

MODIFICAÇÕES NAS FORMAS DE FÓSFORO DO SOLO APÓS EXTRAÇÕES SUCESSIVAS COM MEHLICH-1, MEHLICH-3 E RESINA TROCADORA DE ÂNIONS⁽¹⁾

Luciano Colpo Gatiboni⁽²⁾, João Kaminski⁽³⁾ & Danilo Rheinheimer dos Santos⁽⁴⁾

RESUMO

O fósforo encontra-se no solo em diversas formas, que variam de acordo com a natureza química dos compostos a que está ligado e à energia de ligação com estes. Assim, a labilidade das formas de P do solo é variável e os métodos de rotina utilizados para avaliação da disponibilidade para as plantas devem ser hábeis em dessorver as formas que têm capacidade de sustentar a absorção das plantas. O objetivo do presente trabalho foi estudar o modo de ação de extratores por meio do acompanhamento das modificações ocorridas nas formas de P do solo após três e treze extrações sucessivas com os métodos Mehlich-1, Mehlich-3 e resina trocadora de ânions (RTA). Foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho distroférico típico cultivado sob sistema plantio direto e que recebeu, nos últimos seis anos, doses anuais de 0, 30, 60, 90 e 120 kg ha⁻¹ P₂O₅, totalizando 0, 180, 360, 540 e 720 kg ha⁻¹ P₂O₅. Após as extrações sucessivas com os métodos, o solo remanescente foi seco em estufa e realizado o fracionamento químico do P, segundo o fracionamento de Hedley. Os resultados obtidos mostraram que os métodos Mehlich-1 e resina trocadora de ânions atuavam principalmente sobre as frações inorgânicas, sendo parte do P dessorvido por esses extratores readsorvido aos colóides do solo, enquanto o método Mehlich-3 provocava a dessorção de P tanto de formas inorgânicas como de orgânicas. Os métodos Mehlich-1, Mehlich-3 e RTA dessorveram o P de acordo com a labilidade no solo, extraíndo, primeiramente, as formas mais lábeis e, posteriormente, as de menor labilidade.

Termos de indexação: fracionamento de fósforo, métodos de extração, disponibilidade de fósforo.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor. Trabalho financiado pelo CNPq/PRONEX e FAPERGS. Recebido para publicação em agosto de 2003 e aprovado em março de 2005.

⁽²⁾ Professor da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. Rua Benjamin Constant 164-D, CEP 89806-070 Chapecó (SC). E-mail: gatiboni@udesc.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. CEP 97105-900 Santa Maria (RS). E-mail: kaminski@ccr.ufsm.br

⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Solos, UFSM. E-mail: danilor@smail.ufsm.br

SUMMARY: ALTERATIONS IN SOIL PHOSPHORUS FORMS AFTER SUCCESSIVE EXTRACTIONS WITH MEHLICH-1, MEHLICH-3 AND ANION EXCHANGE RESIN METHODS

Phosphorus is found in the soil in several forms that vary according to the chemical nature of the compounds and the bound energy. Therefore, methods for routine evaluation for the availability of P to plants should be able to extract the forms that sustain the plant uptake. This study evaluated the mode of action of Mehlich-1, Mehlich-3 and anion exchange resin (AER) methods by observing the modifications in soil P forms after three and thirteen successive extractions. Samples of a Rhodic Hapludox that had been cultivated under no-tillage and treated with annual doses of 0, 30, 60, 90, and 120 kg ha⁻¹ P₂O₅, totalling 0, 180, 360, 540, and 720 kg ha⁻¹ P₂O₅ throughout the previous six years were used. After the successive extractions, the remaining soil was oven-dried and submitted to soil P fractionation according to Hedley's procedure. Results showed that Mehlich-1 and AER methods extract mainly the inorganic forms, and a portion of desorbed P is readsorbed to the colloids. Mehlich-3 promotes the desorption of inorganic and organic P forms. Phosphorus desorption by Mehlich-1, Mehlich-3 and AER occurs according to its lability in the soil, extracting the most labile forms first, followed by those of lower lability.

Index terms: phosphorus fractionation, extraction methods, phosphorus availability.

INTRODUÇÃO

O P total do solo é particionado em diversas formas, variáveis com sua natureza química e com a energia da interação com os colóides. Quanto à natureza do composto, o P pode ser encontrado como P orgânico diéster, P orgânico monoéster, P inorgânico em ligações com Fe, Al, Ca, argilas silicatadas e óxidos, dentre outras. Já, quanto à energia de ligação, o P pode estar associado a outros íons ou moléculas em ligações monodentadas, bidentadas e bionucleadas (Dalal, 1977; Parfitt, 1978).

Assim, as formas de P do solo têm diferentes capacidades de dessorção e abastecimento da solução do solo, segundo sua natureza química e energia de ligação. Na avaliação da fertilidade do solo, independentemente da sua natureza química, o P é dividido de acordo com a facilidade de reposição do P da solução do solo, sendo dividido em formas lábeis, moderadamente lábeis e não-lábeis. Essa classificação é bastante acadêmica, mas ajuda no entendimento da dinâmica do P.

