuste da isoterma de Langmuir, que, após linearizada, foi usada para estimar o valor da CMAP e energia de ligação, conforme Novais e Smyth (1999).

5.2.5 Atributos químicos do solo

Os teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 livre (Fe_d e Al_d) foram determinados pelo método do ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) segundo Mehra & Jackson (1960). Os teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 de baixa cristalinidade (Fe_o e Al_o), associados aos materiais com baixo grau de cristalinidade, foram determinados após extração com oxalato ácido de amônio (OAA) (SCHWERTMANN, 1964). A determinação dos teores de Fe e Al nos extratos foi feita por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando-se chama de acetileno para o Fe e de acetileno-óxido nitroso para o Al.

Foram determinados também os atributos químicos (i) carbono orgânico total (COT) pelo método Walkley-Black; (ii) Ca trocável extraído em solução KCl 1,0 mol L⁻¹; (iii) enxofre (S) disponível pelo método turbidimétrico e; (iv) P disponível extraído em solução ácida Mehlich-1, conforme descrito por Silva et al. (1998).

5.2.6 Análises estatísticas

Uma análise de variância (ANOVA) foi realizada usando o procedimento PROC GLM para testar a influência das fontes e doses de P sobre a CMAP, energia de ligação e atributos químicos do solo, para cada camada do solo. Se a ANOVA fosse significativa ($p < 0,05$), as médias eram comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Uma análise de componentes principais (PCA) foi realizada usando o procedimento PROC PRINQUAL para visualizar a relação entre a CMAP, energia de ligação e atributos químicos do solo. Todas as análises estatísticas foram realizadas com o programa Statistical Analysis System - SAS v.9.2 (SAS Inc., Cary, EUA).

5.3 RESULTADOS

A CMAP e as concentrações de Fe_d , Al_d , Fe_o e Al_o nas diferentes camadas do solo não foram influenciadas pela aplicação anual de fontes e doses de fosfatos na superfície (Tabela 4). Os valores de CMAP em um Cambissolo foram, para a camada de 0 a 5 e 5 a 10 cm, em média, 570,5 e 573,9 $mg\ kg^{-1}$, respectivamente. Para Fe_d , Al_d , Fe_o e Al_o , as concentrações foram em média de 13,7; 4,2; 3,6 e 4,7 $g\ kg^{-1}$ para a camada de 0 a 5 cm, respectivamente e, 11,5; 1,9; 3,6 e 6,1 $g\ kg^{-1}$ para a camada de 5 a 10 cm, respectivamente.

Tabela 4. Valores de F para capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP), energia de ligação e atributos químicos do solo nas diferentes camadas avaliadas do solo

	0 a 5 cm			5 a 10 cm		
	Fontes ¹	Doses ²	F x D ³	Fontes	Doses	F x D
CMAP	0,42 ^{ns}	3,63 ^{ns}	0,42 ^{ns}	0,08 ^{ns}	4,19 ^{ns}	0,08 ^{ns}
Energia de ligação	0,14 ^{ns}	8,21 ^{ns}	0,14 ^{ns}	0,31 ^{ns}	6,92*	0,31 ^{ns}
Fe_d ⁴	0,48 ^{ns}	0,62 ^{ns}	0,48 ^{ns}	0,29 ^{ns}	0,86 ^{ns}	0,29 ^{ns}
Al_d ⁵	0,80 ^{ns}	3,14 ^{ns}	0,80 ^{ns}	1,09 ^{ns}	1,10 ^{ns}	1,09 ^{ns}
Fe_o ⁶	0,40 ^{ns}	0,29 ^{ns}	0,40 ^{ns}	0,50 ^{ns}	1,88 ^{ns}	0,50 ^{ns}
Al_o ⁷	0,80 ^{ns}	0,28 ^{ns}	0,80 ^{ns}	0,83 ^{ns}	1,98 ^{ns}	0,83 ^{ns}
COT ⁸	0,02 ^{ns}	2,05 ^{ns}	0,02 ^{ns}	1,05 ^{ns}	9,70**	1,05 ^{ns}
Ca trocável	1,17 ^{ns}	5,55*	1,17 ^{ns}	0,25 ^{ns}	13,36**	0,25 ^{ns}
S disponível	1,02 ^{ns}	7,01*	1,02 ^{ns}	0,69 ^{ns}	2,93 ^{ns}	0,69 ^{ns}
P disponível	16,97**	193,94**	16,97**	1,18 ^{ns}	11,17**	1,18 ^{ns}

¹Fontes: três fontes fosfatadas (superfosfato triplo, fosfato natural reativo e termofosfato magnésiano); ²Doses: duas doses aplicadas (0 e 120 $kg\ ha^{-1}$ de P_2O_5 total); ³Interação entre fontes e doses de P aplicadas; ⁴ Fe_2O_3 livre; ⁵ Al_2O_3 livre; ⁶ Fe_2O_3 de baixa cristalinidade; ⁷ Al_2O_3 de baixa cristalinidade; ⁸Carbono orgânico total. *P < 0,05. **P < 0,01. ns: não significativo.

No entanto, a energia de ligação e as concentrações de Ca trocável, S disponível e COT foram influenciadas pelas doses de P_2O_5 total nas diferentes camadas do solo (Tabela 4). As maiores concentrações de P disponível estiveram associadas a aplicação de P_2O_5 total na forma de RP (Figura 8A). Para a camada de 5 a 10 cm, a dose de P_2O_5 total aumentou as concentrações de P disponível (Figura 8B), independente da fonte utilizada. Os valores máximos, mínimos e médios para energia de ligação e atributos químicos estão apresentados na Tabela 5.

A relação entre a CMAP, energia de ligação e atributos químicos do solo para a camada de 0 a 5 cm é mostrada na Figura 9. Os primeiros dois eixos explicaram 83,9% da variância dos dados. A CMAP estava diretamente associada com COT para a camada de 0 a 5 cm (Figura 9). A energia de ligação mostrou-se relacionada com as concentrações de Al_d . No entanto, relação inversa foi observada entre energia de ligação e as concentrações de P disponível e Ca trocável, na ausência da aplicação de fosfatos em superfície (Figura 9). As concentrações de P disponível e Ca trocável estavam intimamente associadas, incluindo uma relação desses nutrientes com as concentrações de Fe_o , na camada mais próxima da superfície do solo. Ainda, as concentrações

de S disponível apresentaram-se relacionadas com as concentrações de Fe_d e Al_o para a camada de 0 a 5 cm do solo (Figura 9).

Tabela 5. Mínimo (Min), máximo (Max) e média para capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP), energia de ligação e atributos químicos do solo decorrente da aplicação de doses de P_2O_5 total nas diferentes camadas do solo

Atributos do solo	Camada (cm)	0 kg ha ⁻¹ P ₂ O ₅ total			120 kg ha ⁻¹ de P ₂ O ₅ total		
		Min	Max	Média	Min	Max	Média
CMAP (mg kg ⁻¹)	0 a 5	557,44	576,37	567,94	563,22	579,11	573,11
	5 a 10	565,96	574,68	569,75	568,41	580,86	573,04
Energia de ligação (L mg ⁻¹)	0 a 5	0,03	0,05	0,04	0,02	0,05	0,03
	5 a 10	0,04	0,62	0,22	0,03	0,22	0,07
Fe ₂ O ₃ livre (g kg ⁻¹)	0 a 5	10,06	17,99	14,12	7,37	24,61	13,25
	5 a 10	7,43	16,91	12,17	6,73	15,18	10,93
Al ₂ O ₃ livre (g kg ⁻¹)	0 a 5	4,05	5,20	4,51	2,17	5,83	3,96
	5 a 10	1,51	2,81	2,04	0,98	3,27	1,86
Fe ₂ O ₃ de baixa cristalinidade (g kg ⁻¹)	0 a 5	2,45	4,45	3,48	2,36	6,73	3,77
	5 a 10	2,19	4,41	3,37	3,14	6,51	3,84
Al ₂ O ₃ de baixa cristalinidade (g kg ⁻¹)	0 a 5	3,42	5,55	4,78	3,31	7,07	4,58
	5 a 10	5,65	7,43	6,42	4,02	8,41	5,86
Carbono orgânico total (g kg ⁻¹)	0 a 5	37,02	39,13	38,09	36,51	39,65	38,54
	5 a 10	27,26	35,51	30,87	24,86	37,87	33,31
Ca trocável (cmol _c dm ⁻³)	0 a 5	5,10	7,53	6,29	5,31	8,98	7,30
	5 a 10	3,26	6,28	4,41	4,26	6,73	5,29
S disponível (mg dm ⁻³)	0 a 5	2,94	5,78	4,07	3,09	7,80	5,23
	5 a 10	4,16	6,02	5,09	1,11	7,07	4,07
P disponível (mg dm ⁻³)	0 a 5	0,32	1,83	1,19	3,14	27,27	10,81
	5 a 10	0,11	2,37	1,03	0,94	7,63	2,75

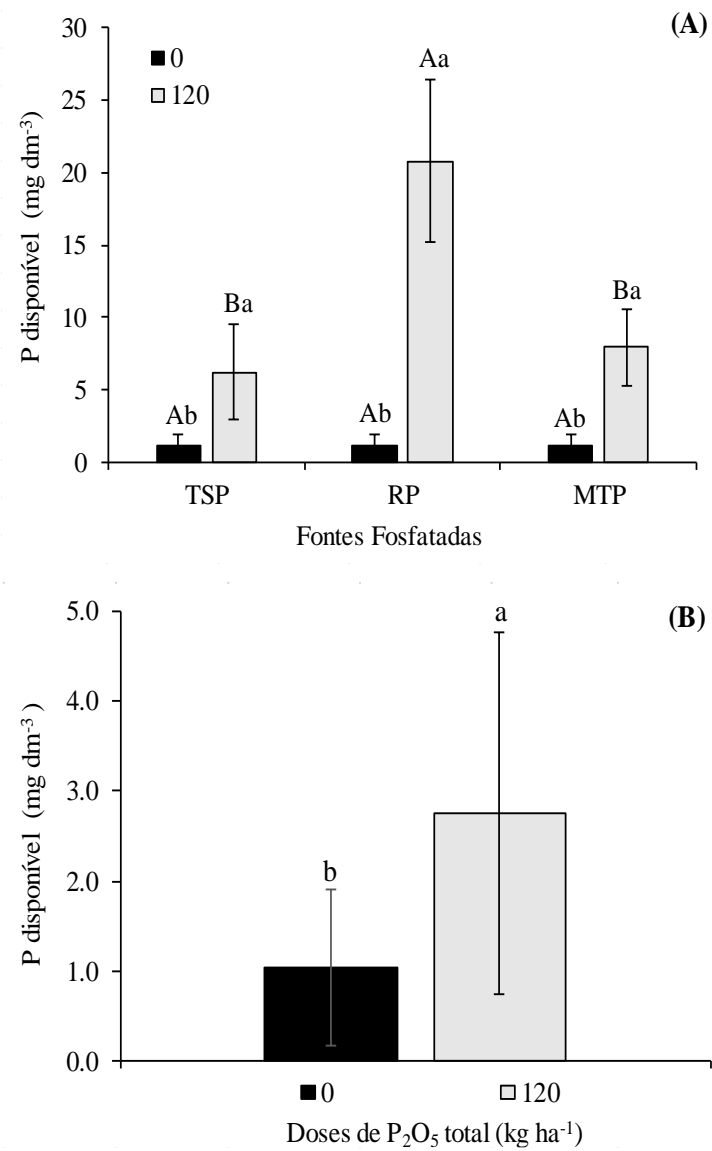


Figura 8. Fósforo disponível no solo pelo método de Mehlich-1 nas camadas de 0 a 5 cm (A) e 5 a 10 cm (B) decorrente da aplicação anual de fontes [superfosfato triplo (TSP), fosfato natural reativo-Arad (RP) e termofosfato magnésiano (MTP)] e doses (0 e 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total) de fosfato na superfície do solo em um Cambissolo manejado sob sistema conservacionista. Letras maiúsculas distinguem as fontes fosfatadas em cada dose aplicada. Letras minúsculas distinguem as doses aplicadas em cada fonte fosfatada (Tukey, p<0,05).

