

REVERSIBILIDADE DO FÓSFORO NÃO-LÁBIL EM SOLOS SUBMETIDOS À REDUÇÃO MICROBIANA E QUÍMICA. I - ALTERAÇÕES QUÍMICAS E MINERALÓGICAS⁽¹⁾

Iván Ernesto Fernández R.⁽²⁾, Roberto Ferreira Novais⁽³⁾, Flancer Novais Nunes⁽⁴⁾ & João Carlos Ker⁽³⁾

RESUMO

Alterações no potencial redox (Eh) de solos, como ocorrem em solos hidromórficos, causam alterações significativas nas características químicas e mineralógicas dos solos e têm forte influência sobre o comportamento do P, alterando a relação entre suas formas lábil e não-lábil. O objetivo deste trabalho foi verificar o efeito de condições de baixo Eh na dissolução/reversibilidade de formas não-lábeis de P e solubilização/comportamento dos oxihidróxidos de Fe e Al. Para isso, amostras de 11 solos foram incubadas com 300 mg kg⁻¹ de P por 30 dias, com posterior exaustão do P-lábil por extrações sucessivas com resina de troca aniônica (RTA). Posteriormente, elas foram submetidas a um tratamento denominado redução microbiana com 0,1 mol L⁻¹ de sacarose, por 60 dias, com trocas desta solução a cada 15 dias. Os resultados obtidos foram comparados com outros quando a mesma dose de P foi aplicada após essa redução microbiana, seguida por extrações sucessivas do P-lábil com RTA. Mediram-se, ainda, em ambas as condições, na solução de sacarose em equilíbrio com os solos, os valores de Eh e pH, teores de Fe, Al e P, ao final de cada período de 15 dias, por ocasião da troca da solução. As amostras originais – não tratadas – dos solos foram, também, submetidas à complexação/redução com oxalato de amônio (Ox) ou com citrato-ditionito-bicarbonato de sódio (CDB). Foram feitas quatro extrações sucessivas com Ox e duas como CDB, determinando-se, após cada extração, em ambos os métodos, os valores de Eh, pH e os teores de Fe, Al e P. Posteriormente, as amostras residuais dos solos submetidos aos tratamentos com Ox e CDB receberam 300 mg kg⁻¹ de P. A diminuição dos valores de Eh pela adição de sacarose ou pelas extrações com Ox e CDB não favoreceu a reversibilidade de formas não-lábeis de P. A adição de P aos

⁽¹⁾ Recebido para publicação em junho de 2008 e aprovado em outubro de 2008.

⁽²⁾ Professor Associado, Faculdade de Ciências, Universidade de La Serena. Benavente 980, La Serena, Chile. E-mail: ifernandezrojas@hotmail.com

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa – UFV. E-mail: rfnovais@ufv.br; jcker@ufv.br

⁽⁴⁾ Doutorando em Solos e Nutrição de Plantas pelo Departamento de Solos, UFV. E-mail: flancernovais@yahoo.com.br

solos aparentemente promoveu maior estabilidade para a goethita, restringindo sua interferência no valor de Eh do solo, como, também, estabilizou a gibbsita, que passou a não interferir no pH do solo. Os resultados permitem aventar a hipótese de que o P aplicado proporcionaria efeito restritivo ao comportamento de oxihidróxidos.

Termos de indexação: Potencial redox, oxalato, CDB, oxihidróxidos de ferro e alumínio, alagamento.

SUMMARY: *REVERSIBILITY OF NON-LABILE PHOSPHORUS IN SOILS UNDER MICROBIAL AND CHEMICAL REDUCTION. I – CHEMICAL AND MINERALOGICAL ALTERATIONS*

Alterations in the redox potential (Eh) of soils, as observed in hydromorphic soils, cause significant alterations in the chemical and mineralogical soil characteristics and have a strong influence on the behavior of P, altering the ratio of the labile and non-labile forms. The purpose of this study was to verify the effect of conditions of low Eh on the dissolution/reversibility of non-labile P forms and solubilization/behavior of Fe and Al oxyhydroxides. Samples of 11 soils were incubated with 300 mg kg⁻¹ P for 30 days. Then the labile P was exhausted by successive extractions with anion exchange resin (AER). In a next step, the samples were treated by microbial reduction with 0.1 mol L⁻¹ sucrose for 60 days, with solution exchanges every 15 days. The results were compared with others where the same P dose was applied after microbial reduction, followed by successive AER extractions of labile P. In both conditions the Eh and pH values, Fe, Al and P contents were measured in the sucrose solution in equilibrium with the soils, at the end of each period of 15 days when the solution was changed. The original untreated soil samples were also subjected to complexation/reduction with ammonium oxalate (Ox) or with sodium citrate-dithionite-bicarbonate (CDB). Four successive extractions with Ox and two with CDB were performed and values of Eh and pH and Fe, Al and P concentrations were determined after each extraction for both methods. Thereafter, 300 mg kg⁻¹ P was applied to the residual soil samples of the Ox and CDB treatments. The decrease of Eh values due to sucrose addition or extractions with Ox and CDB did not favor the reversibility of non-labile P forms. P addition to the soil apparently resulted in a greater stability of goethite, which restricted the interference with Eh value, and also stabilized gibbsite, which ceased to influence the soil pH. Results led to the hypothesis that the applied P has a restrictive effect on the behavior of oxyhydroxides.

Index terms: redox potential, oxalate, CDB, iron and aluminum oxyhydroxides, flooding.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de formas pouco reversíveis ou irreversíveis de P em solos mais intemperizados está, principalmente, relacionado ao Fe oxidado (Fe³⁺) e aos seus oxihidróxidos. Assim, a disponibilidade de P para as plantas em solos hidromórficos seria pouco influenciada pelo desenvolvimento de formas não-lábeis, devido à redução e solubilização de minerais com Fe³⁺. A pequena resposta do arroz irrigado por inundação à adubação fosfatada sugere a ausência ou presença de baixos teores de Fe³⁺. Portanto, a diminuição dos teores de Fe³⁺ em solos mais intemperizados, como pela sua redução, deverá minimizar a formação de P-não-lábil.

A adsorção (retenção) de P no solo é influenciada por diversos fatores, como a superfície específica das

partículas e o grau de cristalinização de seus oxihidróxidos (Bache, 1964; Torrent et al., 1990; Rolim Neto et al., 2004). Para pseudoboehmita (γ -AlOOH) e alumina (α -Al₂O₃), ambos com baixa cristalinidade, os teores de P retido são maiores no hidróxido pela sua maior hidratação e superfície específica (Xiaofang et al., 2007). Em pesquisas conduzidas para verificar as reações entre fosfatos e oxihidróxidos de Fe e de Al, verificou-se maior adsorção de P pelos óxidos hidratados de Fe, em razão do menor tamanho de suas partículas e sua maior superfície específica (Bache, 1964).

Desta forma, espera-se que a formação de P não-lábil seja causada, principalmente, por elevados teores de oxihidróxidos de Fe. Assim, devido à maior participação das formas férricas no desenvolvimento de formas não-lábeis de P, especula-se que condições

que induzam diminuição do potencial redox (Eh) do solo favoreçam a disponibilização de P em formas lábeis e, por conseguinte, também em solução (Brand-Klibanski et al., 2007). Aumentos na concentração de P na solução de equilíbrio do solo, após a redução química, são atribuídos à redução dos fosfatos férricos a ferrosos (Peng et al., 2007), que apresentam maior solubilidade e, também, à liberação de P ocluso em oxihidróxidos de Fe e à hidrólise de fosfatos (Hutchison & Hesterberg, 2004; Shenker et al., 2005).

