

## FÓSFORO EM CRONOSSEQUÊNCIA DE CANA-DE-AÇÚCAR QUEIMADA NO CERRADO GOIANO - ANÁLISE DE ÁCIDOS HÚMICOS POR RMN DE <sup>31</sup>P

Celeste Q. Rossi, Marcos G. Pereira\* e Andrés C. García

Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 23890-000 Seropédica – RJ, Brasil

Adriano Perin e Paulo R. Gazolla

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Campus Rio Verde, 75901-970 Rio Verde – GO, Brasil

Antonio P. González

Facultad de Ciencias, Universidade da Coruña, 15071 La Coruña, ES

Recebido em 27/11/12; aceito em 12/4/13, publicado na web em 1/7/13

PHOSPHORUS IN CHRONOSEQUENCE OF BURNT SUGAR CANE IN CERRADO - HUMIC ACID ANALYSIS BY <sup>31</sup>P NMR.

The aim of this study was to identify, with the use of <sup>31</sup>P NMR spectroscopy, organic P species in humic acids (HA) in samples from Oxisol cultivated in chronosequence with sugar cane, pasture and Cerrado. The main forms of P-type found were orthophosphate, monoester-P (phosphate sugars) and P-diester (orthophosphate). The <sup>31</sup>P NMR technique proved capable of identifying changes in the areas studied as a function of sugar cane burning time. In areas with 1 and 5 years of burnt cane, a decrease in recalcitrant organic P in humic acids indicated the need for use of P-humic substances for plant nutrition.

Keywords: humic substances; vinasse; organic phosphorus.

### INTRODUÇÃO

No tocante às limitações relacionadas à fertilidade do solo, para o fósforo (P), essas podem ser divididas da seguinte forma: as decorrentes dos baixos teores desse nutriente no solo, valores geralmente entre 10 a 25% quando comparado ao nitrogênio; as relacionadas à baixa solubilidade dos compostos de P comumente encontrados nos solos, tornando-o muito pouco disponível à absorção pelas plantas; e, finalmente, aquelas que dizem respeito às mudanças para formas não-lábeis (fixação). Nesse último caso, compostos não reativos são formados e, do total de fertilizante aplicado, em geral, somente uma pequena fração de P pode ser absorvido pelas plantas.<sup>1</sup>

Latossolos com altos teores de argila localizados na região do Cerrado brasileiro podem adsorver mais de 2 mg cm<sup>-3</sup> de P, o que equivale a 4.000 kg ha<sup>-1</sup> de P, ou seja, 9.200 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> incorporados a 0-0,20 m de profundidade. Metade desse valor pode ser fixada (P não-lábil) em até um mês de contato com o solo.<sup>2</sup> Nesse cenário, a participação do fósforo orgânico pode constituir até 80% do P total do solo.<sup>3</sup> Entretanto, sua ciclagem e disponibilidade ainda são pouco estudadas.<sup>4</sup> Uma importante função da matéria orgânica do solo é o fornecimento de nutrientes às plantas, principalmente em relação ao P, elemento limitante ao desenvolvimento das culturas de importância econômica em solos altamente intemperizados de ambientes tropicais como o cerrado.<sup>5</sup>

Segundo Correia e Alleoni,<sup>6</sup> o sistema de colheita da cana-de-açúcar com queima prévia da palhada resulta na diminuição dos teores de carbono orgânico e da fertilidade do solo quando comparado com o sistema de colheita da cana crua. Nesse sistema são depositados, sobre o solo, de 10 a 15 Mg ha<sup>-1</sup> por ano de palha, cuja decomposição afeta o ciclo do carbono e a dinâmica da matéria orgânica.<sup>7</sup> A derrubada e queima da vegetação nativa, seguida do cultivo do solo no processo de conversão do Cerrado em agrossistema, resultam em mudanças na dinâmica da matéria orgânica do solo (MOS) e aumento da emissão de gases do efeito estufa para a atmosfera.<sup>8</sup>

A grande variedade de compostos orgânicos no solo faz com que

mais da metade das formas de fósforo orgânico ainda não tenha sido identificada. A importância relativa do P orgânico (Po) na nutrição das plantas aumenta quando há deficiência de P, resultante dos baixos teores totais e, ou, forte adsorção de P pelos oxihidróxidos de Fe e Al no solo. A principal forma já identificada são os fosfatos de inositol, que compõem de 10 a 80% do fósforo orgânico total, os fosfolipídios (0,5 a 7%), ácidos nucleicos (3%) e outros ésteres fosfato (> 5%).<sup>9</sup> A estabilidade desses compostos é dependente de sua natureza e de sua interação com a fração mineral, pois esses mesmos compostos são usados como fonte de carbono e elétrons pelos microrganismos, cujo resultado é a sua mineralização e disponibilização do fósforo.