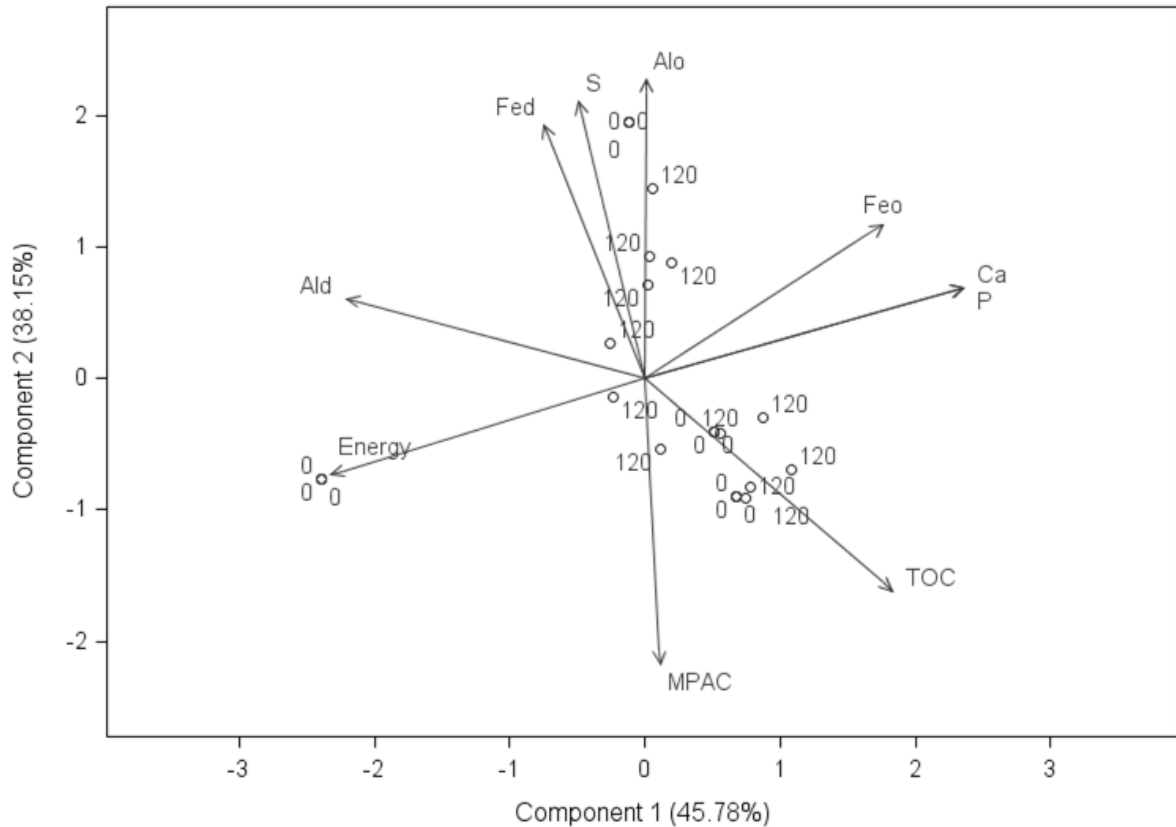


Figura 9. Análise de componentes principais da capacidade máxima de adsorção de fósforo (MPAC), energia de ligação e os atributos químicos [Fe_2O_3 livre (Fe_d), Al_2O_3 livre (Al_d), Fe_2O_3 de baixa cristalinidade (Fe_o), Al_2O_3 de baixa cristalinidade (Al_o), carbono orgânico total (TOC), cálcio trocável (Ca), enxofre disponível (S) e fósforo disponível (P)] na camada de 0 a 5 cm em um Cambissolo Háplico argiloso, em sistema conservacionista do solo sob aplicação anual doses de P (0 e 120 kg ha^{-1} de P_2O_5 total), na superfície.

A variação dos dados para PCA na camada de 5 a 10 cm foi explicada em 82,2% pelo primeiro componente (Figura 10). Para essa camada do solo, a CMAP estava inversamente associada as concentrações de S disponível e COT. A energia de ligação apresentou-se relacionada com as concentrações de Al_o (Figura 10). As concentrações de Fe_o , P disponível e Ca trocável na solução do solo estavam diretamente e intimamente relacionadas (Figura 10).

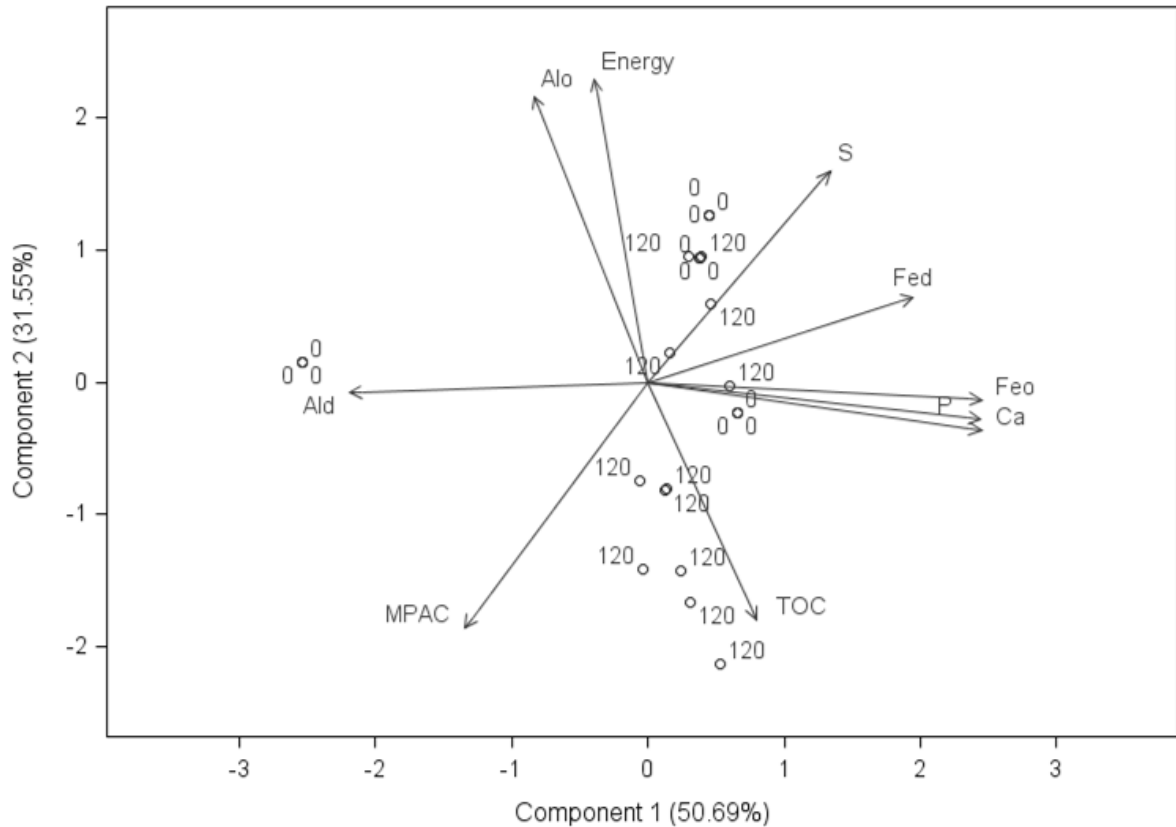


Figura 10. Análise de componentes principais da capacidade máxima de adsorção de fósforo (MPAC), energia de ligação e os atributos químicos [Fe_2O_3 livre (Fe_d), Al_2O_3 livre (Al_d), Fe_2O_3 de baixa cristalinidade (Fe_o), Al_2O_3 de baixa cristalinidade (Al_o), carbono orgânico total (TOC), cálcio trocável (Ca), enxofre disponível (S) e fósforo disponível (P)] na camada de 5 a 10 cm em um Cambissolo Háplico argiloso, em sistema conservacionista do solo sob aplicação anual doses de P (0 e 120 kg ha^{-1} de P_2O_5 total), na superfície.

5.4 DISCUSSÃO

5.4.1 Influência da aplicação anual de fosfatos na superfície do solo

Em trabalhos realizados ao longo da década, avaliando a CMAP em diferentes tipos de solos, a mineralogia da fração argila, pH, a textura do solo, os teores de óxidos de Fe e Al e cristalinidade do óxido são propriedades do solo que mais interferem na CMAP (CASAGRANDE et al., 2003; RANNO et al., 2007; VILAR et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2014; FINK et al., 2016; ALOVISI et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020). Nesse contexto, a aplicação de diferentes fontes e doses de P no solo não alteraram a CMAP após cinco anos de experimentação (Tabela 4).

Do mesmo modo, as concentrações de óxidos de Fe e Al livre e de baixa cristalinidade (Fe_d , Al_d , Fe_o e Al_o) não foram influenciadas pela aplicação anual de fosfatos na superfície do

solo (Tabela 4). No solo, Fe e Al encontram-se na solução (dissolvido ou formando complexos orgânicos) e dentro da estrutura cristalina de grande variedade de minerais (principalmente, silicatos e óxidos metálicos) (VILAR et al., 2010). Dessa forma, as concentrações de Fe_d , Al_d , Fe_o e Al_o são características mineralógicas intrínsecas do solo e que, portanto, podem não sofrer alterações decorrentes do manejo de adubação fosfatada, em um período de cinco anos.

Maior energia de ligação foi observada na ausência de aplicação de P_2O_5 total (0 kg ha^{-1}) para a camada de 5 a 10 cm (Tabela 5). Quanto à energia de ligação, o P pode estar associado a outros íons ou moléculas em ligações monodentadas, bidentadas e binucleadas. Essas ligações entre P e íons ou moléculas podem envelhecer ao longo do tempo e tornar-se mais forte (monodentadas < bidentadas < binucleadas), diminuindo sua reversibilidade (PARFITT, 1979; GATIBONI et al., 2007). Em baixa concentração, o P presente na solução do solo tende a abastecer os sítios de adsorção mais ávidos, se ligando mais fortemente, ao longo do tempo, e formando complexos binucleados com Fe, Al, Ca e com a matéria orgânica do solo e, portanto, com maior energia de ligação.

Por outro lado, a aplicação anual de 120 kg ha^{-1} de P_2O_5 total aumentou as concentrações de Ca trocável e S disponível em diferentes camadas do solo (Tabelas 4 e 5). O aumento do Ca trocável pode ser atribuído aos fertilizantes originados de fosfatos de Ca que, devido a composição química desses fertilizantes, adicionaram ao solo aproximadamente 24, 96 e 86 kg ha^{-1} de Ca na forma de TSP, RP e MTP, respectivamente.

Para as concentrações de S disponível, existem muitos fatores que controlam a disponibilidade/adsorção de sulfato no solo. Entre esses fatores pode se citar (i) o pH do solo; (ii) a presença de outros ânions, como fosfato (BARROW; DEBNATH, 2015); e (iii) concentração de matéria orgânica (KOPITTKKE et al., 2017). A camada superficial do solo (0 a 5 cm) em sistema conservacionista apresenta condições desfavoráveis à adsorção de sulfato devido a adições de fertilizantes fosfatados, aplicação superficial de calcário e práticas que aumentam o teor de matéria orgânica do solo (CHURKA BLUM; CAIRES; ALLEONI, 2013; GUERA; FONSECA; RIBEIRO, 2020). Essas condições podem levar ao aumento das concentrações de S disponível, a médio prazo.

A aplicação de fosfato na superfície do solo também levou ao aumento nas concentrações de COT na camada de 5 a 10 cm do solo (Tabelas 4 e 5). O carbono orgânico é positivamente relacionado ao P total no solo (TIESSSEN; STEWART; COLE, 1984). O adequado suprimento de P está também associado ao aumento no crescimento das raízes (HANSEL et al., 2017). Esse maior acúmulo de biomassa radicular, decorrente do teor adequado de P no solo, pode aumentar

as concentrações de COT, principalmente sob um solo manejado sob sistema conservacionista (CARVALHO et al., 2010; GUERA; FONSECA; RIBEIRO, 2020).