Outra forma de solubilizar o P-occluso, uma forma de P não-lábil, não acessível aos extratores do P-disponível, é a utilização de redutores e complexantes químicos como o citrato-ditionito-bicarbonato de sódio (CDB) e o oxalato de amônio (Ox), respectivamente. O CDB é considerado efetivo na extração (solubilização) de óxidos de Fe cristalinos e amorfos, enquanto o Ox é efetivo, de modo particular para formas amorfas (Pant et al., 2002). Assim, espera-se maior recuperação de P não-lábil com a utilização do CDB devido ao seu maior poder em solubilizar oxihidróxidos de Fe.

No sistema solo, a fonte de elétrons das reações redox é gerada pelos processos de respiração microbiana, em que os elétrons são transferidos do C para um receptor com liberação de energia. Em ambiente aeróbio, o O₂ atua como receptor de elétrons. Por outro lado, em ambiente anaeróbio, compostos com Fe³⁺ estão entre os principais receptores de elétrons (Zachara et al., 1998). Segundo Chacon et al. (2006b), solos submetidos a condições de anóxia associadas a elevados conteúdos de Fe e C-lábil propiciam a redução microbiana do Fe³⁺, favorecendo a disponibilização de formas de P ligadas a Fe.

Estudos têm demonstrado que o grau de cristalinização dos oxihidróxidos limita o processo redutivo, uma vez que compostos amorfos são mais facilmente reduzidos que os cristalinos. Petruzzelli et al. (2005), em ensaio de laboratório com goethita e ferrihidrita sintéticos, avaliaram o efeito da incubação desses óxidos em solução contendo C-lábil e constataram decréscimo do Eh e pequena redução do pH. Esses autores observaram, ainda, que nessas condições de menor Eh e pH houve dissolução de ambos os óxidos, principalmente da ferrihidrita devido à sua maior superfície específica e menor grau de cristalização. Em estudo semelhante, Darke & Walbridge (2000) verificaram redução do grau de cristalinidade dos oxihidróxidos de Fe em solos alagados. Estas evidências indicam que em hidromorfismo, geralmente com baixos valores de Eh e pH, há desestabilização e dissolução, pelo menos parcial, desses oxihidróxidos.

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de condições redutoras, induzidas pelo alagamento de amostras de solos na presença ou não de sacarose e submetidos ou não à extração com Ox e CDB, na dissolução/reversibilidade do P não-lábil, e solubilização/comportamento dos oxihidróxidos de Fe e Al.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização dos solos

Em áreas com vegetação natural foram coletadas amostras de 11 solos, da camada de 0–20 cm de profundidade, nos municípios de Campina Verde, Sete Lagoas, Paracatu, Patrocínio, Três Marias e Uberaba, no Estado de Minas Gerais, e nos municípios de Aracruz (ES) e de Açailândia (MA). Esses solos com ampla variação textural, correspondem às classes: Latossolo Vermelho (LV), Latossolos Vermelho-Amarelos (LVA), Latossolos Amarelos (LA) e Neossolos Quartzarênicos (RQ). As amostras foram secas ao ar, passadas em peneira de 2 mm, homogeneizadas e submetidas a análises químicas, físicas e mineralógicas (Quadro 1).

A caracterização química constou da determinação do pH em água (1:2,5), Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K, H + Al e carbono orgânico segundo Defelipo & Ribeiro (1997). Os teores de P-total foram determinados após digestão nítrico-perclórica (HNO₃:HClO₄, 8:3 (v/v)) e P-disponível, extraído por Mehlich-1 (Defelipo & Ribeiro, 1997) e por resina de troca aniônica (RTA) (Raij & Quaggio, 1983). O teor de P nos extratos foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular do complexo fosfomolibdico (Murphy & Riley, 1962). O P remanescente foi determinado após agitação, por 1 h, de 2,5 cm³ de solo com 25 mL de uma solução contendo 60 mg L⁻¹ de P em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (Alvarez V. et al., 2000). A capacidade máxima de adsorção de fosfato (CMAP) foi determinada pela Isoterma de Langmuir (Olsen & Watanabe, 1957).

Nas amostras dos solos foram determinados os teores de Si, Al, Fe, Ti e P após ataque sulfúrico (Embrapa, 1997); e, ainda, os teores Fe e de Al extraídos pelo citrato-ditionito-bicarbonato de sódio (CDB) (Mehra & Jackson, 1960) e pelo oxalato do amônio (Ox) (Schwertmann, 1964). Nestes extratos, o Fe foi dosado por espectrofotometria de absorção atômica e o Al por espectrofotometria de absorção molecular, pelo método do aluminon (Alvarez V., 1985).

Para a caracterização granulométrica (Quadro 1) utilizou-se método descrito por Ruiz (2005). Para a caracterização mineralógica (Quadro 2), obtiveram-se os difratogramas de raios-X da fração argila e a quantificação dos componentes mineralógicos foi estimada pelo método de alocação (Resende et al., 1987).

Incubação das amostras de solo com fósforo e extração com resina de troca aniônica com posterior redução microbiana na presença de sacarose (Experimento An)

Amostras de 30 g de cada um dos 11 solos receberam, via solução, dose equivalente a 300 mg kg⁻¹ de P na forma de NaH₂PO₄. Após a homogeneização da fonte de P com os solos e elevação da umidade à capacidade de campo (umidade a -0,01 MPa), as amostras foram acondicionadas em sacolas plásticas e incubadas por 30 dias. Depois da incubação, as

Quadro 1. Características químicas, físicas e mineralógicas das amostras dos solos; Neossolo Quartzarênico órtico e Latossolo Vermelho distrófico de Campina Verde (CV-RQo e CV-LVd), Latossolo Vermelho ácrico e Latossolo Vermelho distrófico de Três Marias (TM-LVw e TM-LVd), Latossolo Amarelo distrocoeso de Aracruz (ARA-LAdx), Latossolo Amarelo distrófico de Açailândia (AÇA-LAd), Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico 1 e 2 de Uberaba (UBE-LVAd1 e UBE-LVAd2), Latossolo Vermelho distrófico de Paracatu, de Sete Lagoas e de Patrocínio (PAR-LVd, SL-LVd e PAT-LVd)