A utilização da RMN de <sup>31</sup>P permite o acompanhamento da distribuição das formas orgânicas de P, considerando o uso e manejo do solo, permitindo maior entendimento sobre a dinâmica desse nutriente no ambiente.<sup>10</sup> Apesar da baixa concentração de P em amostras de solo, o estudo de P por RMN de <sup>31</sup>P é muito eficiente devido à presença do núcleo de fósforo com número de spin I = 1/2, que é encontrado com 100% de abundância natural.<sup>11</sup> Os principais compostos encontrados nos ácidos húmicos extraídos do solo são os fosfonatos, com sinais em torno de 19-20, ortofosfato inorgânico com sinal em torno de 6,0, ortofosfatos monoésteres apresentam intervalo de 3,0 a 6,0 ppm e compostos diésteres estão próximos a 0 ppm, sinais de polifosfatos são observados em intervalos de -18 a -20 ppm.

O objetivo deste trabalho foi identificar, com a utilização da espectroscopia de RMN de <sup>31</sup>P, as espécies orgânicas de P nos ácidos húmicos em amostras de **Latossolo Vermelho** cultivado em cronosequência de cana-de-açúcar, uma área de pastagem e uma área de cerrado em Goiás.

### PARTE EXPERIMENTAL

A extração dos ácidos húmicos foi realizada com amostras de **Latossolo Vermelho**<sup>12</sup> com textura franco-arenosa, localizado no Município de Rio Verde - GO e cultivado em cronosequência com cana-de-açúcar com 1, 5, 10 e 20 anos de queima em detrimento da colheita nas profundidades de 0,0-0,05; 0,05-0,10; 0, 10-0,20 e 0,20-0,30 m. Em adição, áreas adjacentes sob vegetação nativa e

\*e-mail: mgervasiopereira@gmail.com

pastagem foram amostradas como representativas da condição natural do solo. O histórico de utilização do solo dos últimos 40 anos das áreas estudadas está representado na Figura 1.

As áreas de cana receberam 500 kg ha<sup>-1</sup> do formulado NPK 5-30-20 no plantio e 500 kg ha<sup>-1</sup> do formulado NPK 18-00-27 na soca. A área com 10 anos recebeu a primeira reforma no ano de 2010. Já a área com 20 anos foi reformada em 01/02/2000 e houve uma segunda reforma após a colheita de 2010. As produtividades das áreas de cana foram 113, 111, 85 e 96 Mg ha<sup>-1</sup> na safra 2009/2010 para cana de 1,5, 10 e 20 anos, respectivamente. A área de cana com 20 anos recebe anualmente 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de vinhaça (N= 0,03; P= 29; K= 225; Ca =70; Mg =87 em mg L; pH (H<sub>2</sub>O) = 3,5).

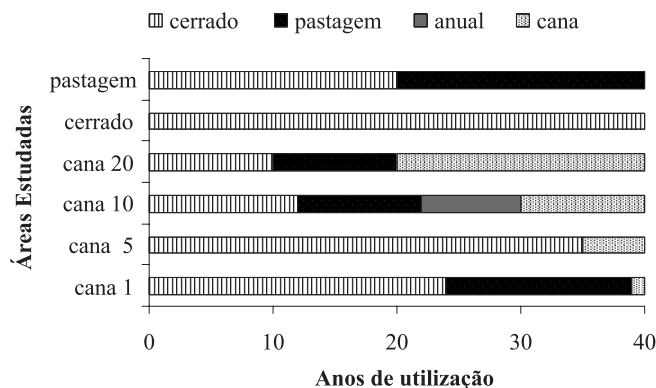


Figura 1: Histórico de utilização das áreas estudadas

Os ácidos húmicos foram isolados e purificados de acordo com o método preconizado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS)<sup>13</sup> com pré-tratamento das amostras com solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e extração com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> com razão solo:solvente 1:10 (v:v). Os ácidos húmicos foram precipitados por rebaixamento de pH (pH = 1,0–1,5) com HCl 6 mol L<sup>-1</sup>, sendo essa operação realizada duas vezes. Em seguida, os ácidos húmicos foram tratados com solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e HF 0,3 mol L<sup>-1</sup>, dialisados com água deionizada até teste negativo para formação de precipitado com AgNO<sub>3</sub>.