Maiores concentrações de P disponível foram observadas com a aplicação 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total na forma de RP (Figura 8A). Os fosfatos naturais de origem sedimentar (e.g. Arad) apresentam estrutura cristalina pobremente consolidada e alta substituição isomórfica, o que lhes confere elevada reatividade e, portanto, sendo eficientes no uso para aplicação direta em superfície, como fertilizante para produção de culturas (SANYAL; DATTA, 1991). Ainda, em sistemas conservacionistas, a solubilização dessa fonte pode ser otimizada pela maior liberação de exsudatos de ácidos orgânicos e o efeito acidificante da rizosfera (CARVALHO et al., 2010; MARTINS et al., 2016; GUERA; FONSECA; RIBEIRO, 2020).

No entanto, em solos onde foram aplicados fosfatos naturais, o extrator de Mehlich-1 normalmente extrai quantidades superestimadas de P. Isso se deve ao caráter ácido desse extrator, que dissocia preferencialmente formas de P ligado a Ca (BORTOLON; SCHLINDWEIN; GIANELLO, 2009; SCHLINDWEIN; BORTOLON; GIANELLO, 2011) provenientes da rocha, que podem não estar prontamente disponíveis às plantas a curto prazo. Esse fato pode levar a resultados duvidosos quanto ao uso desse extrator para avaliação de P no solo nessas condições.

5.4.2 *Relação entre a CMAP e os atributos químicos do solo*

As concentrações de COT se mostraram como um fator determinante para a dinâmica da CMAP em um Cambissolo manejado sob um sistema conservacionista. Para a camada mais próxima da superfície, as concentrações de COT apresentaram associação direta com CMAP, podendo aumentar a adsorção de fosfatos (Figura 9). Por outro lado, em profundidade entre 5 e 10 cm, a CMAP estava associada negativamente a COT e, portanto, diminuindo a adsorção na presença de compostos orgânicos (Figura 10).

Teoricamente, a MOS pode tanto aumentar como diminuir a adsorção de P pelo solo, embora resultados obtidos em solos sob sistema conservacionista indiquem o predomínio do primeiro efeito (NOVAIS; SMYTH, 1999). O aumento da adsorção de P pode ocorrer por meio de pontes catiônicas, onde cátions polivalentes, como Al³⁺, Fe²⁺ e Ca²⁺ ligados a MOS, reteriam o ânion fosfato (BOLAN et al., 1994). Em contrapartida, a redução da adsorção de P pela MOS se dá pelo bloqueio de sítios de adsorção específica através do recobrimento dos óxidos de Fe e Al pelos compostos orgânicos (HINSINGER et al., 2011; FINK et al., 2016)

Embora a MOS possa, em alguns casos, aumentar a adsorção de P no solo, a ligação por ponte catiônica se dá por interação eletrostática. Neste caso, a natureza da ligação pode aumentar a reversibilidade do processo de ligação e, portanto, o P pode novamente retornar a solução do solo e estar disponível para a absorção pelas plantas (SANTOS et al., 2017; TELES et al., 2017; SOLTANGHEISI et al., 2020). Dessa forma, em sistema conservacionista do solo manejado a médio prazo, as concentrações de COT podem alterar significativamente a dinâmica de adsorção de P e, portanto, a CMAP no solo.

As concentrações de S disponível apresentaram associação inversamente proporcional a CMAP para as camadas avaliadas (Figuras 9 e 10). Os ânions fosfato e sulfato competem pelo mesmo sítio de adsorção nos radicais inorgânicos dos óxidos de Fe e Al. Quando em altas concentrações (Tabela 5), o íon sulfato pode levar a uma redução na adsorção de fosfato, sendo predominantemente adsorvido nos coloides inorgânicos do solo (GEELHOED; HIEMSTRA; RIEMSDIJK, 1997). Em estudos sobre a CMAP e sua interação com os atributos químicos do solo, há uma escassez de pesquisas que incluam como ânions, como o sulfato, podem alterar a adsorção de fosfato no solo. Dessa forma, o presente estudo mostra que em altas concentrações de S disponível, a CMAP pode ser reduzida pela adsorção de sulfato nos sítios de adsorção específica, mantendo os ânions fosfatos livres na solução no solo.

Na camada de 0 a 5 cm do solo, a energia de ligação mostrou associação inversa as concentrações de P disponível e Ca trocável (Figura 9). A maior concentração de Ca na solução, em pH entre 5,0 e 6,0 (condição experimental), favorece a formação de fosfatos monocálcicos $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ - formas menos estáveis - (OLSEN; KHASAWNEH, 1980). Dessa forma, a ligação entre P e Ca contribui para o aumento de formas mais disponíveis de P e, portanto, estando ligado com menor energia aos coloides do solo. Além disso em sistema integrado de produção agropecuária, como no presente estudo, a presença dos animais na área contribui com a entrada de nutrientes no solo via urina e esterco retornando até 95% de nutrientes ingeridos, sendo grande parte na forma de cátions básicos (HAYNES; WILLIAMS, 1993).

Além disso, abaixo de 5 cm, a concentração de Al_o foi o principal responsável pela maior capacidade de adsorção de P no solo, associado a energia de ligação (Figura 10). Isso também foi evidenciado por outros pesquisadores que mostraram que os óxidos de Al desempenharam um papel mais importante do que os óxidos de Fe na adsorção de P em solos ácidos (KHIARI et al., 2000; BÖRLING; OTABBONG; BARBERIS, 2001; HOU; ZHU, 2007).

Para ambas as camadas, as concentrações de P disponível e Ca trocável apresentaram relação positiva com as concentrações de Fe_o (Figuras 9 e 10). Segundo Gerke e Hermann (1992), as interações eletrostáticas causadas pela ligação de Ca ao P, podem aumentar a

adsorção de fosfatos a superfície de óxidos de Fe de baixa cristalinidade, por meio de pontes catiônicas.

5.5 CONCLUSÕES

A aplicação anual de diferentes fontes e doses de fosfatos na superfície do solo não alterou a capacidade máxima de adsorção de fósforo e as concentrações de ferro e alumínio livre e de baixa cristalinidade após cinco anos de estudo. No entanto, a energia de ligação foi maior na ausência da aplicação de P_2O_5 total, em profundidade abaixo de 5 cm do solo. A aplicação anual de 120 kg ha^{-1} de P_2O_5 total resultou em aumento das concentrações de carbono orgânico total, cálcio trocável e, enxofre e fósforo disponível.

As concentrações de carbono orgânico total alteraram a dinâmica da capacidade máxima de adsorção de fósforo em ambas as camadas do solo a médio prazo. Em alta concentração, o enxofre disponível foi inversamente associado a capacidade máxima de adsorção de fósforo em um sistema conservacionista do solo. As concentrações de fósforo disponível e cálcio trocável se mostraram fortemente associados em um Cambissolo, apresentando relação inversa à energia de ligação.

Os atributos químicos na solução do solo alteram a CMAP em um Cambissolo sob sistema conservacionista do solo. A relação entre P, Ca e S na solução do solo mostrou-se como um processo importante a ser investigado determinando a capacidade com que o P pode ser imobilizado no solo.

6 RELAÇÕES ENTRE A LABILIDADE DE FÓSFORO E EXTRAÇÃO DE FÓSFORO DISPONÍVEL NO SOLO POR MEHLICH-1 E RESINA TROCADORA DE ÍONS EM UM CAMBISSOLO SOB APLICAÇÃO DE DIFERENTES FOSFATOS

RESUMO

O manejo da fertilidade do solo é dependente de uma correta interpretação dos teores de nutrientes na solução do solo. Assim, os métodos de extração, principalmente fósforo (P), devem ser precisos para atingir maior assertividade para o manejo do sistema de produção. O objetivo do trabalho foi avaliar as relações entre o P disponível, extraído pela solução de Mehlich-1 e o pelo método de resina trocadora de íons, e as frações de P orgânicas e inorgânicas do solo e, os atributos vegetais da cultura do milho, após cinco anos de aplicações de fosfatos de diferentes solubilidades em um sistema integrado de produção agropecuária. O experimento foi conduzido em esquema fatorial incompleto empregando um delineamento em blocos ao acaso com quatro repetições. Os tratamentos consistiram de três fontes de P (superfosfato triplo, fosfato natural reativo e termofosfato magnésiano), três doses de P_2O_5 total (60, 120 e 180 kg ha^{-1}) e um tratamento sem fertilização fosfatada. As aplicações de fosfatos ocorreram anualmente, distribuídas na superfície do solo, a lanço sem incorporação, no momento da semeadura da cultura outono-inverno. Aos 60 meses após o início do experimento, foram coletadas amostras de solo para avaliação das concentrações de P pelas diferentes metodologias de extração. O fracionamento químico de P foi realizado para analisar as frações de P orgânicas e inorgânicas no solo. Foram avaliados os atributos P extraído e P acumulado na planta, e rendimento de grãos de milho. Os métodos de extração avaliados apresentaram sensibilidade para detectar frações de P disponíveis para às plantas. As concentrações de P extraídas por Mehlich-1 foram influenciadas pelos fosfatos aplicados na superfície e, este método apresentou relação positiva com as frações orgânicas lábeis de P e rendimento de grãos de milho na camada de 0 a 20 cm. As concentrações P obtidas pelo método de resina trocadora de íons apresentaram associações positivas com as frações de P prontamente disponíveis para a planta e, frações moderadamente lábeis orgânicas. As concentrações de P acumulado e exportado no grãos não apresentaram relações com as concentrações de P disponível extraído pelos diferentes métodos e frações de P no solo. Maior aprofundamento sobre os métodos de extração de fósforo é necessário a fim de refletir as transformações desse nutriente na solução para interpretações mais assertivas.

Palavra-chave: adubação de sistemas; análise multivariada; fertilização fosfatada; fracionamento de fósforo, metodologia de extração de fósforo.

ABSTRACT

Soil fertility management is dependent on a correct interpretation of the nutrient content in soil solution. Thus, extraction methods, especially phosphorus (P), must be precise to achieve greater assertiveness in managing the agriculture production system. The objective of this work was to evaluate the relationship between the available P, extracted by the Mehlich-1 and by the ion exchange resin method, and the organic and inorganic soil P fractions, and the plant attributes of the corn crop after five years of phosphate applications of different solubilities in an integrated crop-livestock system. The experiment was carried out in an incomplete factorial scheme using a randomized block design with four replications. The treatments consisted of three P sources (triple superphosphate, rock phosphate and magnesium thermophosphate), three

doses of total P_2O_5 (60, 120 and 180 kg ha⁻¹) and a treatment without phosphate fertilization. Phosphate applications occurred annually, on broadcast without incorporation, at the time of sowing of the autumn-winter crop. At 60 months after the beginning of the experiment, soil samples were collected to evaluate P concentrations by different extraction methodologies. Chemical P fractionation was performed to analyze organic and inorganic soil P fractions. The attributes P extracted and P accumulated in the plant, and corn grain yield were evaluated. The evaluated extraction methods showed sensitivity to detect P fractions available to plants. The concentrations of P extracted by Mehlich-1 were influenced by phosphates applied on broadcast without incorporation, and this method showed a positive relationship with the labile organic fractions of P and corn grain yield in the 0 to 20 cm layer. The P concentrations obtained by the ion exchange resin method showed positive associations with the readily available P fractions for the plant and moderately labile organic fractions. The concentrations of accumulated and exported P in the grain did not show any relationship with the concentrations of available P extracted by different methods and soil P fractions. More depth on phosphorus extraction methods is needed in order to reflect the transformations of this nutrient in the soil solution for more assertive interpretations

Keywords: fertilization systems; multivariate analysis; phosphate fertilization; phosphorus fractionation; phosphorus extraction methodology

6.1 INTRODUÇÃO

Para prever o fósforo (P) no solo com maior clareza e garantir o adequado manejo da fertilidade do solo, métodos de extração de P devem ser mais verossímeis e adequados para as condições do solo e sistema de produção (GATIBONI et al., 2007). Assim, os métodos de extração dependem da adequação do procedimento químico usado em relação aos atributos dominantes do solo que controlam a reatividade do P (SHARPLEY, 2000).

Muitos são os métodos que foram projetados para simular esse processo, extraindo P de formas adsorvidas e precipitados estáveis. Os princípios de extração de P, como dissolução ácida e troca aniônica estão entre os processos mais utilizados, e simulam a captura de P na solução do solo (SILVA; RAIJ, 1999; GATIBONI et al., 2007; GUERA; FONSECA, 2021).