Característica	Solo										
	CV-RQ	CV-LVd	TM-LVw	TM-LVd	ARA-LAdx	AÇA-LAd	UBE-LVAd1	UBE-LVAd2	PAR-LVd	SL-LVd	PAT-LVd
pH H ₂ O ⁽¹⁾	5,05	4,97	4,64	4,99	4,40	5,03	5,34	5,0	4,70	4,38	4,64
P total (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	64	243	116	41	64	94	298	363	228	934	439
P Mehlich-1 (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	2,9	1,3	0,7	0,2	0,3	1,0	0,2	0,2	0,5	1,3	0,2
P resina (mg dm ⁻³) ⁽²⁾	1,2	1,5	1,5	1,2	0,8	0,8	3,1	3,1	1,4	0,5	0,8
P remanescente (mg L ⁻¹) ⁽³⁾	37,1	21,1	38,1	29,9	29,9	46,1	3,4	4,8	4,6	3,2	1,8
CMAP (mg g ⁻¹) ⁽⁴⁾	0,397	0,659	0,335	0,434	0,453	0,299	1,673	1,887	1,728	1,757	1,936
SiO ₂ (g kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	46,2	77,2	45,8	38,4	138,6	112,8	16,48	8,82	23,58	24,76	6,70
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	35,7	66,3	51,0	81,6	128,6	86,7	32,75	36,32	36,07	27,78	25,70
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	26,9	68,9	23,0	25,0	29,9	24,0	8,79	5,88	8,18	11,68	14,12
TiO ₂ (g kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	5,4	23,0	8,8	9,9	19,3	8,2	1,88	2,25	1,23	1,03	0,78
P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	0,2	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,08	0,07	0,06	0,21	0,09
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	1,13	1,41	0,75	0,75	1,50	1,29	0,90	1,08	0,89	1,74	0,52
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	0,18	0,24	0,00	0,00	0,19	1,09	0,08	0,0	0,10	0,94	0,19
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	0,17	0,42	0,04	0,03	0,10	0,23	0,09	0,06	0,13	0,15	0,16
H + Al (cmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	4,64	5,22	3,17	2,48	3,64	2,94	7,89	8,28	7,89	12,84	8,66
SB (cmol _c dm ⁻³)	0,48	0,78	0,09	0,06	0,32	1,35	0,2	0,14	0,24	1,17	0,54
CTC efet. (cmol _c dm ⁻³)	1,61	2,19	0,84	0,81	1,82	2,64	1,15	1,22	1,13	2,91	1,06
CTC total (cmol _c dm ⁻³)	6,25	7,41	4,01	3,29	5,46	5,58	9,04	9,50	9,02	15,75	9,72
CO (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	5,1	8,2	5,3	3,0	2,5	7,0	2,28	2,13	2,11	2,13	2,85
Areia grossa (g kg ⁻¹) ⁽⁶⁾	58,0	52,0	50,0	51,0	46,0	50,0	11,0	15,0	3,0	8,0	18,0
Areia fina (g kg ⁻¹) ⁽⁶⁾	29,0	23,0	36,0	30,0	17,0	19,0	6,0	6,0	8,0	7,0	4,0
Silte (g kg ⁻¹) ⁽⁶⁾	1,0	2,0	2,0	3,0	2,0	10,0	16,0	19,0	21,0	13,0	24,0
Argila (g kg ⁻¹) ⁽⁶⁾	12,0	23,0	12,0	16,0	35,0	21,0	67,0	60,0	68,0	72,0	54,0
Caulinita (g kg ⁻¹) ⁽⁷⁾	86	165	98	83	298	243	354	190	507	143	144
Gibbsita (g kg ⁻¹) ⁽⁷⁾	-	-	16	73	14	-	284	438	243	101	304
Goetita (g kg ⁻¹) ⁽⁷⁾	37	67	28	29	22	30	96	55	97	143	177
Ki	2,20	1,97	1,52	0,80	1,83	2,21	0,85	0,41	1,11	1,15	0,44
Kr	1,15	1,18	1,18	0,67	1,60	1,88	0,73	0,37	0,97	1,19	0,33
AlO ₃ /Fe ₂ O ₃	2,08	1,51	3,47	5,11	6,94	5,65	5,83	9,66	6,90	3,72	2,85
SiO ₃ /Fe ₂ O ₃	4,56	2,90	5,29	4,08	12,69	12,48	4,98	3,98	7,66	5,63	1,26

⁽¹⁾ Defelipo & Ribeiro (1997). ⁽²⁾ Raij & Quaggio (1983). ⁽³⁾ Alvarez V. et al. (2000). ⁽⁴⁾ Olsen & Watanabe (1957). ⁽⁵⁾ Embrapa (1997). ⁽⁶⁾ Ruiz (2005). ⁽⁷⁾ Resende et al. (1987).

amostras foram submetidas a dez extrações sucessivas de P com RTA (Amberlite IRA 400), acondicionadas em saquinhos de poliéster, conforme Raij & Quaggio (1983). Posteriormente, essas amostras residuais dos solos foram submetidas à inundação com solução de sacarose 0,1 mol L⁻¹, mantendo-se lâmina da solução 3 cm acima da superfície do solo. Foram feitas trocas de solução de sacarose aos 15, 30, 45 e 60 dias. Nessas soluções, foram determinados os valores de pH, Eh, e os teores de Fe, Al e P ao final de cada período de 15 dias. Os valores de pH foram determinados utilizando-se eletrodos combinados, tendo como referência Ag/AgCl em KCl saturado, e de Eh utilizando-se eletrodo de platina. Os teores de Fe, Al e P foram determinados por métodos já descritos.

Redução microbiana das amostras de solo com posterior incubação com fósforo e extração com resina de troca aniônica (Experimento Ap)

Neste experimento, 30 g de amostras dos 11 solos foram, inicialmente, submetidas à incubação com

solução de sacarose 0,1 mol L⁻¹, nas mesmas condições do experimento anterior. Após a incubação com sacarose por 60 dias, com troca da solução a cada 15 dias, as amostras de solo foram secas ao ar e, depois, incubadas com 300 mg kg⁻¹ de P por 30 dias, seguindo procedimento já descrito. Terminado o período de incubação, efetuaram-se dez extrações sucessivas de P com RTA (Raij & Quaggio, 1983).

Extrações com oxalato de amônio e com citrato-ditionito-bicarbonato de sódio, com posterior incubação das amostras dos solos com fósforo e extração com resina de troca aniônica

Amostras não tratadas dos solos foram inicialmente submetidas à redução/complexação mediante extrações sequenciais com Ox ou com CDB. Para Ox foram feitas quatro extrações e para CDB duas extrações, determinando-se, em cada extrato, os valores de Eh, pH e os teores de Fe, de Al e de P. Após essas extrações, as amostras residuais dos solos foram

Quadro 2. Valores de potencial redox (Eh) e de pH na solução de equilíbrio com sacarose em amostras de solos incubadas com fósforo e sua posterior extração sucessiva com resina de troca aniônica, antes (An) ou após (Ap) redução microbiana na presença de sacarose, por diferentes tempos de equilíbrio (E), dos solos; Neossolo Quartzarênico órtico e Latossolo Vermelho distrófico de Campina Verde (CV-RQo e CV-LVd), Latossolo Vermelho ácrico e Latossolo Vermelho distrófico de Três Marias (TM-LVw e TM-LVd), Latossolo Amarelo distrocoeso de Aracruz (ARA-LAdx), Latossolo Amarelo distrófico de Açailândia (AÇA-LAd), Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico 1 e 2 de Uberaba (UBE-LVAd1 e UBE-LVAd2), Latossolo Vermelho distrófico de Paracatu, de Sete Lagoas e de Patrocínio (PAR-LVd, SL-LVd e PAT-LVd)

Solo	E0 ⁽¹⁾	E1 ⁽²⁾		E2		E3		E4		
		An	Ap	An	Ap	An	Ap	An	Ap	
		Eh (mV)								
CV-RQo	578	-92	-232	-88	56	-49	109	76	154	
CV-LVd	560	-380	-334	-97	-109	-49	-52	3	-20	
TM-LVw	559	-247	163	-146	-32	4	71	97	133	
TM-LVd	424	-234	136	-246	140	-14	108	96	138	
ARA-LAdx	430	144	158	165	158	171	140	66	178	
AÇA-LAd	380	-172	80	-14	43	106	114	144	161	
UBE-LVAd1	534	-144	-304	-22	-10	3	59	73	103	
UBE-LVAd2	514	-163	-265	10	78	61	70	79	84	
PAR-LVd	498	-294	-329	-46	-59	14	-10	52	61	
SL-LVd	474	-168	-232	-91	-66	-16	-30	32	57	
PAT-LVd	454	-294	-226	-65	-16	11	18	68	81	
		pH								
CV-RQo	5,1	5,0	5,7	4,4	5,0	3,5	3,6	2,8	3,2	
CV-LVd	5,0	5,6	6,0	5,2	5,1	4,1	4,0	3,6	3,6	
TM-LVw	4,6	5,4	5,5	4,4	4,6	3,0	3,3	3,0	3,1	
TM-LVd	5,0	5,0	5,4	4,9	3,6	3,0	3,1	2,8	3,0	
ARA-LAdx	4,0	5,0	4,8	4,0	3,4	3,1	3,2	3,5	3,2	
AÇA-LAd	5,0	4,7	5,5	4,3	4,7	2,9	3,2	2,9	3,0	
UBE-LVAd1	5,3	5,2	5,0	4,4	4,7	2,7	3,3	2,8	3,1	
UBE-LVAd2	5,0	4,7	4,7	4,0	3,5	2,5	3,2	2,6	3,3	
PAR-LVd	4,7	5,2	5,3	4,5	4,4	2,7	3,6	2,7	3,2	
SL-LVd	4,4	5,3	5,1	4,7	4,2	2,6	3,5	2,6	3,2	
PAT-LVd	4,6	5,6	4,8	4,6	3,7	2,6	3,2	2,6	3,1	