Para avaliar efetivamente as formas de P do solo, pode-se utilizar a técnica de fracionamento proposta por Hedley et al. (1982), que usa, seqüencialmente, extratores de menor a maior poder de dessorção e permitem a separação das formas de P segundo sua natureza (orgânica ou inorgânica) e facilidade de dessorção (Cross & Schlesinger, 1995).

Quando o objetivo da análise do P do solo é a estimativa da disponibilidade para as plantas a curto prazo, têm-se utilizado extratores de menor poder de extração, que têm ação físico-química sobre as formas com menor energia que, em última análise, são as responsáveis pela capacidade de suprimento

às plantas. No entanto, a eficiência dos extratores em predizer o estado da disponibilidade depende da sua seletividade sobre as formas inorgânicas ou orgânicas que predominam no grupo de solos avaliados (Fixen & Grove, 1990; Silva & Raij, 1999). Em solos carentes em P, formas de menor labilidade podem atuar no seu tamponamento, o que não se verifica em solos com disponibilidade de média a alta (Gatiboni, 2003). Por isso, há preocupação de entender o modo de ação dos extratores de rotina para avaliar sua capacidade de acesso a formas menos disponíveis quando do uso em solos de menor disponibilidade.

Embora os procedimentos de rotina indicados para extratores de P estabeleçam uma só extração da amostra avaliada, alguns trabalhos mostram que a utilização de extrações sucessivas com esses mesmos métodos possibilita a ampliação do valor de P dessorvido do solo, ultrapassando os teores ditos lábeis, inferindo que os métodos de rotina, em extrações simples, acessam apenas parte do P potencialmente disponível às plantas (Campello et al., 1994; McKean & Warren, 1996; Rheinheimer et al., 2000; Gatiboni et al., 2002). Extrações sucessivas também permitem acompanhar, com maior segurança, as modificações provocadas pelos extratores nas formas de P do solo.

Rheinheimer et al. (2000), após realizarem 10 extrações sucessivas com resina trocadora de ânions (RTA) em amostras de solos do Rio Grande do Sul e posterior fracionamento, observaram que, em média, 79 % do fator quantidade foi tamponado pelas frações inorgânicas extraídas com NaOH 0,1 e 0,5 mol L⁻¹ e 20 % pela fração extraída com NaHCO₃ 0,5 mol L⁻¹, porém não avaliaram a dessorção das formas

orgânicas. Com isso, os autores alertaram que o extrator NaOH 0,1 mol L⁻¹, que estima formas de P de labilidade intermediária, poderia ser utilizado para avaliação do P potencialmente disponível.

Não há estudos sobre a ação dos extratores Mehlich-1 (Mehlich, 1953) e Mehlich-3 (Mehlich, 1984) sobre as formas orgânicas de P, embora se saiba que ajam principalmente sobre formas inorgânicas ligadas ao Ca e, em menor magnitude, àquelas ligadas ao Fe e Al (Fixen & Grove, 1990). Assim, é necessário estudar a ação dos extratores sobre as formas orgânicas de P, podendo as de maior labilidade atuar significativamente na reposição dos teores da solução do solo, quando da absorção pelas plantas (Adepetu & Corey, 1976; Sharpley et al., 1987; Maroko et al., 1999).

O objetivo do presente trabalho foi estudar o modo de ação dos extratores por meio das modificações ocorridas nas formas de P do solo após extrações sucessivas com os extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e RTA.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo da Universidade Federal de Santa Maria. Foram utilizadas amostras de um experimento do município de Santo Ângelo (RS), instalado em um solo classificado como Latossolo Vermelho distroférrico típico (Streck et al., 2002), sob sistema plantio direto por seis anos. Foram coletadas amostras de solo da profundidade de 0-10 cm que receberam, anualmente, 0, 30, 60, 90 e 120 kg ha⁻¹ P₂O₅, totalizando 0, 120, 360, 540 e 720 kg ha⁻¹ P₂O₅ no momento da coleta das amostras. Após a coleta, o solo foi seco ao ar, moído, passado em peneira de malha 2 mm e acondicionado em sacos de polietileno. A análise do solo no momento da coleta seguiu os métodos descritos por Tedesco et al. (1995) e apresentou 640 g kg⁻¹ de argila; 18 g kg⁻¹ de matéria orgânica; pH-H₂O 4,8; índice SMP 5,7; 2,41 cmol_c kg⁻¹ de Ca²⁺; 1,10 cmol_c kg⁻¹ de Mg²⁺; 0,85 cmol_c kg⁻¹ de Al³⁺ e 310 mg kg⁻¹ de K⁺.

As amostras de solo foram submetidas a extrações sucessivas com os métodos Mehlich-1 (Mehlich, 1953), Mehlich-3 (Mehlich, 1984) e RTA em lâminas descritas por Tedesco et al. (1995). As amostras foram arranjadas em duplicata, tendo sido submetidas a três ou a treze extrações sucessivas, quando os teores extraídos em cada extração tornaram-se baixos e constantes. Para as extrações, 1,000 g de solo foi acondicionado em tubos de centrifuga com tampa rosca e procedido o protocolo específico a cada método. Após o tempo de extração, as amostras foram centrifugadas a 6.000 rpm, analisando-se o teor de P no extrato e submetendo-

se o solo a uma nova extração. Não houve intervalo de descanso da amostra de solo entre uma extração sucessiva e outra, uma vez que, não se observaram diferenças na dessorção de P entre diferentes tempos de repouso das amostras (Campello et al., 1994; Rheinheimer et al., 2000). Informações adicionais sobre o procedimento de extrações sucessivas estão descritas em maiores detalhes em Gatiboni et al. (2002).