O método de dissolução ácida com o extrator de Mehlich-1 consiste em uma mistura de ácidos à um pH em torno de 2 a 3, que solubiliza o P ligado a cátions como Ca, Al e Fe, nessa ordem de preferência. Entretanto, em solos ácidos e ricos em óxidos de Fe e Al, como a maioria dos solos brasileiros, os produtos da reação do P no solo são predominantemente fosfato de Fe e Al (SCHILEIDWEIN; BOTOLON; GIANELLO, 2011; GUERA; DA FONSECA, 2021). Dessa forma, existem dúvidas em relação ao uso desse método em solos de carga variável devido a preferência de extração de formas predominantes de P.

O princípio de extração de P pela troca aniônica, como o método da resina de trocadora de íons, consiste na remoção contínua de P da solução por troca com solução de bicarbonato, criando um gradiente de concentração que força a saída de H_2PO_4^- da superfície do coloide até que seja alcançado um equilíbrio eletroquímico entre o solo e a resina (SILVA; RAIJ, 1999). Este método tem mostrado resultados promissores na predição de P na solução do solo (SILVA; RAIJ, 1999; SCHILEIDWEIN; BOTOLON; GIANELLO, 2011; GALETTO et al., 2014; GUERA; FONSECA, 2021).

Porém, com os avanços dos estudos sobre a dinâmica das diferentes frações de P no solo (TIESSEN; STEWART; COLE, 1984; GATIBONI et al., 2007; COSTA et al., 2014; ARRUDA COELHO et al., 2019; GATIBONI; CONDRON, 2021), a avaliação de P na solução tomou um outro aspecto, mostrando que a disponibilidade desse nutriente é um sistema complexo e que está ligado a diversos outros fatores no solo. Para estudos da biodisponibilidade do P segundo sua labilidade, diversos autores têm utilizado a técnica de fracionamento químico de P proposta por Hedley et al. (1982). Estudos que utilizam o fracionamento de químico de P têm mostrado que as frações orgânicas e inorgânicas de P no solo podem atuar como fonte ou dreno para a solução do solo, dependendo das suas características mineralógicas, das condições ambientais, do manejo do solo e da adubação (COSTA et al., 2014; ARRUDA COELHO et al., 2019).

Neste contexto, o sistema de manejo do solo pode modificar a dinâmica de P no solo e, portanto, exige maiores investigações para prever sua disponibilidade. O sistema integrado de produção agropecuária é um sistema conservacionista do solo que, devido a sinergia entre os componentes animal-solo-plantas (CARVALHO et al., 2010), pode aumentar a ciclagem de nutrientes e, portanto, modificar o ambiente radicular (COSTA et al., 2014; ASSMANN et al., 2017) e, conseqüentemente a movimentação de formas de nutrientes na solução do solo, especialmente o P.

A aplicação de fosfatos também irá alterar a disponibilidade de P no solo, principalmente em relação a fonte utilizada para a adubação. O uso de fosfatos insolúveis em água aplicados a lanço, sem incorporação, se mostra como uma alternativa para a manutenção da fertilidade em solos com altos teores de P em sistema integrado de produção agropecuária. A dissolução paulatina dessas fontes possibilitam a reposição de P na solução do solo ao longo do tempo (GALETTO et al., 2014a,b; GUERA; DA FONSECA; HARKATIN, 2020). No entanto, a previsibilidade da liberação de P e atuação dessas formas de P como fonte ou dreno para a solução do solo ainda é pouco discutida na literatura, sobretudo em Cambissolos nos subtrópicos brasileiros.

Portanto, baseando-se nesses estudos, é necessário revermos a capacidade dos métodos de extração de P utilizados na avaliação desse nutriente para que a interpretação das análises químicas possam trazer resultados mais abrangentes e coerentes com o manejo de fertilidade do solo.

Desse modo, o objetivo do trabalho foi avaliar as relações entre o P disponível, extraído pela solução de Mehlich-1 e o pelo método de resina trocadora de íons, e as frações de P orgânicas e inorgânicas do solo e, os atributos vegetais, após cinco anos de aplicações de fosfatos de diferentes solubilidades em um sistema integrado de produção agropecuária.

6.2 MATERIAL E MÉTODOS

6.2.1 *Caracterização e design experimental*

A caracterização e design experimental encontram-se no Capítulo I descritos no item 4.2.1.

6.2.2 *Amostragem de solo e planta*

As amostras de solo foram coletadas aos 60 meses após o início do experimento (abril de 2014), após a colheita dos grãos de milho, nas profundidades de 0 a 5, 5 a 10, 10 a 15, 15 a 20 e 20 a 30 cm. Em cada profundidade, 12 amostras simples foram coletadas para formação de uma amostra composta. Em seguida, as amostras compostas foram secadas ao ar a 40 °C durante 48 h e peneiradas em peneiras de 2,0 mm para análise química.

Foram coletados 1,0 m de plantas por unidade experimental da cultura de milho (safra 2013/2014) quando as plantas atingiram o estágio fenológico R6 para quantificar o acúmulo de P na massa seca da parte aérea. Posteriormente, as amostras foram separadas em folhas, caules e espigas, secas ao ar a 60°C e trituradas em um moinho do tipo “Wiley” equipado com uma tela de malha de 0,85 mm. Após a maturação fisiológica, o milho foi colhido para determinar o rendimento de grãos e P extraídos pelos grãos. Foram colhidos 16 m² nas áreas centrais das parcelas. Os grãos foram pesados e o rendimento de grãos foi expresso em 130 g kg⁻¹ de umidade.

6.2.3 Concentrações de P extraídos pelo extrator Mehlich-1

O processo de extração consistiu em adicionar à solução extratora de Mehlich-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) em frascos de 100 ml contendo 10 g de solo (relação solo: solução de 1:10). Em seguida, os extratos foram agitados por 5 min a 220 rpm, seguida por decantação de 12 h. Após a decantação, uma alíquota do extrato foi removida para determinar a concentração de P extraído realizada por meio da leitura da cor do complexo fosfomolibdato, produzido pela redução do molibdato com ácido ascórbico, usando espectrofotômetro de absorção molecular (EAM), no comprimento de onda de 660 nm, de acordo com Silva (2009).

6.2.4 Concentrações de P extraídos pelo método de resina trocadora de íons

Para a extração foi adicionada, em frascos de 100 mL, 25 mL de água deionizada a 2,5 g de solo e acrescentada a cada frasco uma bola de vidro. Em seguidas, as amostras foram agitadas durante 15 min para promover a desagregação do solo. Após a primeira agitação, as bolas de vidro foram retiradas. Após, foi adicionado 2,5 g de resina esférica mista (resina aniônica + catiônica) (relação solo: resina de 1:1) e, novamente agitadas por um período de 16 h a 220 rpm. Como passo seguinte, a suspensão de solo e resina foi peneirada com malha de poliéster de 0,4 mm e as esferas de resina de cada amostra foram lavadas com água deionizada para a retirada de solo. Em seguida, virava-se a peneira de poliéster sobre um frasco de 100 mL e, toda as esferas de resina eram transferidas para o frasco, usando 50 ml da solução de $\text{NH}_4\text{Cl } 0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{HCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$. As suspensões eram deixadas em repouso por 30 min para permitir a transferência do P da resina para a solução.

Após esses procedimentos, uma alíquota do extrato foi removida para determinar a concentração de P extraído realizada por meio da leitura da cor do complexo fosfomolibdato em EAM, empregando uma leitura do comprimento de onda de 882 nm, de acordo com Raij e Quaggio (2001).

6.2.5 Análise química das frações orgânicas e inorgânicas de P no solo

A avaliação das frações de P foi realizada pelo método de fracionamento químico de acordo com os procedimentos descritos por Hedley et al. (1982), com modificações de Condrón et al. (1985). Para determinar as formas inorgânicas (Pi) e orgânicas (Po) de P por extração sequencial (em tubos de centrífuga de 15 mL), foram tomadas 0,5 g de solo. Em cada etapa,

foram adicionados 10 ml de extrator (relação solo: solução de 1:20) e os tubos agitados horizontalmente a 150 oscilações por minuto (opm) por 16 h, a temperatura de $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

As sequências de extração foram: (i) resina de troca aniônica para extração de P inorgânico (P_{AER}) em água deionizada, utilizando membrana de resina com $2,0 \text{ cm}^2$ de área; (ii) NaHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, para extração de P inorgânico (P_{IBIC}) fracamente adsorvido na superfície de compostos cristalinos e de compostos orgânicos de P (P_{OBIC}) com baixa recalcitrância; (iii) NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para extração de P inorgânico ($P_{\text{I0.1HID}}$) fortemente adsorvido em minerais de Fe e Al, argila e de P orgânico ($P_{\text{O0.1HID}}$) associado, principalmente, aos ácidos fúlvicos e húmicos adsorvidos em minerais e superfícies de matéria orgânica do solo; e (iv) HCl 1 mol L^{-1} , para extração de P inorgânico (P_{HCl}) associado a compostos de P-Ca pouco solúveis ou superfícies de óxido com carga negativa. Após cada extração, as suspensões do solo foram centrifugadas a 4000 opm durante 15 min, para coleta de sobrenadante.

Para extratos contendo P_{IBIC} e $P_{\text{I0.1HID}}$, foram adicionados 1 mL de cada extrato, 0,5 mL de solução de ácido sulfúrico 1:1 e 5 mL de persulfato de amônio a $7,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tubo de digestão. Após a preparação, as soluções foram colocadas em autoclave a 121°C e 103 kPa, durante 2 h, para determinação do total de P (P_{t}) ($P_{\text{t}} = P_{\text{i}} + P_{\text{o}}$). O P orgânico (P_{OBIC} e $P_{\text{O0.1HID}}$), em cada extrato foi determinado pela diferença entre P_{t} e P_{i} .

O P inorgânico, nos extratos contendo P_{AER} , P_{HCl} , e digestão de P_{IBIC} e $P_{\text{I0.1HID}}$, foi determinado conforme Murphy e Riley (1962). As concentrações de P_{OBIC} e $P_{\text{O0.1HID}}$ foram determinadas conforme Dick e Tabatabai (1977). Salienta-se que todas as determinações de P foram realizadas por EAM, empregando-se o comprimento de onda adequado para cada método previamente referenciado.

Os conjuntos de extratos contendo P foram quantificados com base na labilidade prevista pelos extratores. O P lábil inorgânico do solo consistiu no P_{AER} e P_{IBIC} . A fração lábil orgânica de P consistiu no P_{OBIC} . O P inorgânico moderadamente lábil consistiu em $P_{\text{I0.1HID}}$ e P_{HCl} . A fração orgânica moderadamente lábil de P consistiu no $P_{\text{O0.1HID}}$. Essa abordagem foi embasada nos estudos prévios de Cross e Schlesinger (1995).

6.2.6 Determinação de P acumulado na planta e extraído pelos grãos de milho

Foram transferidos 0,5 g das amostras secas e moídas da parte aérea e grãos de milho para um tubo digestor de 80 mL. Foram adicionados 5 mL de HNO_3 65% P.A. mantendo a frio por um período de 16 h. Após este período, foram adicionados 1 mL de HClO_4 , e em seguida, os tubos foram levados ao bloco digestor e aquecidos paulatinamente até a temperatura de 210°C .

Após o resfriamento do líquido, foram adicionados 50 mL de água destilada. Estando os extratos vegetais preparados, as medições da concentração de P foram realizadas usando o EAM, no comprimento de onda de 420 nm (MALAVOLTA et al., 1997).