⁽¹⁾ E0: valores para as amostras dos solos no início do período de incubação. ⁽²⁾ E1 a E4: tempos de equilíbrio das amostras dos solos com sacarose, constituindo quatro períodos de 15 dias cada um, com troca da solução de sacarose após cada período.

incubadas com 300 mg kg⁻¹ de P por 30 dias, como já descrito. Terminado este período de incubação, procederam-se a dez extrações sucessivas de P com RTA, utilizando-se método já citado.

Análise de dados

O delineamento experimental adotado foi em blocos casualizados, com três repetições, utilizando-se um esquema fatorial (11 x 4), com 11 solos e quatro tratamentos: fertilização fosfatada das amostras dos solos e extrações sucessivas com resina de troca aniônica, antes (An) ou após (Ap) redução microbiana na presença de sacarose e redução química com quatro extrações sucessivas para Ox e duas para CDB. Além da análise de variância para cada solo, foi feita análise de correlação linear simples entre características químicas, físicas e mineralógicas e resultados obtidos para as condições de solos sem ou com ambiente redutor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alterações no potencial redox e hidrogeniônico

Os menores valores de potencial redox (Eh) nas amostras submetidas ao tratamento com sacarose (E1 a E4), comparados com aqueles das amostras de solos no início do período de incubação (E0) (Quadro 2), indicam atividade microbiana aumentada e, conseqüentemente, anaerobiose promovida por este tratamento. Os valores de Eh e de pH para E1 (Quadro 2) apresentam-se semelhantes aos encontrados na literatura sobre efeito de ambiente redutivo proporcionado por inundação (Scalenghe et al., 2002; Meissner et al., 2008). Ao aumentar o tempo de contato para 60 dias (E4), com trocas de soluções aos 30 dias (E2) e aos 45 dias (E3), os valores de Eh, de modo geral, voltam a aumentar. Possivelmente, isto ocorre como conseqüência de em cada troca da solução de sacarose, o teor de Fe³⁺ restante, não solubilizado, tornar-se

menor, restringindo a diminuição do Eh (Petruzzelli et al., 2005). Nessas condições, as formas de Fe remanescentes, com menor superfície específica e maior cristalinidade, mais estáveis, exerceriam efeito tamponante ou restritivo às alterações do Eh.

Os valores de Eh obtidos nas diferentes épocas (E) não se correlacionaram significativamente com os teores de gibbsita (valores não apresentados). A não-redutibilidade do Al nas condições impostas pela sacarose justifica essa observação. Semelhantemente, a correlação dos valores de Eh com caulinita também não foi significativa. Em todos esses casos, esse comportamento não difere quanto à época de aplicação da dose de P (antes ou após o tratamento com sacarose) e de extrações sucessivas com resina de troca aniônica (RTA), o que será denominado ao longo deste trabalho de “exaustão de P em relação ao equilíbrio com sacarose”. Essa situação (não-significância) repete-se para Eh-E1, Eh-E2, Eh-E3 e Eh-E4 com teor de goethita, quando o P foi adicionado e exaurido antes da redução com sacarose ($r = 0,381$; $-0,054$; $-0,318$ e $-0,451$, respectivamente). Todavia, a correlação passou a ser significativa, para os valores de Eh com goethita ($r = -0,615^*$; $-0,561^*$; $-0,685^*$ e $-0,549^*$, respectivamente), quando o P foi aplicado e exaurido depois da redução com sacarose. O valor negativo dessa correlação sugere que, nessa seqüência de redução, anterior à adição de P, o solo com mais goethita apresentaria menores valores de Eh, ou o ambiente se tornaria mais facilmente redutível. Assim, em solos que foram anteriormente fertilizados com P, particularmente os mais goethíticos, a condição de redução propiciada pela inundação não teria, pela goethita, condição favorável a uma diminuição do valor de Eh. Essa diminuição favorece a redução do Fe^{3+} e de seus compostos comuns em ambiente de oxidação (elevado Eh), e a consequente disponibilização de formas não-lábeis de P oriundas de fertilizações anteriores (Miller et al., 2001; Shenker et al., 2005; Peng et al., 2007).

Tudo isso leva a crer que a formação de P não-lábil e sua dependência dos oxihidróxidos de Fe do solo (Brand-Klibanski et al., 2007) teria na goethita, anteriormente saturada com P, uma restrição ou limitada contribuição ao efeito da inundação do solo na disponibilização dessa forma de P de baixa reversibilidade (Chacon et al., 2006a). Na primeira situação, a redução com sacarose anterior à adição do P, nos solos com maior teor de goethita, Latossolo Vermelho distrófico de Patrocínio e de Sete Lagoas (PAT-LVd e SL-LVd), naturalmente pobres em P, houve menor valor de Eh em qualquer tempo de equilíbrio com a sacarose (Quadro 2). Esses resultados sugerem que a goethita, com baixo teor de P adsorvido, é mais facilmente redutível como indicado, também, por Zachara et al. (1998).

O pH-E1, aos 15 dias de equilíbrio, com fertilização com P, seguida de sua exaustão, e posterior incubação com sacarose (An) (Quadro 2), não se correlacionou com gibbsita (dados não mostrados). Todavia, essa

correlação não significativa (negativa em todos os casos), também em pH-E2, passa a ser significativa para pH-E3 e pH-E4 nessa condição de redução (An). Os valores foram respectivamente: $-0,071$, $-0,293$, $-0,678^*$ e $-0,606^*$. Todavia, para os valores de pH na mesma seqüência de tempos de equilíbrio, na condição de redução com sacarose e posterior incubação com P e exaustão (Ap), a correlação é significativa para pH-E1 e vai diminuindo em valor, gradativamente, não sendo significativa para pH-E3 e para pH-E4. Os valores respectivos foram: $-0,699^{**}$, $-0,426^{\circ}$, $-0,282$ e $-0,017$. Aparentemente, a não-correlação de pH-E1 com gibbsita, quando se adiciona P antes da incubação com sacarose, sugere que este elemento dá maior estabilidade à gibbsita, não permitindo sua interferência sobre o pH. Quando se adiciona o P depois da redução, a gibbsita com baixo teor de P adsorvido (sem aplicação previa de P), aparentemente mais livre, parece mais instável para interferir no pH.

Apesar dos oxihidróxidos de Al serem pouco sensíveis a alterações de Eh, eles podem interferir nos valores de pH por efeitos indiretos da condição de Eh do ambiente (Pant et al., 2002). Somente com maior tempo de equilíbrio com a sacarose é que a gibbsita, com alguma dissolução do P anteriormente adsorvido, começa a se desestabilizar, liberando Al que irá gerar queda de pH (correlação negativa e significativa com pH-E3-An e pH-E4-An). A situação contrária (Ap), correlações com os valores de pH-Ap inicialmente significativas e com valores de r decrescentes com o tempo ($-0,699^{**}$, $-0,426^{\circ}$, $-0,282$ e $-0,017$), parece indicar que a interferência da gibbsita sobre o pH inicial é desgastada, com o tempo de equilíbrio com a sacarose, ou a gibbsita se torna mais estável ao longo deste tempo.