Após a última extração sucessiva prevista, o solo remanescente no tubo foi seco em estufa a 55 °C e o solo retirado do tubo e moído em gral de porcelana. O solo recuperado foi submetido ao fracionamento químico do P, segundo método desenvolvido por Hedley et al. (1982), com as modificações propostas por Condrón et al. (1985), descritas a seguir. Amostras de 0,500 g foram extraídas, seqüencialmente, com resina trocadora de ânions (placas AR 103 QDP 434, Ionics Inc.), NaHCO₃ 0,5 mol L⁻¹, NaOH 0,1 mol L⁻¹, HCl 1,0 mol L⁻¹ e NaOH 0,5 mol L⁻¹. Após a extração com NaOH 0,5 mol L⁻¹, o solo remanescente foi seco em estufa e submetido à digestão com H₂SO₄ + H₂O₂ + MgCl₂ saturado (Brookes & Powlson, 1981). O P inorgânico dos extratos alcalinos de NaHCO₃ e NaOH foi analisado pelo método de Dick & Tabatabai (1977). Nos extratos alcalinos, foi determinado o P total por digestão com persulfato de amônio + ácido sulfúrico em autoclave (USEPA, 1971), enquanto o P orgânico foi obtido pela diferença entre P total e o inorgânico. O P dos extratos ácidos foi determinado segundo o método de Murphy & Riley (1962).

O delineamento experimental utilizado foi um fatorial 5 x 3 x 3 inteiramente casualizado e com quatro repetições, sendo cinco doses de P (0, 120, 360, 540 e 720 kg ha⁻¹ P₂O₅): os métodos de extrações sucessivas (Mehlich-1, Mehlich-3 e RTA), e o número de extrações sucessivas (zero, três ou treze). Os dados foram submetidos à análise da variância e, quando dos efeitos e interações significativos, as médias foram comparadas pelo teste da diferença mínima significativa (DMS) com 5 %.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de P nas diferentes formas ou frações após as extrações sucessivas com Mehlich-1 são mostrados no quadro 1. Pode-se observar que a forma mais lábil de P inorgânico (P_{iRTA}), que é extraída por resina de troca aniônica no fracionamento, foi praticamente toda dessorvida já com três extrações, não sendo modificada até a décima terceira extração. Isso indica que, após a terceira, as extrações subseqüentes dessorveram P de frações de menor labilidade. As extrações sucessivas com Mehlich-1 não provocaram modificações na fração P_{i bic} dos tratamentos com menor adição de P (0, 180 e 360 kg ha⁻¹ P₂O₅), mas provocaram diminuição dos

teores nos tratamentos com maiores doses de P adicionadas (540 e 720 kg ha⁻¹ P₂O₅). Como o P extraído por bicarbonato também é reconhecido como uma forma lábil (Cross & Schlesinger, 1995), o comportamento observado mostra que a dessorção é proporcional à quantidade de P acumulada pela adubação. Esse comportamento também foi observado na fração inorgânica extraída com NaOH 0,1 mol L⁻¹ (P_{hid}), para a qual nas menores doses não foi observada diminuição dos teores após as extrações sucessivas, ocorrendo apenas nos tratamentos com 540 e 720 kg ha⁻¹ P₂O₅ (Quadro 1).

A fração extraída com HCl 1 mol L⁻¹ (P_{HCl}), tida como proveniente de compostos ligados ao Ca (Cross & Schlesinger, 1995), não foi atingida pelas extrações sucessivas com Mehlich-1 (Quadro 1), o que aparentemente contradiz as afirmações de Fixen & Grove (1990), que dizem que este extrator extrai

preferencialmente compostos de P-Ca. Todavia, como o solo utilizado apresenta avançado grau de intemperismo, é provável que a presença deste tipo de composto já tenha sido muito reduzida.

A forma inorgânica de P extraída com NaOH 0,5 mol L⁻¹ (P_{hid05}) foi pouco modificada pelas extrações sucessivas com Mehlich-1 (Quadro 1), sendo observado apenas um pequeno aumento de P, principalmente após três extrações sucessivas, no tratamento testemunha (0 kg ha⁻¹ P₂O₅), o que pode ser devido à reabsorção de P proveniente de outras frações por causa da alta avidéz por P dos sítios de adsorção neste tratamento. A reabsorção de P durante o processo de extração do Mehlich-1 é um fenômeno conhecido, no qual, após a dessorção, parte do extraído retorna aos sítios de adsorção pelo aumento da avidéz destes (Cajuste & Kussow, 1974; Novais & Smyth, 1999).