6.2.7 *Análises estatísticas*

Para a camada de 0 a 10 cm, foi considerada a média ponderada entre as camadas 0 a 5 e 5 a 10 cm. Para a camada de 0 a 20 cm, foi considerada a média ponderada entre as camadas 0 a 5, 5 a 10, 10 a 15 e 15 a 20 cm. Uma análise de variância (ANOVA) foi realizada usando o procedimento PROC GLM para testar a influência das fontes e doses de P sobre as concentrações P no solo e na planta, bem como para o rendimento de grãos de milho, para cada camada avaliada do solo (0 a 10 e 0 a 20 cm). Se a ANOVA fosse significativa ($p < 0,05$), as médias eram comparadas pelo teste de Tukey ($\alpha < 0,05$). Os efeitos das variáveis foram ajustados por meio de modelos de regressão para polinômios lineares ou quadrático-ortogonais. Os seguintes foram considerados réplicas na ausência de qualquer interação: (i) para as doses - os blocos (quatro) e os meios das fontes (TSP, RP e MTP) e (ii) para as fontes - os blocos (quatro) e os meios de doses (0, 60, 120 e 180 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total). Uma análise de componentes principais foi realizada usando o procedimento PROC PRINQUAL para visualizar a relação entre as concentrações de P extraídas pelos diferentes métodos, frações de P orgânicas e inorgânicas e, atributos vegetais (P acumulado e extraído, e rendimento de grãos de milho). Todas as análises estatísticas foram realizadas com o programa Statistical Analysis System - SAS v.9.2 (SAS Inc., Cary, EUA). Todas as abreviações para a discussão da dinâmica do P (formas, frações e extração) são mostradas na Tabela 5.

6.3 RESULTADOS

Buscando entender os principais aspectos relacionados entre os atributos avaliados na camada de 0 a 10 cm, os primeiros dois componentes principais foram examinados e explicaram 70% da variância dos dados (Figura 11). As concentrações de P pela metodologia de resina trocadora de íons estavam positivamente relacionadas com a disponibilidade de P lábil inorgânico e P moderadamente lábil orgânico para a camada de 0 a 10 cm. Para o extrator Mehlich-1, as concentrações de P extraídas foram relacionadas à disponibilidade de P moderadamente lábil inorgânico na solução no solo. Ainda, o rendimento de grãos de milho apresentou forte relação com as concentrações de P lábil orgânico em um sistema integrado de

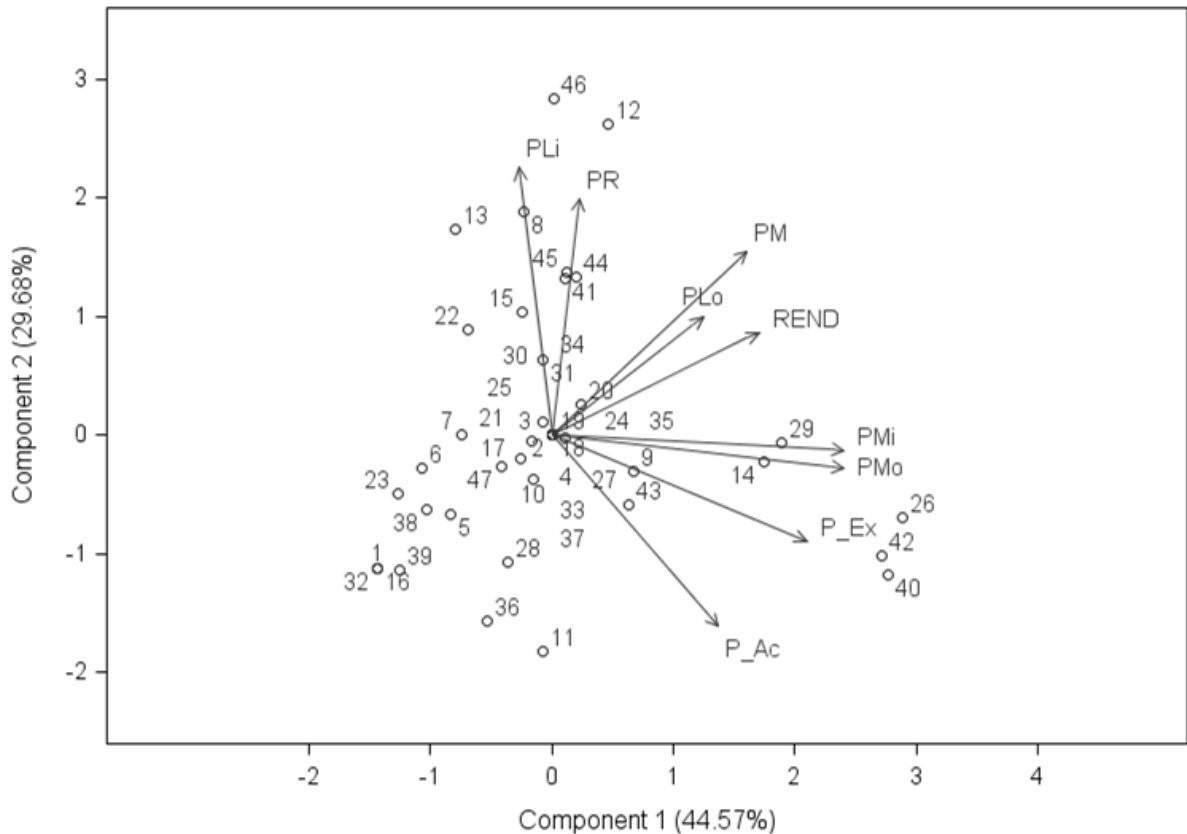


Figura 12. Análise de componentes principais das concentrações de fósforo extraídos pelo extrator de Melich-1 (PM) e método de resina trocadora de íons (PR) na camada de 0 a 20 cm associados à frações de fósforo na solução do solo [concentração de fósforo lábil inorgânico (PLi) e orgânico (PLo) e, concentração de fósforo moderadamente lábil inorgânico (PMi) e orgânico (PMo)], atributos químicos da planta [concentração de fósforo acumulado na parte aérea da planta (PAc) e concentração de fósforo extraído pelos grãos (PEx)] e rendimento de grãos de milho (REND) em um solo tratado com fosfatos aplicados anualmente da superfície do solo.

As concentrações de P pelo extrator de Mehlich-1 e P lábil inorgânico, para ambas as camadas do solo, foram influenciadas pela aplicação de fontes solúveis e insolúveis em água. Houve interação entre as aplicação de fontes e doses de P para as concentrações de P pelo extrator de Mehlich-1 e P lábil inorgânico, para ambas as camadas do solo (Figura 13). No entanto, não houve efeito da aplicação de doses crescentes para P pelo extrator de Mehlich-1 e P lábil inorgânico nas camadas de 0 a 10 e 0 a 20 cm. Interação entre os tratamentos e as concentrações de P moderadamente lábil inorgânico, também foi observada na camada de 0 a 20 cm. As concentrações de P moderadamente lábil inorgânico aumentaram linearmente com doses crescentes das fontes fosfatadas aplicadas, apresentando maiores concentrações com o uso de FNR e TFM (Figura 14).

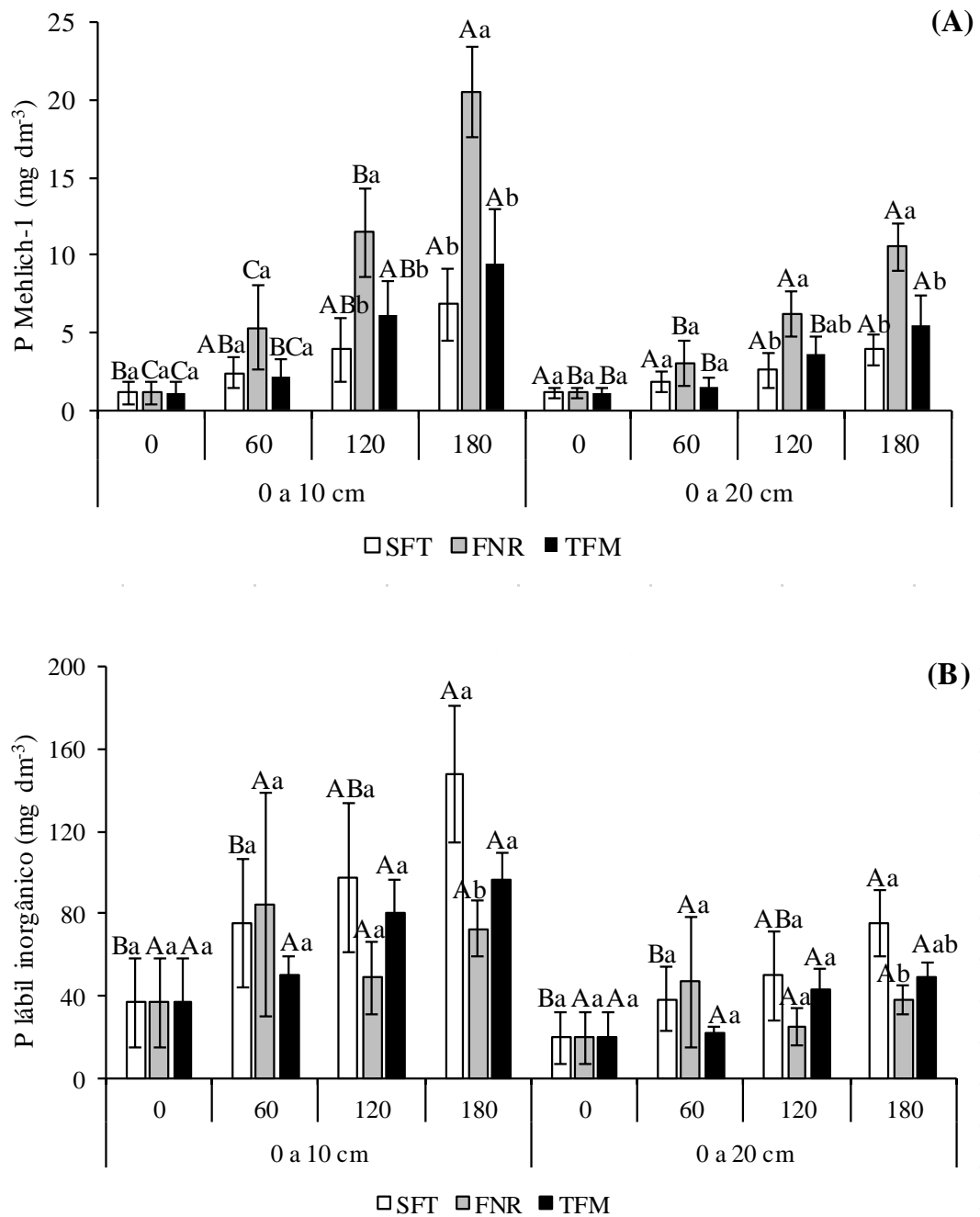


Figura 13. Concentrações de fósforo disponível extraído pelo extrator de Mehlich-1 (A) e fração de fósforo lábil inorgânico (B) na camada de 0 a 10 e de 0 a 20 cm após 60 meses decorrente da aplicação anual de doses na superfície do solo (0, 60, 120 e 180 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total) e fontes fosfatadas [superfosfato triplo (SFT); fosfato natural reativo (FNR); e termofosfato magnésiano (TFM)] em sistema integrado de produção agropecuária. Letras maiúsculas iguais não apresentam diferenças entre doses dentro de fonte e letras minúsculas iguais não apresentam diferenças entre fontes dentro de dose pelo teste de Tukey (P<0,05).