Dos comportamentos de goethita e de gibbsita, poder-se-ia dizer que o P adsorvido estabilizaria a goethita restringindo sua interferência sobre o Eh, como, também, estabilizaria a gibbsita que passa a não interferir tanto no pH do solo. Portanto, os efeitos dos oxihidróxidos de Fe e Al imobilizando P em formas estáveis (fixação) ocorrem, também, no sentido contrário, com o P fixando, imobilizando esses oxihidróxidos.

O P associa-se, preferentemente, a oxihidróxidos de Fe e Al de menor estabilidade, de menor cristalização ou tamanho (Rolim Neto et al., 2004), talvez até servindo de ponte para associá-los uns aos outros, de modo a diminuir suas superfícies expostas. Isso limitaria sua solubilização e, consequentemente, seus efeitos em equilíbrios (como Eh e pH) com a solução do solo, como sugerido para óxidos de Fe por Petruzzelli et al. (2005), provavelmente também válido para oxihidróxidos de Al. Portanto, o gradual aumento da capacidade máxima de adsorção de fosfato (CMAP) com intemperismo de solos tropicais, em particular, sugere que a adição de P irá gradualmente desativar esses oxihidróxidos de modo a dar novo equilíbrio ao sistema, provavelmente na direção contrária ao intemperismo, ou mais adequadamente no sentido de sua não-expressão.

Disponibilização de ferro e alumínio

Os teores de Fe após cada período de contato com a solução de sacarose acompanharam de maneira inversa as variações de Eh (Quadro 3). Assim, o menor valor de Eh encontrado aos 15 dias causa, nos próximos 15 dias, aumento sistemático do teor de Fe, que volta a cair de maneira consistente, no último período (E4), com aumento do Eh. O comportamento do Fe quando

as amostras foram submetidas à redução com sacarose apresentou, também, diferenças em relação à época em que foi feita a incubação com P (Quadro 3). Estas diferenças mostraram-se dependentes das variações do pH e Eh (Quadro 2). Para todos os casos, nos sucessivos tempos de equilíbrio com a solução de sacarose, os teores de Fe obtidos após cada tempo de equilíbrio (Quadro 3) apresentaram-se maiores para a condição em que a redução foi imposta após a

Quadro 3. Teores de ferro, alumínio e fósforo disponibilizados por amostras de solos incubadas com fósforo e sua posterior extração sucessiva com resina de troca aniônica, antes (An) ou após (Ap) redução microbiana na presença de sacarose, por diferentes tempos de equilíbrio (E), dos solos; Neossolo Quartzarênico órtico e Latossolo Vermelho distrófico de Campina Verde (CV-RQo e CV-LVd), Latossolo Vermelho ácrico e Latossolo Vermelho distrófico de Três Marias (TM-LVw e TM-LVd), Latossolo Amarelo distrocoeso de Aracruz (ARA-LAdx), Latossolo Amarelo distrófico de Açailândia (AÇA-LAd), Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico 1 e 2 de Uberaba (UBE-LVAd1 e UBE-LVAd2), Latossolo Vermelho distrófico de Paracatu, de Sete Lagoas e de Patrocínio (PAR-LVd, SL-LVd e PAT-LVd)

Solo	E1		E2		E3		E4		Totais	
	An	Ap	An	Ap	An	Ap	An	Ap	An	Ap
	Ferro (g kg ⁻¹)									
CV -RQo	1,0	0,9	3,5	2,6	2,2	1,5	0,9	0,4	7,6	5,4
CV -LVd	1,5	2,1	5,2	3,6	3,7	2,6	1,7	1,9	12,1	10,2
TM -LVw	1,0	1,1	2,5	1,6	1,5	1,2	0,4	0,4	5,3	4,2
TM -LVd	0,5	0,2	1,5	0,4	0,6	0,5	0,4	0,1	3,0	1,2
ARA -LAdx	0,1	0,1	0,0	0,2	0,0	0,2	0,2	0,0	0,3	0,5
AÇA -LAd	0,4	0,1	2,9	1,6	0,5	0,5	0,0	0,1	3,8	2,3
UBE -LVAd1	2,3	1,4	4,2	2,5	2,4	1,4	0,7	0,7	9,6	5,9
UBE -LVAd2	1,3	1,0	2,5	0,8	0,7	0,5	0,3	0,3	4,8	1,7
PAR -LVd	4,1	1,9	5,1	3,1	1,8	1,3	0,4	0,8	11,4	7,1
SL -LVd	5,3	2,7	6,9	9,4	3,1	2,1	1,1	0,1	16,3	14,3
PAT -LVd	2,0	1,6	5,4	3,0	1,8	1,3	0,6	0,4	9,8	6,2
Média	1,8	1,2	3,6	2,6	1,7	1,2	0,6	0,5	7,6	5,4
	Alumínio (g kg ⁻¹)									
CV -RQo	0,0	0,0	0,2	0,0	0,7	0,3	0,7	0,7	1,6	1,0
CV -LVd	0,0	0,0	0,4	0,1	0,8	1,2	1,3	1,1	2,5	2,3
TM -LVw	0,0	0,0	0,5	0,1	0,6	0,8	0,6	0,6	1,7	1,4
TM -LVd	0,0	0,0	0,1	0,1	0,5	0,8	0,8	0,4	1,4	1,3
ARA -LAdx	0,2	0,0	0,4	0,4	0,2	0,5	0,1	0,3	0,9	1,2
AÇA -LAd	0,0	0,0	0,8	0,1	0,6	0,4	0,3	0,3	1,7	0,8
UBE -LVAd1	0,3	0,0	2,5	0,4	1,5	1,3	1,4	1,1	5,6	2,7
UBE -LVAd2	0,4	0,0	2,0	0,5	1,3	1,3	1,7	1,2	5,4	3,0
PAR -LVd	0,5	0,0	2,3	0,4	2,1	1,3	1,6	1,2	6,4	3,0
SL -LVd	0,8	0,0	2,0	1,1	1,7	1,3	1,3	1,3	5,8	3,7
PAT -LVd	0,2	0,0	2,6	1,2	1,4	1,4	1,5	1,2	5,7	3,8
Média	0,2	0,0	1,3	0,4	1,0	1,0	1,0	0,9	3,5	2,2
	Fósforo (mg kg ⁻¹)									
CV -RQo	0,57	0,14	0,57	0,51	0,57	1,12	1,52	0,92	3,23	2,69
CV -LVd	0,57	0,50	0,57	0,51	1,11	1,91	2,91	1,81	5,16	4,73
TM -LVw	0,57	0,50	0,57	0,45	1,11	0,72	0,97	1,43	3,22	3,10
TM -LVd	0,57	0,50	0,57	0,00	0,97	0,35	0,57	0,55	2,68	1,40
ARA -LAdx	0,57	0,00	0,57	0,00	0,97	0,35	0,57	0,55	2,68	0,90
AÇA -LAd	0,57	0,00	0,57	0,00	1,38	0,35	0,57	0,55	2,28	0,90
UBE -LVAd1	0,57	0,14	0,57	1,07	0,97	0,35	0,57	0,92	2,68	2,48
UBE -LVAd2	0,57	0,00	1,11	0,32	0,97	0,35	1,38	0,55	4,03	1,22
PAR -LVd	0,57	0,50	0,57	0,51	1,38	0,73	1,11	0,92	3,63	2,66
SL -LVd	1,11	0,14	9,50	2,08	4,35	3,55	2,49	2,57	17,45	8,34
PAT -LVd	0,57	0,87	0,97	0,70	1,38	0,35	0,97	0,55	3,89	2,47
Média	0,62	0,30	1,47	0,56	1,38	0,92	1,24	1,03	4,63	2,81

E1 a E4: tempos de equilíbrio das amostras dos solos com sacarose, constituindo quatro períodos de 15 dias cada um, com troca da solução de sacarose após cada período.

incubação dos solos com P e sua posterior exaustão. Aparentemente, o P adicionado aos solos apresentou comportamento de extrator de Fe, provavelmente de formas menos estáveis no solo. Para o Al, observou-se comportamento semelhante ao do Fe.