Os ácidos húmicos foram solubilizados em solução alcalina (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> preparado com D<sub>2</sub>O). Os espectros de RMN de <sup>31</sup>P foram obtidos utilizando um espectrômetro Bruker AV300 equipado com sonda QNP (<sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C/<sup>31</sup>P/<sup>19</sup>F) do Serviço de apoio à investigação (SAI) da Universidade da Coruña. Empregou-se uma sequência de tipo power gated decoupled, com pulso de 90° para <sup>31</sup>P. O tempo de aquisição foi de 0,6 segundos, mais 1,5 segundos adicionais de tempo de relaxação. Foram acumuladas aproximadamente 8.000 varreduras por amostra (5 horas aproximadamente de tempo de máquina). O ácido fosfórico 85% foi utilizado como referência externa.

A identificação dos compostos orgânicos de P foi obtida comparando-se os dados obtidos com outros trabalhos publicados como referência (Tabela 1) e a quantificação relativa foi realizada por integração da área referente a cada composto de P.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A integração eletrônica da área dos sinais mais expressivos nos espectros adquiridos para a cronossequência de cana-de-açúcar encontra-se na Tabela 2. Em geral, os espectros apresentaram pouca diversidade de sinais (Figuras 2 e 3). Verificou-se um predomínio dos sinais atribuídos para P em ligação monoéster (sinal entre 5,0 e 5,9 ppm) e P em ligação diéster (sinal entre -1 e 1 ppm), em diferentes proporções, em todas as áreas de cana de açúcar e também para o cerrado e pastagem até 0,10 m de profundidade.<sup>10</sup> Em estudos utilizando RMN de <sup>31</sup>P em

Tabela 1. Comparação das atribuições de deslocamento químico para fósforo utilizada na interpretação de espectros de RMN de <sup>31</sup>P, de acordo com três autores

Atribuição	Deslocamento químico (ppm)		
	Cade-Menun e Preston (1996)	Solomon et al (2002)	Hawkes et al (1984)
Fosfonato	15 a 20	19	19 a 20
Ortofosfato inorgânico	6 a 8	6,2	6
P monoéster	3 a 6	4,9 a 5,3	3 a 6
P diéster	1 a -1	0 a 1,5	0
Pirofosfato	-3 a -6	-4,7	-4 a -5
Polifosfato	-20	-20	-20

Adaptado de Busato et al. (2005).

cultivos de cana-de-açúcar por longo tempo em **Cambissolo Háplico** Ta eutrófico localizado no Município de Campos dos Goytacazes, norte do Estado do Rio de Janeiro, verificou-se um padrão espectral com poucos sinais, semelhante nas áreas de cana queimada e cana crua. Foi