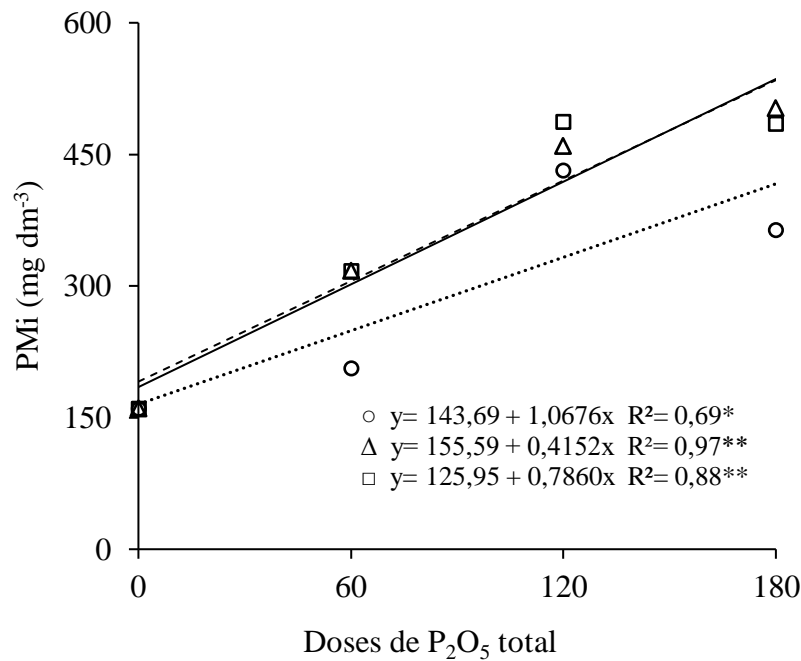


Figura 14. Concentrações da fração de fósforo moderadamente lábil inorgânico (PMi) na camada de 0 a 20 cm após 60 meses decorrente da aplicação anual de doses na superfície do solo (0, 60, 120 e 180 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total) e fontes fosfatadas [superfosfato triplo (○); fosfato natural reativo (Δ); e termofosfato magnésiano (□)] em sistema integrado de produção agropecuária. Os pontos são médias de quatro repetições. ** P < 0,01 e *P < 0,05

As concentrações de P pelo método de resina trocadora de íons, na camada de 0 a 10 cm, foram maiores com a aplicação de SFT (Figura 15). Nas camadas de 0 a 10 e 0 a 20 cm, as doses de P₂O₅ total apresentaram influência sobre as concentrações de P no solo e planta, e rendimento de grãos. A aplicação de P proporcionou maiores concentrações de P pelo método de resina trocadora de íons no solo e maior rendimento de grãos de milho, que na ausência de aplicação do nutriente (Tabela 6). As maiores concentrações de P moderadamente lábil orgânico e P extraídos pelos grãos de milho para ambas as camadas e, P moderadamente lábil inorgânico na camada de 0 a 10 cm foram observadas para a dose de 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total (Tabela 6).

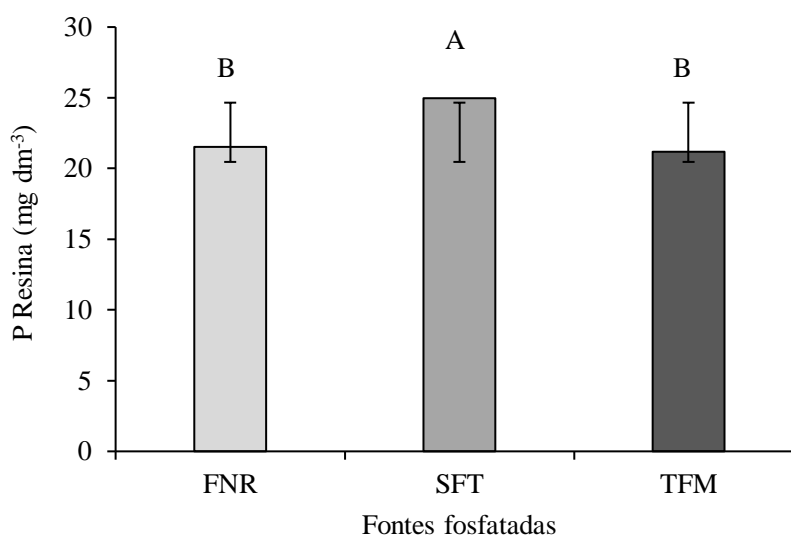


Figura 15. Concentrações de fósforo disponível extraído pelo método de resina trocadora de íons decorrente da aplicação anual na superfície do solo de fontes fosfatadas [superfosfato triplo (SFT), fosfato natural reativo (FNR) e termofosfato magnesiano (TFM)] de diferentes solubilidades em sistema integrado de produção agropecuária. Letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

Tabela 6. Concentrações de fósforo nas camadas avaliadas do solo e rendimento de grãos de milho decorrente da aplicação de doses anuais de P_2O_5 total na superfície do solo após 60 meses de experimentação

Doses	PR ¹		PMi ²		PMo ³		Rendimento	P Ex ⁴
kg ha ⁻¹ P ₂ O ₅ total	mg dm ⁻³		mg dm ⁻³		mg dm ⁻³		kg ha ⁻¹	
	0 a 10 cm	0 a 20 cm	0 a 10 cm	0 a 10 cm	0 a 20 cm			
0	16,26 B*	12,63 B	193,67 C	153,66 B	136,11 C	7690,92 B	20,80 C	
60	23,37 A	17,19 A	247,57 C	177,88 B	249,12 B	10299,45 A	32,78 B	
120	26,77 A	18,41 A	515,49 A	407,19 A	405,03 A	11359,98 A	42,28 A	
180	23,92 A	18,19 A	399,32 B	254,75 B	353,75 A	10976,16 A	29,26 BC	
Média	22,58	16,52	339,02	248,38	286,00	10081,63	31,28	

*Médias acompanhadas de letras iguais na mesma coluna não diferem entre si de acordo com o teste de Tukey ($P < 0,05$); ¹ P extraído pelo método de resina trocadora de íons; ² P moderadamente lábil inorgânico; ³ P moderadamente lábil orgânico; ⁴ P exportado pelos grãos de milho.

6.4 DISCUSSÃO

Os métodos de extração de P disponível mostram relações positivas com as frações de P orgânicas e inorgânicas no solo (Figuras 11 e 12). As concentrações de P disponível extraídas pelo extrator Mehlich-1 apresentaram relações positivas com as frações de P moderadamente lábil inorgânico (Figura 11) e P lábil orgânico (Figura 12). As frações de P moderadamente lábeis compreendem as formas de P adsorvido em minerais de Fe e Al, argila e, aquelas que estão associadas a compostos de P ligado a Ca pouco solúveis (CROSS; SCHLESINGER, 1995). Dessa maneira, essas frações representam o P que está indisponível a curto prazo às

plantas, e, portanto, se contabilizado nas análises de rotina, mostrará concentrações de P maiores do que o real *status* na solução do solo.

Além disso, o extrator Mehlich-1 mostrou maiores concentrações de P disponível quando da aplicação de fosfato natural reativo-Arad a lanço sem incorporação (Figuras 13A). Em solos onde foram aplicados fosfatos de rocha, é comum que o caráter ácido do extrator de Mehlich-1 promova a dissolução de partículas do fertilizante, ainda não dissolvidas no solo, e que estão pouco disponíveis às plantas, superestimando as concentrações de P avaliadas por este extrator (SCHLEIDWEIN; BOTOLON; GIANELLO, 2011; GUERA; DA FONSECA, 2021). Este fato também está associado com a relação positiva encontrada entre P extraído por Mehlich-1 e P moderadamente lábil inorgânico em profundidade até 10 cm (Figura 11) que representa uma fração de P que não está prontamente disponível para a absorção pelas plantas.

No entanto, entre os atributos vegetais analisados, apenas para o extrator Mehlich-1, o rendimento de grãos esteve relacionado positivamente a extração de P disponível por esse método, associado a fração de P lábil orgânico, na profundidade de 0 a 20 cm (Figura 12). O rendimento de grãos pode estar associado ao P disponibilizado pelas fontes solúveis em água (SFT e TFM). Em solos tratados com fontes aciduladas e/ou termofosfatos, o extrator Mehlich-1 é sensível ao aumento de P aplicado (GUERA; DA FONSECA, 2021).

Também, a associação de rendimento de grãos e P lábil orgânico observada na camada de 0 a 20 (Figura 12) mostra o potencial da reserva orgânica de P no solo em nutrir a cultura e permitir reflexos na produtividade. O manejo da fertilidade do solo em sistema integrado de produção agropecuária estimula o aumento de frações mais lábeis de P orgânico (COSTA et al., 2014). Dessa forma, o extrator Mehlich-1 se mostra sensível às frações orgânicas de P facilmente disponíveis na solução do solo.

Para ambas as profundidades de solo, o P extraído pelo método de resina trocadora de íons esteve positivamente relacionado à P lábil inorgânico (Figuras 14 e 15), fração esta prontamente disponíveis para as plantas. Ainda, as concentrações de P pelo método de resina trocadora de íons não sofreram interferências ligadas a adubação fosfatada para a camada de 0 a 20 cm. Para os resultados na camada de 0 a 10 cm, esta metodologia mostrou que fontes fosfatadas de maior solubilidade em água (SFT) são facilmente disponíveis na camada mais próxima à superfície do solo (Figura 13).

O princípio de extração do método de resina trocadora de íons, tratada com uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), consiste na remoção contínua de P presente na solução do solo, criando um gradiente de concentração que força a saída de H_2PO_4^- da superfície dos coloides. Esta extração assemelha-se a ação das raízes, aproximando-se do processo natural de

absorção de P disponível às plantas (SILVA; RAIJ, 1999; GATIBONI et al., 2007; GALETTO et al., 2014b; GUERA; DA FONSECA, 2021). Dessa forma, os resultados mostram que o P lábil inorgânico, a fração mais disponível de P na solução do solo, é detectado com facilidade pelo método de extração de resina trocadora de íons. Entretanto, esta metodologia de extração de P, embora eficiente, apresenta maior trabalhabilidade e duração (16h de agitação) em laboratório (SILVA; RAIJ, 1999), o que dificulta sua inclusão em análises de rotina.

Ainda para a resina trocadora de íons, na camada até 10 cm, este método de extração de P esteve também positivamente relacionado com P moderadamente lábil orgânico (Figura 11). Esta fração representa a reserva orgânica de P no solo passível de retornar à solução. Há uma tendência que em sistema integrado de produção agropecuária apresente maiores concentrações de frações de P moderadamente lábeis, devido às variações no estoque de matéria orgânica do solo (TIESSEN; STEWART; COLE, 1984; COSTA et al., 2014; ARRUDA COELHO et al., 2019). O aumento dessas frações, além de desejáveis, representam uma redução de insumos de P, quando contabilizados nas análises de P no solo, para garantir maior sustentabilidade do sistema.

Também, a associação positiva entre rendimento de grãos de milho e P lábil orgânico para ambas as profundidades do solo (Figuras 14 e 15) foi observada. O P orgânico representa de 30 a 70% do P total no solo (NOVAIS; SMYTH, 1999). Em áreas cultivadas com pastagens, 60% do P ingerido pelos animais é devolvido ao solo (ASSMANN et al., 2017), sendo P orgânico oriundo da distribuição de placas fecais depositadas pelos animais em pastejo. Essa forma de P pode então ser transformada em P inorgânico para que se torne disponível às plantas (NOVAIS; SMITH, 1999). Assim, em sistema integrado de produção agropecuária, a forma orgânica de P lábil foi uma importante fonte de P no solo que refletiu na produtividade dos grãos de milho.

No entanto, as concentrações P acumulado e P extraído pela planta não foram associadas às formas lábeis e métodos de extração de P, para ambas as camadas avaliadas do solo (Figuras 14 e 15). A interpretação das análises de solo é definida como *“o processo de determinar se há uma relação entre a absorção de um nutriente ou produção pela planta e a quantidade de nutriente extraída por um teste de solo específico”* (COREY, 1987). De um modo geral, os testes utilizados para construir a interpretação de nutrientes, e mais especificamente de P no solo, tem base nesse princípio.

Porém, a dinâmica de P no solo é um sistema complexo sob a influência de transformações químicas de longo prazo, bem como de mudanças de curto prazo devido à absorção pela planta ou cultivo (GATIBONI; CONDRON, 2021). A abundância e atividade das várias formas de P total e a renovação de P orgânico controlam a reposição de P lábil após

a absorção pela planta (TIESSEN; STEWART; COLE, 1984). Assim, é possível observar que a complexidade das transformações e disponibilidade de P podem ir além desse princípio da interpretação para análises e, necessita de um maior aprofundamento sobre a dinâmica do P que reflita nos resultados das análises químicas do solo.

Neste contexto, é importante a visão de como os métodos de extração estão mapeando as diversas formas de P, buscando interpretações da fertilidade do solo de maneira mais clara e acurada. Isto irá refletir na forma de manejo da adubação fosfatada, e conseqüentemente, na rendimento e rentabilidade do sistema de produção.

6.5 CONCLUSÕES

O extrator de Mehlich-1 mostrou-se relacionado à frações lábeis de fósforo orgânico. Embora tenha resultados influenciados por fontes insolúveis em água, o extrator de Mehlich-1 apresentou-se sensível a detecção de fósforo na solução quando da aplicação de fontes solúveis em água.