Para os tratamentos com Ox e com CDB, observaram-se, de modo geral, teores de Fe e Al maiores, comparativamente ao tratamento com sacarose (Quadros 3 e 4). Associado ao comportamento do pH da solução de equilíbrio (menores valores), os maiores teores de Al podem ser devidos à maior solubilidade dos complexos de Al nessa condição, principalmente, para solos com maior teor de Al, decorrente da maior presença de caulinita e de gibbsita (Quadro 1).

A correlação significativa entre o teor de Al obtido pelo ataque sulfúrico (0,587*), como pelo CDB (0,693**) com os teores de caulinita, sugere que esses tratamentos atacam esta argila de maneira drástica, liberando seu Al estrutural. Por outro lado, o Al obtido pelo tratamento com Ox não se correlacionou com caulinita, visto sua baixa eficácia na solubilização de formas cristalinas de Al (Pant et al., 2002). Já o Al pelo ataque sulfúrico e pelo CDB apresentou alta correlação com gibbsita (0,883** e 0,530*), respectivamente, indicando que o CDB, em menor proporção, altera a estrutura da gibbsita, liberando Al. Todavia, o Al obtido pelo Ox não se correlacionou com gibbsita (-0,349), indicando a manutenção da estabilidade da gibbsita frente a este tratamento. Como esperado, a

Quadro 4. Valores de pH e de Eh e teores de ferro, de alumínio e de fósforo em amostras de solos sem redução (E0) e submetidas a quatro extrações sucessivas (E) com oxalato de amônio (Ox) ou a duas extrações sucessivas com citrato-ditionito-bicarbonato de sódio (CBD) dos solos; Neossolo Quartzarênico órtico e Latossolo Vermelho distrófico de Campina Verde (CV-RQo e CV-LVd), Latossolo Vermelho ácrico e Latossolo Vermelho distrófico de Três Marias (TM-LVw e TM-LVd), Latossolo Amarelo distrocoeso de Aracruz (ARA-LAdx), Latossolo Amarelo distrófico de Açailândia (AÇA-LAd), Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico 1 e 2 de Uberaba (UBE-LVAd1 e UBE-LVAd2), Latossolo Vermelho distrófico de Paracatu, de Sete Lagoas e de Patrocínio (PAR-LVd, SL-LVd e PAT-LVd)

Solo	Ox					CDB		Ox					CDB					
	E0	E1	E2	E3	E4	E1	E2	E0	E1	E2	E3	E4	E1	E2				
	pH							Eh (m V)										
CV-RQo	5,1	3,7	3,8	3,5	3,3	4,8	4,6	578	341	351	325	333	-226	-245				
CV-LVd	5,0	3,8	3,7	3,5	3,4	4,9	4,7	560	379	344	286	293	-238	-260				
TM-LVw	4,6	3,6	3,6	3,4	3,3	4,8	4,6	559	310	335	311	325	-235	-247				
TM-LVd	5,0	3,6	3,6	3,4	3,4	4,8	4,6	424	315	327	332	333	-247	-234				
ARA-LAdx	4,0	3,7	3,6	3,4	3,3	4,7	4,5	430	310	310	311	320	-251	-241				
AÇA-LAd	5,0	3,6	3,6	3,4	3,3	4,8	4,6	380	315	319	327	327	-248	-237				
UBE-LVAd1	5,3	3,9	3,7	3,4	3,3	4,8	4,6	534	303	331	339	342	-246	-251				
UBE-LVAd2	5,0	4,0	3,7	3,4	3,4	4,7	4,5	514	311	340	347	347	-250	-253				
PAR-LVd	4,7	3,9	3,7	3,4	3,4	4,7	4,5	498	314	339	351	342	-250	-255				
SL-LVd	4,4	4,0	3,7	3,5	3,4	5,2	5,0	474	332	336	342	342	-253	-283				
PAT-LVd	4,6	3,9	3,6	3,4	3,4	4,9	4,7	454	317	331	348	349	244	275				
	Ferro					Alumínio			Fósforo									
	Total ⁽¹⁾		Ox ⁽²⁾		CDB ⁽²⁾		Total ⁽¹⁾		Ox ⁽²⁾		CDB ⁽²⁾		Total ⁽¹⁾		Ox ⁽²⁾		CDB ⁽²⁾	
	g kg ⁻¹																	
	mg kg ⁻¹																	
CV-RQo	16,6	3,2 (19,3)	16,6	(100,0)	17,5	7,5 (42,9)	10,3	(58,9)	64,1	35,1	(54,5)	50,6	(78,9)					
CV-LVd	33,0	11,7 (35,5)	33,0	(100,0)	28,9	6,8 (23,5)	11,9	(41,4)	243,1	136,1	(56,0)	179,9	(74,0)					
TM-LVw	15,7	4,6 (29,3)	12,7	(80,9)	20,3	8,7 (62,6)	12,7	(62,6)	116,1	98,7	(85,0)	106,3	(91,6)					
TM-LVd	17,0	8,1 (46,7)	16,0	(94,1)	41,1	13,0 (31,6)	21,0	(51,1)	41,0	9,9	(24,2)	27,7	(67,6)					
ARA-LAdx	18,7	12,9 (67,0)	17,0	(90,9)	58,9	33,8 (57,4)	34,2	(58,1)	64,4	42,9	(66,6)	43,2	(67,1)					
AÇA-LAd	16,4	5,8 (35,4)	13,6	(82,9)	43,1	11,6 (26,9)	11,2	(26,0)	94,4	64,0	(67,8)	80,9	(85,7)					
UBE-LVAd1	47,0	22,1 (47,0)	24,9	(53,0)	158,7	10,9 (6,9)	70,5	(44,4)	289,0	153,1	(53,0)	147,7	(51,1)					
UBE-LVAd2	35,5	16,2 (45,6)	18,9	(53,2)	186,4	3,9 (2,0)	48,3	(25,9)	363,1	236,6	(65,1)	231,6	(63,8)					
PAR-LVd	44,1	19,2 (43,5)	24,3	(55,1)	176,3	8,7 (4,9)	63,4	(36,0)	228,1	126,5	(55,5)	115,8	(50,8)					
SL-LVd	62,1	35,1 (56,5)	39,1	(63,0)	140,2	8,7 (6,2)	51,8	(37,0)	934,0	556,3	(59,6)	556,8	(59,6)					
PAT-LVd	77,1	48,2 (62,5)	50,3	(65,2)	128,9	9,2 (7,1)	3,8	(3,0)	439,6	241,9	(55,0)	272,8	(62,1)					

⁽¹⁾ Teores totais pelo ataque HNO₃/HClO₄ (8:3) (Embrapa, 1997). ⁽²⁾ Totais correspondentes ao somatório dos valores determinados nas extrações sucessivas com Ox e com CDB. Os valores entre parênteses correspondem à percentagem de recuperação pelo Ox e pelo CDB com relação aos totais pelo HNO₃/HClO₄.

correlação entre os teores de Fe obtidos pelo ataque sulfúrico, CDB e Ox, correlacionaram-se com alta significância com goethita (0,987***, 0,935*** e 0,937***, respectivamente).