Quadro 1. Teores de diferentes formas de fósforo no solo antes e depois de três e treze extrações sucessivas com Mehlich-1

Forma de fósforo	Número de extração sucessiva	Dose de P ₂ O ₅ (kg ha ⁻¹)				
		0	180	360	540	720
mg kg ⁻¹						
Formas inorgânicas						
P _{IRTA} (RTA) ⁽¹⁾	0 ⁽³⁾	7 a ⁽²⁾	11 a	13 a	23 a	29 a
	3	1 b	1 b	1 b	3 b	3 b
	13	1 b	1 b	1 b	2 b	2 b
P _{ibic} (NaHCO ₃ 0,5 mol L ⁻¹)	0	5 a	7 b	8 c	16 b	18 a
	3	7 a	10 a	11 a	18 a	19 a
	13	8 a	9 ab	10 b	14 c	14 b
P _{hid} (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	0	53 a	58 c	65 a	97 b	110 a
	3	75 a	82 a	83 a	112 a	116 a
	13	66 a	70 b	79 a	81 b	92 b
P _{HCl} (HCl 1,0 mol L ⁻¹)	0	8 a	11 a	11 a	13 b	13 b
	3	10 a	12 a	12 a	15 a	16 a
	13	10 a	11 a	11 a	13 b	13 b
P _{hid05} (NaOH 0,5 mol L ⁻¹)	0	79 b	83 a	92 a	101 a	111 a
	3	118 a	107 a	102 a	99 a	94 a
	13	93 b	94 a	107 a	103 a	103 a
P _{res} (H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ + MgCl ₂)	0	433 a	451 a	443 a	451 a	456 a
	3	361 b	385 b	421 a	428 a	414 a
	13	334 b	389 b	395 a	424 a	421 a
Formas orgânicas						
P _{obic} (NaHCO ₃ 0,5 mol L ⁻¹)	0	14 b	14 b	15 b	14 b	14 b
	3	31 a	35 a	38 a	35 a	34 a
	13	30 a	33 a	35 a	36 a	37 a
P _{ohid} (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	0	89 a	93 a	87 a	100 a	104 a
	3	67 c	94 a	97 a	109 a	110 a
	13	77 b	102 a	87 a	104 a	114 a
P _{ohid05} (NaOH 0,5 mol L ⁻¹)	0	36 a	49 a	42 a	35 b	25 a
	3	17 a	44 ab	34 b	57 a	57 a
	13	28 a	37 b	25 c	31 b	31 a

⁽¹⁾ Entre parênteses é mostrado o extrator utilizado para cada forma de fósforo. ⁽²⁾ Médias seguidas da mesma letra entre as extrações e dentro da mesma forma de fósforo não diferem entre si pelo teste DMS (P < 0,05). ⁽³⁾ Solo original sem extrações sucessivas previamente ao fracionamento.

Nos tratamentos 0 e 180 kg ha⁻¹ P₂O₅, as extrações sucessivas com Mehlich-1 provocaram dessorção de P da fração residual (P_{res}), indicando que, nestes tratamentos, pela baixa quantidade de P acumulada nas formas de labilidade intermediária, a fração de maior recalcitrância foi atingida pelo extrator (Quadro 1). Já, nos tratamentos com maior adição de P, o P_{res} não foi modificado, indicando que o P dessorvido pelas extrações sucessivas foi proveniente de frações mais lábeis que o P_{res} (Pi_{RTA}, Pi_{bic} e Pi_{hid}). Com isso, parece que o Mehlich-1 dessorve P das diferentes formas obedecendo sua labilidade ou capacidade de dessorção, mas, quando a quantidade de P nas formas mais lábeis é baixa, a fração residual é afetada, como observado por Gatiboni et al. (2002).

Já o teor de P orgânico extraído com NaHCO₃ 0,5 mol L⁻¹ (Po_{bic}) aumentou em relação ao teor original (Quadro 1), enquanto o P orgânico extraído com NaOH 0,1 mol L⁻¹ (Po_{hid}) e NaOH 0,5 mol L⁻¹ (Po_{hid05}), principalmente o segundo, apresentou

diminuição após as extrações sucessivas. Isso pode ter ocorrido porque as extrações sucessivas causaram a destruição dos microagregados do solo, retirando a proteção física da matéria orgânica e expondo-a para o ataque do bicarbonato, visto que se trata de um solo muito argiloso, rico em óxidos e, portanto, com alta capacidade de proteção dos compostos orgânicos (Bayer, 1996).

Com relação ao extrator Mehlich-3 (Quadro 2), pode ser observado que a depleção do Pi_{RTA} após as três primeiras extrações não foi tão drástica como a ocorrida no Mehlich-1, sendo progressiva com o aumento das extrações. O teor na forma Pi_{bic} comportou-se de modo similar ao observado para o Mehlich-1, havendo pequeno aumento nos tratamentos com menores doses de P (0, 180 e 360 kg ha⁻¹ P₂O₅) e depleção de P nos tratamentos 540 e 720 kg ha⁻¹ P₂O₅ (Quadro 2).