As concentrações de fósforo extraídos pelo método de resina trocadora de íons não sofreram a influências da aplicação de diferentes fontes fosfatadas. O método também se mostrou positivamente relacionado com frações prontamente disponíveis de fósforo para às plantas.

Tanto o extrator Mehlich-1 quanto a resina de troca de não apresentaram relação com as concentrações de fósforo acumulado e extraídos na planta, indo de maneira contrária as definições para interpretação de análise do solo. Assim, é necessário um maior aprofundamento sobre os métodos de extração de fósforo que reflitam as transformações desse nutriente na solução para interpretações mais assertivas.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise de fósforo em Cambissolo em um sistema de produção integrado, após cinco anos de experimentação, permitiu afirmar que a dinâmica desse nutriente é dependente dos teores de carbono no solo. A complexidade do sistema solo-planta-animal em manter os níveis de fósforo no solo, principalmente em sistemas mais complexos como o sistema integrado de produção agropecuária, torna-se um intrincado processo de liberação/adsorção de fósforo associado aos atributos químicos do solo, buscando manter os níveis adequados para absorção das plantas.

Além disso, a reserva de fósforo ligado às frações menos disponíveis forma um “banco” desse nutriente que deve ser contabilizado para garantir um manejo sustentável dos sistemas de produção. Nesse ponto, a interpretação correta dos níveis de fósforo no solo, baseado em sua biodisponibilidade, são de extrema importância. Assim, o manejo da fertilidade voltada para o fósforo, pode se tornar mais eficiente do ponto de vista econômico e ambiental com um foco mundial, levando em conta as reservas finitas de rocha fosfática.

Após 60 meses de experimentação, a aplicação anual de fosfatos na superfície do solo garantiu o suprimento adequado de fósforo às plantas sem prejuízos no rendimento de grãos e forragem. Outrossim, as fontes fosfatadas de baixa solubilidade também mostraram potencial de uso em sistemas integrados de produção agropecuária ao longo do tempo, permitindo uma alternativa satisfatória frente a flutuação de preços dos fertilizantes acidulados.

No entanto, as pesquisas sobre o uso eficiente de fósforo e a sua biodisponibilidade no solo terá muitos outros desafios para trabalhos futuros. Compreender de maneira aprofundada a relação entre o fósforo e outros ânions, como o sulfato, trará esclarecimentos sobre o processo de adsorção no solo. Além disso, estudos sobre a avaliação de fósforo na solução do solo que compreenda suas transformações e labilidade já vem trazendo mais avanços para a química do solo. Entretanto, é esperado que estes esclarecimentos possam trazer, de maneira prática, técnicas de manejo do fósforo no solo que reflitam de maneira sustentável nos sistemas de produção agropecuários.

REFERÊNCIAS

- ALOVISI, A. M. T. et al. Soil factors affecting phosphorus adsorption in soils of the Cerrado, Brazil. **Geoderma Regional**, v. 22, p. e0029, 2020.
- ALVARES, C.A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013.
- ALVES, L.A. et al. Soil acidification and P, K, Ca and Mg budget as affected by sheep grazing and crop rotation in a long-term integrated crop-livestock system in southern Brazil. **Geoderma**, v. 351, p. 197-208, 2019.
- ANGHINONI, I.; ASSMANN, J. M. Ciclagem de nutrientes em sistema de integração soja-pequária de corte em plantio direto e implicações na adubação. **Informações Agronômicas**, v. 136, p. 1-10, 2011.
- ARRUDA COELHO, M.J. et al. Soil phosphorus fractions and legacy in a corn-soybean rotation on Mollisols in Kansas, USA. **Geoderma Regional**, v. 18, p. e00228, 2019.
- ASSMANN, J.M. Phosphorus and potassium cycling in a long-term no till- integrated soybean-beef cattle production system under different grazing intensities in subtropics. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 108, n.1, p. 21-33, 2017.
- BALDEON, J.R.M. **Efeito da ação alcalinizante e da competição entre silicato e fosfato na eficiência do termofosfato magnésiano em solos ácidos**. 1995. 85 f. Tese (Doutorado em Agronomia) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.
- BARROW, N. J.; DEBNATH, A. Effect of phosphate status and pH on sulphate sorption and desorption. **European Journal of Soil Science**, v. 66, n. 2, p. 286-297, 2015.
- BATES, D. et al. Fitting linear mixed-effects models using lme4. **arXiv preprint arXiv:1406.5823**, 2014. Disponível em < <https://arxiv.org/pdf/1406.5823.pdf>>. Acesso em 24 jul. 2020.
- BECK, M.A.; SANCHEZ, P.A. Soil phosphorus movement and budget after 13 years of fertilized cultivation in the Amazon basin. **Plant Soil**, v.184, p. 23–31, 2004.
- BOLAN, N. S. et al. Influence of low-molecular-weight organic acids on the solubilization of phosphates. **Biology and Fertility of Soils**, v. 18, n. 4, p. 311–319, 1994.
- BOLAN, N.S.; SYERS, J.K.; SUMMER, M.E. Calcium induced sulfate adsorption by soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 57, n.3, p. 691-696, 1993.
- BÖRLING, K.; OTABBONG, E.; BARBERIS, E. Phosphorus sorption in relation to soil properties in some cultivated swedish soils. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 59, n. 1, p. 39-46, 2001.
- BORTOLON, L.; SCHLINDWEIN, J. A.; GIANELLO, C. Métodos de extração de fósforo e potássio no solo sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, v. 39, n. 8, p. 2400–2407, 2009.

BROKES, P.C. POWLSON, D.S. Preventing phosphorus losses during perchloric acid digestion of sodium bicarbonate soil extracts. **Journal of Soil Science and Food Agriculture**, v. 32, n. 7, p. 671-674, 1982.

BÜLL, L.T.; LACERDA, S.; NAKAGAWA, J. Termofosfato: alterações em propriedades químicas em um Latossolo vermelho-escuro e eficiência agrônômica. **Bragantia**, Campinas, v.56, n.1 p.169-79, 1997.

CAMPOS, M. DE; ANTONANGELO, J. A.; ALLEONI, L. R. F. Phosphorus sorption index in humid tropical soils. **Soil and Tillage Research**, v. 156, p. 110–118, 2016.

CARVALHO, P. C. F., et al. Managing grazing animals to achieve nutrient cycling and soil improvement in no-till integrated systems. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v.88, n.2, p.259-273, 2010.

CARVALHO, R. et al. Dessorção de fósforo por silício em solos cultivados com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, n. 1, p. 69-74, 2000.

CASAGRANDE, J. C. et al. Adsorção de fosfato e sulfato em solos com cargas elétricas variáveis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 1, p. 51-59, 2003.

CHIEN, S.H. et al. Agronomic and environmental aspects of phosphate fertilizers varying in source and solubility: an update review. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 89, n. 2, p. 229-255, 2011.

CHURKA BLUM, S.; CAIRES, E. F.; ALLEONI, L. R. F. Lime and phosphogypsum application and sulfate retention in subtropical soils under no-till system. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 13, n. 2, p. 279-300, 2013.

CONDRON, L.M.; GOH. K.M.; NEWMAN, R.H. Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed by ³¹P nuclear magnetic resonance analysis. **Journal of Soil Science**, v. 36, n. 2, p. 199-207, 1895.

CONDRON, L.M.; GOH. K.M.; NEWMAN, R.H. Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed by ³¹P nuclear magnetic resonance analysis. **Journal of Soil Science**, v. 36, n. 2, p. 199-207, 1895.

COREY, R.B. Soil test procedures: Correlation, p. 15–22. BROWN, R. (ed.) **Soil testing: Sampling, correlation, calibration, and interpretation**. SSSA Special Publication 21. SSSA, Madison, WI. 1987.

COSTA, S.E.V.G.A. et al. Impact of an integrated no-till crop–livestock system on phosphorus distribution, availability and stock. **Agriculture, ecosystems & environment**, v. 190, p. 43-51, 2014.

COSTA, S.E.V.G.A. et al. Patterns in phosphorus and corn root distribution and yield in long-term tillage systems with fertilizer application. **Soil and Tillage Research**. v. 109, n. 1, p. 41–49, 2010.

CQFS-RS/SC – COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO. **Manual de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 2016. 404p.

CROSS, A. F; SCHLESINGER, W. H. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. **Geoderma**, v 64, p.197-214, 1995.

DA SILVA, F. N.; et al. Crescimento e produção de grãos da soja sob diferentes doses e fontes em solos distintos. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.33, n.5, p.1220-1227, 2009.

DALAL, R. C. Soil organic phosphorus. **Advances in Agronomy**, v 29, p. 83-117, 1977.

DICK, W.A.; TABATABAI, M.A. Determination of orthophosphate in aqueous solutions containing labile organic and inorganic phosphorus compounds. **Journal of Environment Quality**, v. 6, n. 1, p. 82-85, 1977.

DOTANIYA, M.L.; MEENA, V.D. Rhizosphere effect on nutrient availability in soil and its uptake by plants: a review. **Proceedings of the National Academy of Sciences -Section B: Biological Sciences**, v. 85, n. 1, p. 1-12, 2015.

ELSER, J.; BENNETT, E. Phosphorus cycle: a broken biogeochemical cycle. **Nature**, v.478, n.7367, p. 29, 2011.

FAGERIA, N.K.; SANTOS, A.B. Lowland rice response to thermophosphate fertilization. **Communications in soil science and plant analysis**, v. 39, n. 5-6, p. 873-889, 2008.

FINK, J.R. et al. Adsorption and desorption of phosphorus in subtropical soils as affected by management system and mineralogy. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 62-68, 2016b.

FINK, J.R. et al. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 40, n. 4, p. 369-379, 2016

FRANCISCO, E. A. B.; CÂMARA, D. S. G. M.; SEGATELLI, C. R. Estado nutricional e produção do capim-pé-de-galinha e da soja cultivada em sucessão em sistema antecipado de adubação. **Bragantia**, v.66, n.2, p.259-266, 2007.

GALETTO, S. L. et al. Availability of phosphorus for maize in crop-livestock integration system. **Revista Ciência Agronômica**, v. 45, n.5, p. 956-967, 2014b.

GALETTO, S. L. et al. Grain crops and forage yield resulting from the use of phosphates en integrated production system. **Revista Ciência Agronômica**, v.45, n.5, p. 931-945, 2014a.

GATIBONI, L. C. et al. Biodisponibilidade de formas de fósforo acumuladas em solo sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 4, p. 691-699, 2007.

GATIBONI, L. C.; CONDRON, L. M. A rapid fractionation method for assessing key soil phosphorus parameters in agroecosystems, **Geoderma**, v. 385, p. 114893, 2021. doi:10.1016/j.geoderma.2020.114893.

GEELHOED, J.S.; HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: single anion and competitive adsorption. **Geochimica et cosmochimica acta**, v. 61, n. 12, p. 2389-2396, 1997.

GÉRARD, F. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils—A myth revisited. **Geoderma**, v. 262, p. 213-226, 2016.

GERKE, J.; HERMANN, R. Adsorption of Orthophosphate to Humic-Fe-Complexes and to Amorphous Fe-Oxide. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, v. 155, n. 3, p. 233-236, 1992.

GUARESCHI, R.F. et al. Adubação fosfatada e potássica na semeadura e a lanço antecipada na cultura da soja cultivada em solo de Cerrado. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 29, n. 4, p. 769-774, 2008.

GUERA, K. C. S.; FONSECA, A. F. DA. Soil Phosphorus in an Integrated Crop-livestock System under Anticipated Phosphates Fertilization. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, p. 1–13, 8 Feb. 2021.

GUERA, K. C. S.; FONSECA, A. F.; RIBEIRO, F. Stocks and Distribution of Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus and Sulfur in an Integrated Crop-Livestock System Treated with Phosphates. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 63, n. spe, e20190520, 2020.

GUERA, K.C. S.; DA FONSECA, A.F.; HARKATIN, S. Phosphorus use in soybean in integrated production system under anticipation of phosphate fertilization. **Revista Ciência Agronômica**, v. 51, n. 3, p. 1-7, 2020

GUERA, K.C.S. **Mudanças na fertilidade do solo em sistema integrado de produção agropecuária decorrente da aplicação anual de fosfatos na superfície: efeitos em longo prazo**. 2018, 57f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.