Disponibilização de fósforo

De modo geral, o teor de P solubilizado, ao longo dos períodos de equilíbrio (E1 a E4) das amostras dos solos com a solução de sacarose (Quadro 3), aumentou independentemente da época da aplicação do P (An ou Ap). Esse aumento seguiu, basicamente no final (E4), a diminuição do pH da solução de sacarose com o tempo (Quadro 2). A diminuição do pH não era esperada inicialmente, pois, com a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , há diminuição do Eh e, em razão do consumo de H^+ , há elevação do pH da solução de equilíbrio. Essa diminuição do pH ao longo do período de equilíbrio com sacarose parece estar ligada à produção de ácidos orgânicos, decorrente de provável processo fermentativo, e a hidrólise de íons Al^{3+} . A produção de ácidos orgânicos decorrentes da fermentação é estimulada pela ausência de aceptores de elétrons como o Fe^{3+} (Zachara et al., 1998). Confirmando essa premissa, houve aumento do Eh nos períodos posteriores à forte queda observada no primeiro período (0 a 15 dias), seguindo diminuição da disponibilização de Fe ao longo das três últimos períodos de tempo de equilíbrio com a sacarose (Quadro 3).

Em baixo Eh, há solubilização de fosfatos férricos e, também, de óxidos de Fe disponibilizando formas oclusas e não-labéis de P na solução (Miller et al., 2001; Hutchison & Hesterberg, 2004; Chacon et al., 2006b). Semelhantemente, Ajmone-Marsan et al. (2006) observaram que a adição de resíduos animal promove forte redução do Eh e, conseqüentemente, disponibilização de P. Observaram, ainda, que solos submetidos a essa condição (anaerobiose) apresentaram menores teores de formas recalcitrantes de P extraídas após digestão com H_2SO_4 e H_2O_2 .

A solubilização do P apresenta comportamento variável entre solos quanto à época em que este elemento é aplicado aos solos em relação ao tratamento com sacarose. Neste experimento, deve-se levar em conta que a aplicação e as extrações sucessivas do P aplicado (300 mg kg^{-1} de P) com RTA, com posterior incubação das amostras de solo com sacarose, deixam um resíduo de P não-lábil elevado como sugerido por Novais et al. (2007). Portanto, o teor de P solubilizado ao longo do período de equilíbrio com sacarose (E1 a E4), depois de sua exaustão (P-lábil) com a RTA, representa o que este tratamento liberaria de formas não-labéis de P. Na segunda seqüência, em que o P foi aplicado e exaurido após o equilíbrio com sacarose, os teores de P solubilizado correspondem, apenas, ao que existia originalmente nos solos. Observou-se que a liberação média de $2,81\text{ mg kg}^{-1}$ de P ao longo do período de tratamento com sacarose (tratamento Ap) é tão baixa quanto à média de P não-lábil formado

pelo equilíbrio dos 300 mg kg^{-1} de P (tratamento An), $4,63\text{ mg kg}^{-1}$ durante os 60 dias de equilíbrio (Quadro 3). Desta forma, conclui-se que a redução promovida pela solução de sacarose foi pouco eficiente na solubilização do P não-lábil originalmente existente nos solos ou formado após a fertilização com P, como também observado por Chacon et al. (2006a). Os resultados obtidos por Campello et al. (1994) também demonstraram mínima reversibilidade de formas não-labéis de P de diferentes solos. A virtual irreversibilidade do P não-lábil foi mantida até em condições de forte redução/solubilização imposta pela utilização da sacarose, além das extrações com Ox e DCB, como as observadas neste trabalho. Assim, a hipótese de que ocorreria significativa reversibilidade do P não-lábil em condições de redução, o que de fato não ocorreu, demonstra a grande estabilidade desta forma, mesmo para o pequeno período de “envelhecimento” (30 dias) do P adsorvido nesses solos.

O Latossolo Vermelho de Campina Verde (CV-LVd), do grupo dos menos oxidados (Quadro 1), por apresentar elevado teor de P total (243 mg kg^{-1}), embora baixos teores de P-resina ($1,5\text{ mg kg}^{-1}$), semelhantemente aos demais deste grupo, Neossolo Quartzarênico órtico de Campina Verde (CV-RQo), Latossolo Vermelho ácrico e Latossolo Vermelho distrófico de Três Marias (TM-LVw e TM-LVd), Latossolo Amarelo distrocioso de Aracruz (ARA-LAdx) e Latossolo Amarelo distrófico de Açailândia (AÇA-LAd), foi o que mais contribuiu com P liberado em resposta à redução com sacarose (Quadro 3), tanto para o tratamento An quanto para o Ap. Vale salientar que esse solo (CV-LVd) liberou, com o tratamento com sacarose (Ap), $4,73\text{ mg kg}^{-1}$ de P, indicando que algo do P não-lábil do solo natural foi solubilizado (supondo-se que o P-resina obtido pelas extrações sucessivas foi medida do P-lábil existente). Todavia, houve acréscimo de apenas $0,43\text{ mg kg}^{-1}$ do P não-lábil proveniente do P aplicado anterior à redução com sacarose, com teor de $5,16\text{ mg kg}^{-1}$, indicando pequena diferença (“ ΔP não-lábil”) entre esses valores ($5,16-4,73$). Assim o P não-lábil recém-formado parece ser, curiosamente, mais estável do que o naturalmente existente, apesar de seu maior teor. Observou-se que os valores de DP não-lábil dos diferentes solos não se correlacionaram com nenhuma das características mineralógica dos solos ou com a CMAP, embora tenham correlacionado com teor de P-total nos solos (Quadro 5). Isso indica, como também observado por Campello et al. (1994), mínima reversibilidade do P não-lábil formado por aplicações recentes de P em solos com características químicas e mineralógicas relacionadas com sua adsorção.

As percentagens de P extraídas com Ox em relação ao P-total originalmente existente nestes solos, extraído pela digestão nítrico-perclórica, não apresentaram correlação significativa com os constituintes mineralógicos dos solos (Quadro 6). Por outro lado, as percentagens de P obtidas para o CDB correlacionaram-se negativamente, com todas essas características, até mesmo com caulinita (Quadro 6).

Quadro 5. Coeficientes de correlação linear simples entre teores de caulinita (Ct), de gibbsita (Gb), de goethita (Gt), CMAP, P-total após digestão nítrico-perclórica e P pelo ataque sulfúrico (P-Sulf.) com o (“ΔP não-lábil”) de amostras de solos incubadas com P e sua posterior exaustão com resina de troca aniônica, antes (An) ou após (Ap) redução microbiana na presença de sacarose, por diferentes tempos de equilíbrio (E)

	Ct	Gb	Gt	CMAP	P-total	P-Sulf.
ΔP não-lábil ⁽¹⁾	-0,151 ^{ns}	0,179 ^{ns}	0,432 ^{ns}	0,399 ^{ns}	0,934 ^{***}	0,835 ^{***}

⁽¹⁾ ΔP não-lábil é teor de P obtido pela diferença entre seus teores totais nas soluções de equilíbrio solo/sacarose para os tratamentos An e Ap (ΔP não-lábil = P total An – P total Ap). ^{ns}, ^{***}: não significativo e significativo a 0,1 %, respectivamente.