Foi observado aumento do teor de Pi_{hid} após três extrações com Mehlich-3 e diminuição após treze extrações nos tratamentos 0, 180 e 360 kg ha⁻¹ P₂O₅,

Quadro 2. Teores de diferentes formas de fósforo no solo antes e depois de três e treze extrações sucessivas com Mehlich-3

Forma de fósforo	Número de extração sucessiva	Dose de P ₂ O ₅ (kg ha ⁻¹)				
		0	180	360	540	720
mg kg ⁻¹						
Formas inorgânicas						
Pi _{RTA} (RTA) ⁽¹⁾	0 ⁽³⁾	7 a ⁽²⁾	11 a	13 a	23 a	29 a
	3	4 b	5 b	6 b	10 b	12 b
	13	3 c	4 b	5 b	5 c	4 c
Pi _{bic} (NaHCO ₃ 0,5 mol L ⁻¹)	0	5 b	7 b	8 b	16 b	18 a
	3	8 a	11 a	11 a	19 a	20 a
	13	9 a	11 a	10 a	14 c	14 b
Pi _{hid} (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	0	53 b	58 c	65 b	97 ab	110 a
	3	80 a	90 a	93 a	113 a	117 a
	13	54 b	70 b	74 b	76 b	73 b
Pi _{HCl} (HCl 1,0 mol L ⁻¹)	0	8 a	11 b	11 a	13 b	13 a
	3	12 a	14 a	14 a	16 a	16 a
	13	10 a	11 b	12 a	12 b	12 a
Pi _{hid05} (NaOH 0,5 mol L ⁻¹)	0	79 a	83 a	92 a	101 c	111 b
	3	93 a	95 a	111 a	116 b	117 a
	13	110 a	114 a	125 a	124 a	126 a
P _{res} (H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ + MgCl ₂)	0	433 a	451 a	443 a	451 a	456 a
	3	447 a	451 a	441 a	440 a	438 a
	13	412 a	406 a	434 a	442 a	436 a
Formas orgânicas						
Po _{bic} (NaHCO ₃ 0,5 mol L ⁻¹)	0	14 b	14 a	15 a	14 b	14 b
	3	25 a	30 a	26 a	29 a	28 a
	13	24 a	25 a	26 a	27 a	28 a
Po _{hid} (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	0	89 a	93 a	87 a	100 a	104 a
	3	61 b	73 a	81 a	74 b	73 a
	13	79 a	84 a	79 a	96 a	97 a
Po _{hid05} (NaOH 0,5 mol L ⁻¹)	0	36 a	49 a	42 a	35 a	25 a
	3	40 a	45 a	20 b	27 a	18 a
	13	11 a	17 b	13 b	9 b	6 b

⁽¹⁾ Entre parênteses é mostrado o extrator utilizado para cada forma de fósforo. ⁽²⁾ Médias seguidas da mesma letra entre as extrações e dentro da mesma forma de fósforo não diferem entre si pelo teste DMS (P < 0,05). ⁽³⁾ Solo original sem extrações sucessivas previamente ao fracionamento.

podendo inferir que, inicialmente, houve readsorção de P nessa forma e, posteriormente, depleção (Quadro 2). Já nos tratamentos 540 e 720 kg ha⁻¹ P₂O₅, pelos maiores teores disponíveis, sempre houve depleção de P, similarmente ao observado no extrator Mehlich-1.

Igualmente ao observado com Mehlich-1, o uso do Mehlich-3 não afetou as formas Pi_{HCl} e Pi_{hid05}. O P_{res} também não foi modificado pelo Mehlich-3, mesmo nos tratamentos 0 e 180 kg ha⁻¹ P₂O₅, diferindo do observado com o uso do Mehlich-1, o que indica que este último é mais agressivo que o Mehlich-3.

Com o uso do Mehlich-3, as formas orgânicas de P (Po_{bic}, Po_{hid} e Po_{hid05}) foram modificadas de maneira diferente do ocorrido para o Mehlich-1. Embora também tenha sido observado aumento dos teores de Po_{bic} após as extrações sucessivas de acordo com a desagregação do solo, foi observada grande depleção do Po_{hid05}, cuja diferença de teores foi maior que o aumento observado no Po_{bic}. Isso indica que parte do Po total foi mineralizado durante as extrações sucessivas, o que pode ser devido à presença de EDTA na solução extratora do Mehlich-3,

que aumenta a capacidade de dessorção de compostos orgânicos (Tate & Newman, 1982).

O fracionamento não detectou depleção na forma Pi_{RTA} após as extrações sucessivas nos tratamentos 0, 180 e 360 kg ha⁻¹ P₂O₅ e detectou apenas uma pequena depleção nos tratamentos 540 e 720 kg ha⁻¹ P₂O₅ (Quadro 3). No entanto, Gatiboni et al. (2002) verificaram que, durante as extrações sucessivas com RTA, o montante de P extraído em cada extração baixou drasticamente a partir da quarta extração, chegando a quase zero na décima terceira extração. Assim, o restabelecimento dos altos teores observados na fração Pi_{RTA} do fracionamento pode ter ocorrido por causa da secagem da amostra, realizada entre a última extração sucessiva e o fracionamento, que, segundo Barrow (1987), pode desestabilizar as ligações químicas, facilitando a dessorção, embora isso não tenha sido observado por Campello et al. (1994) e Rheinheimer et al. (2000).