HANSEL, F.D. et al. Deep banding increases phosphorus removal by soybean grown under no-tillage production systems. **Agronomy Journal**, v. 109, n. 3, p. 1091-1098, 2017.

HARKATIN, S. **Aplicação de fosfatos em sistema integrado de produção agropecuária: aproveitamento pela soja e atributos quali-quantitativos do azevém anual**. 2014, 89f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.

HAVLIN, J.L. et al. **Soil fertility and fertilizers: an introduction to nutrient management**, 8th ed., New Jersey: Pearson Education, 2014. 516 p.

HAYNES, R. J.; WILLIAMS, P.H. Nutrient cycling and soil fertility in the grazed pasture ecosystem. **Advances in Agronomy**, v. 49, p. 119–199, 1993.

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, n. 5, p. 970-976, 1982.

HENDRICKSON, J.; COLAZO, J.C. Using crop diversity and conservation cropping to develop more sustainable arable cropping systems. In: LEMAIRE, G. et al. **Agroecosystem diversity: Reconciling contemporary agriculture and environmental quality**. London: Academic Press, 2019. p. 93-108.

HINSINGER, P. et al. Acquisition of phosphorus and other poorly mobile nutrients by roots. Where do plant K nutrition models fail? **Plant Soil**, v. 348, n. 1, p. 29-61, 2011.

HOROWITZ, N.; MEURER, E.J. Eficiência agronômica dos fosfatos naturais. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S.R.S.; **Fósforo na agricultura brasileira**. Piracicaba: POTAFOS, 2004. p. 665-687.

JOHNSTON, E.A. et al. Phosphorus: its efficient use in agriculture. In: **Advances in Agronomy**. Academic Press, p. 177-228, 2014.

KHIARI, L. et al. An Agri-Environmental Phosphorus Saturation Index for Acid Coarse-Textured Soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 29, n. 5, p. 1561-1567, 2000.

KIM, S. ppcor: an R package for a fast calculation to semi-partial correlation coefficients. **Communications for statistical applications and methods**, v. 22, n. 6, p. 665, 2015.

KOPITTKE, P. M. et al. Global changes in soil stocks of carbon, nitrogen, phosphorus, and sulphur as influenced by long-term agricultural production. **Global Change Biology**, v. 23, n. 6, p. 2509-2519, 2017.

KORNDÖRFER, G.H. et al. Efeito do silicato de cálcio no teor de silício no solo e na produção de grãos de arroz de sequeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, n. 3, p. 635-641, 1999.

KUDEYAROVA, A.Y.; ALEKSEEVA, T.V.; ELFIMOV, E.I. Dissolution of gibbsite and its transformation to taranakite depending on the concentration of phosphate anions in the solution. **Eurasian Soil Science**, v. 49, n. 2, p. 180-193, 2016.

KUNRATH, T. R. et al. Management targets for continuously stocked mixed oat 9 annual ryegrass pasture in a no-till integrated crop–livestock system. **European Journal of Agronomy**, v.57, p.71–76, 2014.

LEMAIRE G. et al. Integrated crop–livestock systems: strategies to achieve synergy between agricultural production and environmental quality. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 190, p. 4-8, 2014.

LI, M.; HOU, Y. L.; ZHU, B. Phosphorus sorption-desorption by purple soils of China in relation to their properties. **Australian Journal of Soil Research**, v. 45, p. 185-189, 2007.

LIU, F.; HE, J.; COLOMBO, C. Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate. **Soil Science**, v. 164, n. 3, p. 180-189, 1999.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2.ed. Piracicaba: Potafos, 1997. 319p.

MARTINS, A.P. et al. Long-, medium-and short-term dynamics of soil acidity in an integrated crop–livestock system under different grazing intensities. **Nutrient cycling in agroecosystems**, v. 104, n. 1, p. 67-77, 2016.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron Oxide Removal From Soils and Clays By a Dithionite–Citrate System Buffered With Sodium Bicarbonate, In **Clays and clay minerals: proceedings of the Seventh National Conference**. Clays and Clay Minerals, v. 7, p. 317-327, 1960.

MENEZES-BLACKBURN, D. et al. Opportunities for mobilizing recalcitrant phosphorus from agricultural soils: a review. **Plant Soil**, v. 427, n. 1-2, p. 5-16, 2018.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos**. 2019. Disponível em <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes>> Acesso em 17.jun.2021.

MORAES, A. et al. Integrated crop–livestock systems in the Brazilian subtropics. **European Journal of Agronomy**, v. 57, p. 4-9, 2014

MORAES, A. et al. Integrated crop–livestock systems in the Brazilian subtropics. **European Journal of Agronomy**, v. 57, p. 4-9, 2014

MURPHY, J.; RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphates in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: UFV, DPS, 1999. 399p.

OBIHARA, C.H.; RUSSELL, E.W. Specific adsorption of silicate and phosphate by soils. **Journal of Soil Science**, v. 23, n. 1, p. 105-117, 1972.

OLIVEIRA JUNIOR, A.; PROCHNOW, L.I.; KLEPKER, D. Eficiência agronômica de fosfato natural reativo na cultura da soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, n. 5, p. 623-631, 2008.

OLIVEIRA, C. M. B. et al. Capacidade máxima de adsorção de fósforo e constante de energia em Latossolo Bruno em razão de diferentes ajustes do modelo Langmuir. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 6, p. 1805-1815, 2014.

OLIVEIRA, J. S. et al. Soil properties governing phosphorus adsorption in soils of Southern Brazil. **Geoderma Regional**, v. 22, p. e00318, 2020.

OLSEN, S.R.; KHASAWNEH, F.E. Use and limitations of physical-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLES, E.C.; KAMPRATH, E.J. **The role of phosphorus in agriculture**, 1980. p. 361-410.

OLSEN, S.R.; WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Science Society of America Journal**, v. 21, n. 2, p. 144-149, 1957.

OSSANI, P.C.; CIRILLO, M.A. **MVar. pt-package: Análise multivariada (brazilian portuguese)**. 2020. Disponível em <<https://cran.r-project.org/web/packages/MVar.pt/MVar.pt.pdf>>. Acesso em 24 jul. 2020.

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

PAULETTI, V. **Nutrientes: teores e interpretações**. Fundação ABC para Assistência e Divulgação Técnica Agropecuária, 2004.

PAULETTI, V.; et al. Atributos químicos de um Latossolo Bruno sob sistema plantio direto em função da estratégia de adubação e do método de amostragem de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, p.581-590, 2009.

PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F.; ZEMPULSKI, H. C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de análise química do solo e controle de qualidade**. Londrina: Instituto Agrônomo do Paraná, 1992. 38p. (Circular, 76).

PAVINATO, P. S.; CERETTA, C. A. Fósforo e potássio na sucessão trigo/milho: épocas e formas de aplicação. **Ciência Rural**, v.34, p.1779-1784, 2004.

PAVINATO, P.S.; MERLIN, A.; ROSOLEM, C. A. Phosphorus fractions in Brazilian Cerrado soils as affected by tillage. **Soil and Tillage Research**, v. 105, n. 1, p. 149-155, 2009.

PRICE, J.F., SCHWEIGERT, B.S. **Ciencia de la carne y de los productos carnicos**. Zaragoza: Acribia, 1976. 668p.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2017. 420p

RAIJ, B. V.; J. A. QUAGGIO. Determinação de fósforo, cálcio, magnésio e potássio extraídos com resina trocadora de íons. In: **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**, ed. RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C. DE.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285p.

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

RANNO, S. K. et al. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 1, p. 21-28, 2007.

RHEINHEIMER, D.S.; ANGHINONI, I. Distribuição do fósforo inorgânico em sistemas de manejo de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 1, p. 151-160, 2001.

RHEINHEIMER, D.S.; ANGHINONI, I.; CONTE, E. Sorção de fósforo em função do teor inicial e de sistemas de manejo de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, n. 1, p. 41-49, 2003.

RODRIGUES, M. et al. Legacy phosphorus and tillage agriculture in tropical oxisols of the Brazilian savana. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 1050-1061, 2016.

ROWE, H. et al. Integrating legacy soil phosphorus into sustainable nutrient management strategies for future food, bioenergy and water security. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 104, n. 3, p. 393-412, 2016.

SAGGAR, S.; HEDLEY, M.J.; WHITE, R.E.A. A simplified resin membrane technique for extracting phosphorus from soils. **Fertilizer Research**, v. 24, n. 3, p. 173-180, 1990.

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

SANTOS, S.R. et al. Citric acid influence on soil phosphorus availability. **Journal of Plant Nutrition**, v. 40, n. 15, p. 2138-2145, 2017.

SANYAL, S.K.; DATTA, S.K. Chemistry of phosphorus transformations in soil. In: **Advances in Soil Science**. Springer, New York, NY, 1991. p. 1-120.

SAS System. **SAS Institute Inc. SAS OnlineDoc® 9.1.2**. Cary, NC: SAS Institute, 2010.

SATTARI, S. Z. et al. Negative global phosphorus budgets challenge sustainable intensification of grasslands. **Nature communications**, v. 7, p. 10696, 2016.

SCHLINDWEIN, J. A.; BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Soil phosphorus available for crops and grasses extracted with three soil-test methods in southern Brazilian soils amended with phosphate rock. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 42, n. 3, p. 283-292, 2011.

SCHLINDWEIN, J. A.; GIANELLO, C. Calibração de métodos de determinação de fósforo em solos cultivados sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2037-2049, 2008.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. **Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde**, v. 105, n. 3, p. 194-202, 1964.

SHARPLEY, A. Phosphorus availability. In: **Handbook of soil science: Resource management and environmental impacts**, ed. P. M. Huang, L. Yuncong, and M. E. Summer, 2nd ed. Florida: CRC Press, 11-14 – 11-37, 2000.

SILVA, F.C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2 ed. Brasília: EMBRAPA Informação Tecnológica, 2009. 627p.

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

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO / NÚCLEO ESTADUAL PARANÁ. **Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná**. Curitiba: SBCS/NEPAR, 2017. 482p.

SOLTANGHEISI, A. et al. Cover Cropping May Alter Legacy Phosphorus Dynamics Under Long-Term Fertilizer Addition. **Frontiers in Environmental Science**, v. 8, p. 13, 2020.

SOUSSANA, J.F.; LEMAIRE, G. Coupling carbon and nitrogen cycles for environmentally sustainable intensification of grasslands and crop-livestock systems. **Agriculture, ecosystems & environment**, v. 190, p. 9-17, 2014.

SOUZA, R.M. et al. Eficiência agronômica de fosfatos de rocha em solo com elevado teor de cálcio trocável. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 6, p. 1816-1825, 2014.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. Florida: Academic Press, 2003. 352 p.

TELES, A.P.B. et al. Do cover crops change the lability of phosphorus in a clayey subtropical soil under different phosphate fertilizers?. **Soil Use and Management**, v. 33, n. 1, p. 34-44, 2017.

TENG, Z. et al. Increasing plant availability of legacy phosphorus in calcareous soils using some phosphorus activators. **Journal of Environmental Management**, v. 256, p. 109952, 2020.

THERNEAU, T. et al. **Package ‘rpart’**. 2015. Disponível em <<https://cran.r-project.org/web/packages/rpart/rpart.pdf>>. Acesso em 24 jul. 2020.

TIAN, J. et al. Accumulation and distribution of phosphorus in the soil profile under fertilized grazed pasture. **Agriculture, ecosystems & environment**, v. 239, p. 228-235, 2017.

TIESSEN, H.J.W.B.; STEWART, J.W.B.; COLE, C.V. Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, n. 4, p. 853-858, 1984.

VILAR, C.C. et al. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 4, p. 1059-1068, 2010.

WITHERS, P.J.A et al. Transitions to sustainable management of phosphorus in Brazilian agriculture. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1-13, 2018.

XU, R.; JIANG, J.; CHENG, C. Effect of Ionic Strength on Specific Adsorption of Ions by Variable Charge Soils: Experimental Testification on the Adsorption Model of Bowden et al. In: XU, J.; HUANG, P.M. **Molecular Environmental Soil Science at the Interfaces in the Earth’s Critical Zone**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010. p. 78-80.