Quadro 6. Coeficientes de correlação linear simples entre teores de caulinita, gibbsita e goethita, e CMAP, com os percentuais totais de P extraído pelo Oxalato de amônio (P-Ox) e pelo citrato-ditionito-bicarbonato de sódio (P-CDB) nas amostras dos solos

	Caulinita	Gibbsita	Goethita	CMAP
P-Ox	0,151 ^{ns}	-0,095 ^{ns}	-0,125 ^{ns}	-0,080 ^{ns}
P CDB	0,591*	0,670*	0,603*	0,797**

^{ns}, * e ^{**}: Não significativo e significativo a 5 e 1 %, respectivamente.

Portanto, com o aumento da CMAP dos solos e dos constituintes mineralógicos e ela relacionados, particularmente goethita e gibbsita, menor é a porcentagem do P-total nos solos, extraído pelo CDB (P-CDB) (Quadro 4). Esses resultados indicam que, à medida que os teores desses oxihidróxidos aumentam, conseqüentemente a CMAP, nem mesmo um tratamento drástico como o CDB é capaz, de maneira efetiva, de liberar o P não-lábil do solo.

A absorção (difusão sólida) em estruturas de grande estabilidade nestes solos e, ou, a formação de ligações adicionais (Novais & Smyth, 1999), certamente dependentes da goethita e da gibbsita, dada a correlação negativa observada entre P-CDB e estes minerais, sugere que solubilização de Fe e de Al, proporcionada pelo CDB foi insuficiente para efetiva solubilização do P-total dos solos. O valor de P-CDB continuou negativamente dependente desses oxihidróxidos como se o tratamento com CDB não os tivesse alterado significativamente, particularmente a goethita, como esperado. Como, em alguns solos, o CDB extraiu o Fe total (Quadro 4), pressupõe-se que a estabilidade do P não-lábil não está ligada tão intensa e unicamente ao Fe e a seus oxihidróxidos, como esperado.

CONCLUSÕES

1. A diminuição do potencial redox (Eh) pela adição de sacarose ou pelas extrações com oxalato de amônio e citrato-ditionito-bicarbonato de sódio não favoreceu a reversibilidade de formas não-lábeis de P.

2. A adição prévia de P aos solos confere maior estabilidade à goethita, restringindo sua interferência no Eh e, também, à gibbsita quanto à sua interferência no pH do solo.

LITERATURA CITADA

- AJMONE-MARSAN, F.; CÔTE, D. & SIMARD, R.R. Phosphorus transformations under reduction in long-term manured soils. *Plant Soil*, 282:239-250, 2006.
- ALVAREZ V., V.H. Caracterização química de solos. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1985. 77p.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. *B. Inf. SBCS*, 25:27-32, 2000.
- BACHE, B.W. Aluminum and iron phosphate studies relating to soil. II Reactions between phosphate and hydrous oxides. *J. Soil Sci.*, 15:110-116, 1964.
- BRAND-KLIBANSKI, S.; LIATOR, M.I. & SHENKER, M. Overestimation of phosphorus adsorption capacity in reduced soils: An artifact of typical adsorption experiments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 71:1128-1136, 2007.
- CAMPELLO, M.R.; NOVAIS, R.F.; FERNÁNDEZ R., I.E.; 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.
- CHACON, N.; FLORES, S. & GONZALES, A. Implications of iron solubilization on soil phosphorus release in seasonally flooded forests of the lower Orinoco river, Venezuela. *Soil Biol. Biochem.*, 38:1494-1499, 2006a.
- CHACON, N.; SILVER, W.L.; DUBINSKY, E.A. & CUSACK, D.F. Iron and soil phosphorus solubilization in humid tropical forests soils: The roles of labile carbon pools and an electron shuttle compound. *Biogeochemistry*, 78:67-84, 2006b.
- DARKE, A.K. & WALBRIDGE, M.R. Al and Fe biogeochemistry in a floodplain forest: Implications for P retention. *Biogeochemistry*, 51:1-32, 2000.
- DEFELIPO, B.V. & RIBEIRO, A.C. Análise química do solo. 2.ed. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 26p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análises de solo. Rio de Janeiro, 1997.
- HUTCHISON, K.J. & HESTERBERG, D. Dissolution of phosphate in a phosphorus-enriched Ultisol as affected by microbial reduction. *J. Environ. Qual.*, 33:1793-1802, 2004.

- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxides removal from soils and clays by a ditionithe-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, 7:317-327, 1960.
- MEISSNER, R.; LEINWEBER, P.; RUPP, H.; SHENKER, M.; LIATOR, M.I.; ROBINSON, S.; SCHLICHTING, A. & KOEHN, J. Mitigation of diffuse phosphorus pollution during rewetting of fen peat soils: A trans-european case study. *Water Air Soil Pollut.*, 188:111-126, 2008.
- MILLER, A.J.; SCHUUR, E.A.G. & CHADWICK, O.A. Redox control of phosphorus in Hawaiian montane forest soils. *Geoderma*, 102:219-237, 2001.
- MURPHY, J. & RILEY, J.P. A modified single solution method for 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, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. & NUNES, F.N. Fósforo In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L., eds. *Fertilidade do solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.471-550.
- OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Am. Proc.*, 21:144-149, 1957.
- PANT, H.K.; REDDY, K.R. & SPECHLER, R.M. Phosphorus retention in soils from a prospective constructed wetland site: Environmental implications. *Soil Sci.*, 167:607-615, 2002.
- PENG, J.F.; WANG, B.Z.; SONG, Y.H.; YUAN, P. & LIU, Z. Adsorption and release of phosphorus in the surface sediment of wastewater stabilization pond. *Ecol. Eng.*, 31:92-97, 2007.
- PETRUZZELLI, L.; CELI, L. & AJMONE-MARSAN, F. Effects of soil organic fractions on iron oxide biodissolution under anaerobic conditions. *Soil Sci.*, 170:102-109, 2005.
- PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soil. *Adv. Agron.*, 24:29-96, 1972.
- RAIJ, B.van & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solos para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1983. 31p.
- RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A.F.C. & BRAGA, J.M. Mineralogia de Latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. *R. Bras. Ci. Solo*, 11:17-23, 1987.
- ROLIM NETO, F.C.; SCHAEFER, C.E.G.R.; COSTA, L.M.; CORRÊA, M.M.; FERNANDES FILHO, E.I. & IBTRAIMO, M.M. Adosorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto do Paranaíba (MG). *R. Bras. Ci. Solo*, 28:953-964, 2004.
- RUIZ, H.A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão. *R. Bras. Ci. Solo*, 29:297-300, 2005.
- SCALENGHE, R.; EDWARDS, A.C.; AJMONE MARSAN, F. & BARBERIS, E. The effect of reducing conditions on the solubility of phosphorus in a diverse range of European agricultural soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 53:439-447, 2002.
- SCHWERTMANN, U. The differentiation of iron oxides in soils by a photochemical extraction with ammonium oxalate. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 105:194-201, 1964.
- SHENKER, M.; SEITELBACH, S.; BRAND, S.; HAIM, A. & LITAOR, M.I. Redox reactions and phosphorus release in re-flooded soils of an altered wetland. *Eur. J. Soil Sci.*, 56:515-525, 2005.
- TORRENT, J.; BARRON, V. & SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in cristal morphology. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54:1007-1012, 1990.
- XIAOFANG, Y.; DONGSHENG, W.; ZHONGXI, S. & HONGXIAO. Adsorption of phosphate at the aluminum (hydr)oxides-water interface: Role of the surface acid-base properties. *Colloid Surf. A*, 297:84-90, 2007.
- ZACHARA, J.M.; FREDRICKSON, J.K.; LI, S.M.; KENNEDY, D.W.; SMITH, S.C. & GASSMAN, P.L. Bacterial reduction of crystalline Fe³⁺ oxides in single phase suspensions and Subsurface materials. *Am. Mineral.*, 83:1426-1443, 1998.