A reposição do teor na fração Pi_{RTA} foi feita pela fração Pi_{bic}, pois esta foi completamente dessorvida já na terceira extração sucessiva. A completa depleção do Pi_{bic} e aumento do Pi_{RTA} indica que os

Quadro 3. Teores de diferentes formas de fósforo no solo antes e depois de três e treze extrações sucessivas com resina trocadora de ânions

Forma de fósforo	Número de extração sucessiva	Dose de P ₂ O ₅ (kg ha ⁻¹)				
		0	180	360	540	720
mg kg ⁻¹						
Formas inorgânicas						
Pi _{RTA} (RTA) ⁽¹⁾	0 ⁽³⁾	7 b ⁽²⁾	11 a	13 a	23 a	29 a
	3	7b	12 a	13 a	18 b	19 b
	13	9 a	11 a	12 a	16 b	15 b
Pi _{bic} (NaHCO ₃ 0,5 mol L ⁻¹)	0	5 a	7 a	8 a	16 a	18 a
	3	0 b	0 b	0 b	0 b	1 b
	13	0 b	0 b	0 b	0 b	0 b
Pi _{hid} (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	0	53 a	58 a	65 a	97 a	110 a
	3	45 b	51 b	52 b	68 b	71 b
	13	39 c	45 c	45 c	48 c	50 c
Pi _{HCl} (HCl 1,0 mol L ⁻¹)	0	8 a	11 c	11 c	13 c	13 b
	3	10 a	13 a	15 a	17 a	17 a
	13	10 a	12 b	14 b	15 b	15 a
Pi _{hid05} (NaOH 0,5 mol L ⁻¹)	0	79 a	83 a	92 b	101 b	111 a
	3	107 a	116 a	124 a	128 a	126 a
	13	107 a	107 a	115 ab	122 a	129 a
P _{res} (H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ + MgCl ₂)	0	433 a	451 a	443 a	451 a	456 a
	3	408 a	443 a	413 a	423 b	419 b
	13	405 a	393 a	399 a	401 c	388 c
Formas orgânicas						
Po _{bic} (NaHCO ₃ 0,5 mol L ⁻¹)	0	14 a	14 b	15 a	14 c	14 b
	3	22 a	23 a	24 a	29 a	30 a
	13	20 a	20 ab	21 a	25 b	26 a
Po _{hid} (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	0	89 a	93 a	87 b	100 c	104 a
	3	85 a	84 a	94 b	117 b	117 a
	13	84 a	84 a	108 a	124 a	126 a
Po _{hid05} (NaOH 0,5 mol L ⁻¹)	0	36 a	49 a	42 a	35 a	25 a
	3	19 a	26 a	23 a	22 b	26 a
	13	29 a	37 a	30 a	27 ab	23 a

⁽¹⁾ Entre parênteses é mostrado o extrator utilizado para cada forma de fósforo. ⁽²⁾ Médias seguidas da mesma letra entre as extrações e dentro da mesma forma não diferem entre si pelo teste DMS (P < 0,05). ⁽³⁾ Solo original sem extrações sucessivas previamente ao fracionamento.

extratores atuam sobre as mesmas formas de P inorgânico, como relatado por Tiessen et al. (1984), Cross & Schlesinger (1995), Linnquist et al. (1997), Friessen et al. (1997), Guo & Yost (1998).

Parte do $P_{i_{hid}}$ foi desorvida quando das extrações sucessivas com RTA, indicando que este método age desorvendo formas de P obedecendo a sua energia de ligação, na ordem $P_{i_{RTA}}$, $P_{i_{bic}}$ e $P_{i_{hid}}$. Esses resultados concordam com os de Rheinheimer et al. (2000), que observaram que 20 % do P desorvido pelas extrações sucessivas com RTA foi proveniente da fração $P_{i_{bic}}$ e 79 % das frações $P_{i_{hid}}$ e $P_{i_{hid05}}$.

A fração $P_{i_{HCl}}$ foi pouco modificada pelas extrações, como ocorreu com os demais extratores (Quadros 1, 2 e 3). Esses resultados indicam que esta forma não compõe a fração disponível neste tipo de solo ou é inexpressiva como fonte de P, mesmo em solo com disponibilidade baixa, como já foi observado por Gatiboni (2003).

Houve pequena depleção do P_{res} e aumento na fração $P_{i_{hid05}}$, mostrando que as extrações sucessivas com RTA provocaram a saída de P da fração mais recalcitrante do solo e sua readsorção em formas de labilidade intermediária (Quadro 3).

As formas orgânicas de P também foram modificadas pelas extrações sucessivas com RTA, havendo

aumento nas frações $P_{o_{bic}}$ e $P_{o_{hid}}$ e pequena diminuição na fração $P_{o_{hid05}}$, principalmente nos solos com maior adição do fertilizante fosfatado (Quadro 3). Como o aumento nas frações mais lábeis de Po geralmente foi maior que a desorção do $P_{o_{hid05}}$, parte do Po foi proveniente da fração P_{res} , que contém P orgânico de alta recalcitrância.

Pelos resultados mostrados, observa-se que as extrações sucessivas com RTA provocam modificações em todas formas de P do solo, desorvendo as formas mais lábeis, mas promovendo reposição, mesmo que parcial, desses teores a partir de formas de menor labilidade, como também observado por Sharpley & Smith (1985), Guo & Yost (1998) e Gatiboni (2003) após o cultivo com plantas.

Para facilitar a comparação das modificações provocadas pelas extrações sucessivas, as formas de P do solo foram agrupadas em duas: o P geoquímico e o P biológico, como sugerido por Cross & Schlesinger (1995). O P geoquímico é a soma das formas inorgânicas mais o P residual, enquanto o P biológico é a soma das frações orgânicas. O P geoquímico, o biológico e o somatório de todas as frações do fracionamento são apresentados no quadro 4. Não houve diferenças ($P < 0,05$) do P geoquímico com as extrações sucessivas, embora tenha sido observada

Quadro 4. Alterações dos teores de fósforo geoquímico, biológico e total do solo depois de extrações sucessivas com Mehlich-1, Mehlich-3 e resina trocadora de ânions

Fração de P	Extrator prévio	Número extração	Dose de P_2O_5 (kg ha ⁻¹)				
			0	180	360	540	720
mg kg ⁻¹							
P geoquímico	Mehlich-1	0 ⁽²⁾	586 a ⁽¹⁾	620 a	632 a	700 a	737 a
		3	572 aB	598 aC	630 aB	674 abA	680 aA
		13	511 aB	574 aA	603 aA	644 bAB	645 aAB
	Mehlich-3	0	586 a	620 a	632 a	700 a	737 a
		3	645 aA	667 aA	648 aA	713 aA	720 aA
		13	598 aA	615 aA	660 aA	673 aA	665 aA
	RTA	0	586 a	620 a	632 a	700 a	737 a
		3	577 aB	635 aB	616 aB	654 abA	652 aA
		13	569 aB	567 aA	585 aA	602 bB	597 aB
P biológico	Mehlich-1	0	139 a	156 a	144 a	150 b	143 a
		3	114 aA	173 aA	169 aA	200 aA	201 aA
		13	136 aA	172 aA	147 aA	170 abA	182 aA
	Mehlich-3	0	139 a	156 a	144 a	150 a	143 a
		3	126 aA	147 abB	127 aB	130 bC	118 aC
		13	114 bB	126 bC	118 aB	133 bB	131 aB
	RTA	0	139 a	156 a	144 a	150 b	143 a
		3	126 aA	133 bC	141 aB	168 aB	174 aB
		13	133 aAB	140 bB	158 aA	176 aA	175 aA
Somatório total	Mehlich-1	0	725 a	776 a	776 a	850 ab	880 a
		3	686 aB	771 aB	799 aA	874 aA	882 aA
		13	646 aA	746 bA	750 aA	814 bA	826 aA
	Mehlich-3	0	725 a	776 a	776 a	850 a	880 a
		3	771 aA	814 aA	801 aA	843 abA	838 aA
		13	711 aA	741 aA	778 aA	806 bA	796 aAB
	RTA	0	725 a	776 a	776 a	850 a	880 a
		3	702 aB	767 aB	757 aB	822 aA	826 aA
		13	702 aA	708 aA	743 aA	778 aA	771 aB

⁽¹⁾ Médias seguidas da mesma letra, minúsculas, entre as extrações em cada método, e maiúsculas, entre os métodos em cada extração, não diferem entre si pelo teste DMS ($P < 0,05$). ⁽²⁾ Solo original sem extrações sucessivas previamente ao fracionamento.

diminuição nos teores após as extrações. Para o P biológico também houve pouca diferenciação estatística entre os teores antes e depois das extrações sucessivas. Houve diminuição média de 9,2, 3,4 e 10,4 % do P geoquímico com as extrações sucessivas com Mehlich-1, Mehlich-3 e RTA, respectivamente. Por outro lado, o P biológico aumentou, em média, 10,2 e 7,0 %, com as extrações por Mehlich-1 e RTA, e diminuiu 14,8 % com o uso de Mehlich-3. Isso indica que, enquanto os extratores Mehlich-1 e RTA agem exclusivamente sobre as formas inorgânicas de P, o Mehlich-3, em razão de sua composição, exerce ação conjugada, dessorvendo P de formas inorgânicas e orgânicas.

O somatório de todas as formas de P do fracionamento de Hedley (Quadro 4) mostra que o mesmo foi sensível às extrações sucessivas, havendo diminuição média de 5,6, 4,2 e 7,2 % no teor de P após a utilização de Mehlich-1, Mehlich-3 e RTA, respectivamente. No entanto, pelo fato de o teor total de P ser muito superior ao extraído pelos métodos, não houve, para a maioria dos casos, significância estatística da depleção observada.

CONCLUSÕES

1. Os métodos Mehlich-1 e resina trocadora de ânions extraíram P de formas inorgânicas, enquanto o método Mehlich-3 teve ação conjugada, dessorvendo P tanto de formas inorgânicas como de orgânicas.

2. A ordem de dessorção de P dos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e RTA foi similar, obedecendo sua labilidade no solo, seguindo a seqüência das formas mais lábeis para as de menor labilidade.

LITERATURA CITADA

- ADEPETU, J.A. & COREY, R.B. Organic phosphorus as a predictor of plant-available phosphorus in soils of southern Nigeria. *Soil Sci.*, 122:159-164, 1976.
- BARROW, N.J. Reactions with variable-charge soils. Dordrecht, Martinus Nijhoff., 1987. 191p.
- BAYER, C. Dinâmica da matéria orgânica em sistemas de manejo de solos. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996. 241p. (Tese de Doutorado)
- BROOKES, P.C. & POWLSON, D.S. Preventing phosphorus losses during perchloric acid digestion of sodium bicarbonate soil extracts. *J. Sci. Food Agric.*, 32:671-674, 1981.
- CAJUSTE, L.J. & KUSSOW, W.R. Use and limitations of the North Carolina method to predict available phosphorus in some Oxisols. *Trop. Agric.*, 51:246-252, 1974.
- CAMPELLO, M.R.; NOVAIS, R.F.; FERNANDEZ, I.E.R.; FONTES, M.P.F. & BARROS, N.F. Avaliação da reversibilidade de fósforo não-lábil para lábil em solos com diferentes características. *R. Bras. Ci. Solo*, 18:157-165, 1994.
- CONDIRON, 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. *J. Soil Sci.*, 36:199-207, 1985.
- 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*, 64:197-214, 1995.
- DALAL, R.C. Soil organic phosphorus. *Adv. Agron.*, 29:83-117, 1977.
- DICK, W.A. & TABATABAI, M.A. Determination of orthophosphate in aqueous solutions containing labile organic and inorganic phosphorus compounds. *J. Environ. Qual.*, 6:82-85, 1977.
- FIXEN, P.E. & GROVE, J.H. Testing soils for phosphorus. In: WESTERMAN, R.L., ed. *Soil testing and plant analysis*, 3.ed. Madison., Soil Science Society of America, 1990. p.141-180.
- FRIESEN, D.K.; RAO, I.M.; THOMAS, R.J.; OBERSON, A. & SANZ, J.I. Phosphorus acquisition and cycling in crop and pasture systems in low fertility tropical soils. *Plant Soil*, 196:289-294, 1997.
- GATIBONI, L.C. Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas. Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria, 2003. 231p. (Tese de Doutorado)
- GATIBONI, L.C.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D.S. & SAGGIN, A. Quantificação do fósforo disponível por extrações sucessivas com diferentes extratores em Latossolo Vermelho distroférrico. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:1023-1029, 2002.
- GUO, F. & YOST, R.S. Partitioning soil phosphorus into three discrete pools of differing availability. *Soil Sci.*, 163:822-833, 1998.
- 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 Sci. Soc. Am. J.*, 46:970-976, 1982.
- LINQUIST, B.A.; SINGLETON, P.W. & CASSMAN, K.G. Inorganic and organic phosphorus dynamics during a build-up decline of available phosphorus in a Ultisol. *Soil Sci.*, 162:254-264, 1997.
- MAROKO, J.B.; BURESH, R.J. & SMITHSON, P.C. Soil phosphorus fractions in unfertilized fallow-maize systems on two tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63:320-326, 1999.
- McKEAN, S.J. & WARREN, G.P. Determination of phosphate desorption characteristics in soils using successive resin extractions. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 27:2397-2417, 1996.

- MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH_4 by North Carolina Soil Testing Laboratoris. Raleigh, University of North Carolina, 1953. não publicado.
- MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: A modification of Mehlich-2 extractant. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 15:1409-1416, 1984.
- MURPHY, J. & RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27:31-36, 1962.
- NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, 30:01-46, 1978.
- RHEINHEIMER, D.S.; ANGHINONI, I. & KAMINSKI, J. Depleção do fósforo inorgânico de diferentes frações provocadas pela extração sucessiva com resina em diferentes solos e manejos. *R. Bras. Ci. Solo*, 24:345-354, 2000.
- SILVA, F.C. & RAIJ, B. van. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. *Pesq. Agropec. Bras.*, 34:267-288, 1999.
- SHARPLEY, A.N. & SMITH, S.J. Fractionation of inorganic and organic phosphorus in virgin and cultivated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:127-130, 1985.
- SHARPLEY, A.N.; TIESSEN, H. & COLE, C.V. Soil phosphorus forms extracted by soil tests as a function of pedogenesis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:362-365, 1987.
- STRECK, E.V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R.S.D.; KLAMT, E. NASCIMENTO, P.C. & SCHNEIDER, P. Solos do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002. 107p.
- TATE, K.R. & NEWMAN, R.K. Phosphorus fractions of a climosequence of soils in New Zeland tussock gassland.. *Soil Biol. Biochem.*, 14:191-196, 1982.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.
- TIESSEN, H.; STEWART, J.W.B. & COLE, C.V. Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:853-858, 1984.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Methods of chemical analysis for water and wastes. Cincinnati: USEPA, 1971. 312p.