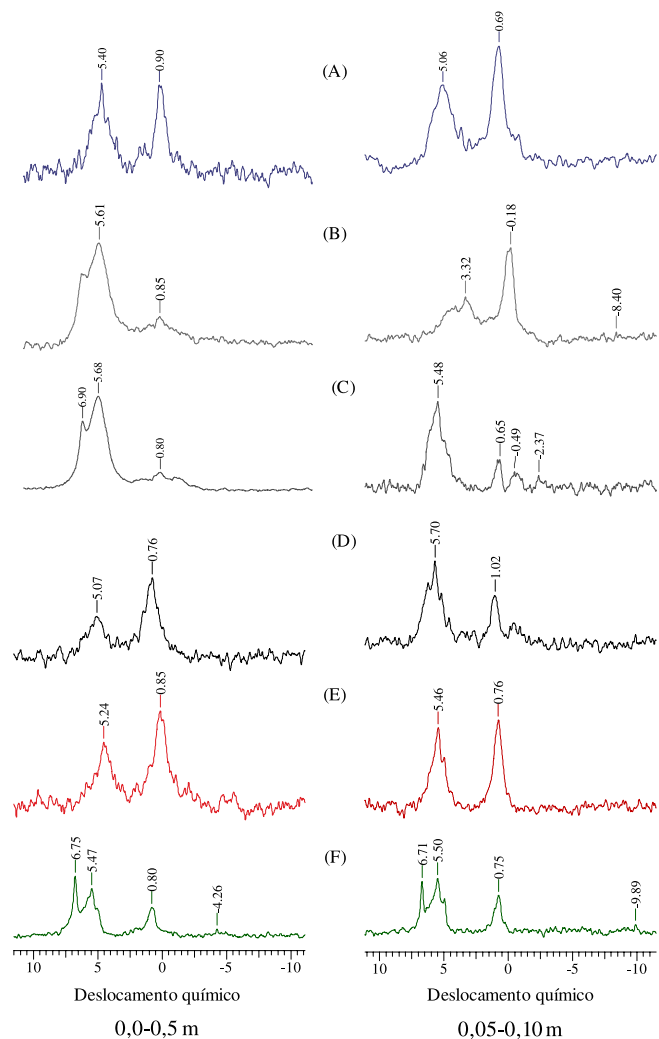


Figura 2. Espectros de RMN de <sup>31</sup>P na profundidade de 0,00-0,05 e 0,05-0,10 m em cronossequência de cana-de-açúcar no cerrado goiano. (A) Cana de açúcar com 1 ano; (B) Cana-de-açúcar com 5 anos; (C) Cana-de-açúcar com 10 anos; (D) Cana-de-açúcar com 20 anos; (E) Cerrado e (F) Pastagem

**Tabela 2.** Distribuição (%) dos compostos de fósforo nos ácidos húmicos extraídos de um **Latossolo Vermelho** em cronosequência de cana-de-açúcar no cerrado Goiano

Sistemas	Deslocamento Químico (ppm)							Relação Di/mono
	Ortofosfato Inorgânico 6 a 7	P em ligação monoéster			P em ligação diéster		Pirofosfato -5,8 a -8,5	
		Açúcares 5 a 5,9	Mono-nucleotídeos 3,8 a 5	Inositol Fosfato 2 a 3,5	Ácido teicóico 1 a 2	Ortofosfato diéster 1 a -1		
0-5 cm								
Cana 1		50				50		1,0
Cana 5		79				21		0,3
Cana 10		78				22		0,3
Cana 20		25				75		3,0
Cerrado		38				63		1,7
Pastagem	40	40				20		0,5
5-10 cm								
Cana 1		33				67		2,0
Cana 5		0		38		54	8	1,4
Cana 10		75				25		0,3
Cana 20		62				38		0,6
Cerrado		52				48		0,9
Pastagem		33				25		0,5
10-20 cm								
Cana 1		50				50		1,0
Cana 5	50	25				25		1,0
Cana 10		83				17		0,2
Cana 20		50				50		1,0
Cerrado	41	39				21		0,5
Pastagem	47	53				0		0,0
20-30 cm								
Cana 1	40	43				17		0,4
Cana 5	36	36				27		0,8
Cana 10	44	48				9		0,2
Cana 20		85				15		0,2
Cerrado	39	39				20	2	0,5
Pastagem	25	50				25		0,5

verificada, ainda, a presença exclusiva de P diéster, diferente da maioria dos trabalhos encontrados na literatura que apresentam espectros com maior diversidade de sinais. Na área de pastagem foi observado um sinal entre 6 e 7 ppm, atribuído à ortofosfato inorgânico, em todas as profundidades avaliadas, exceto na profundidade de 0,05-0,10 m. Para as outras áreas esse sinal foi verificado a partir de 0,10 m de profundidade, com exceção da área de cana-de-açúcar com 20 anos, onde não foi observado esse sinal em nenhuma profundidade.

Para a profundidade de 0,00 – 0,05 m (Figura 2), as maiores proporções de P em ligação monoéster foram verificadas nas áreas de cana com 5 e 10 anos (78 e 79%, respectivamente) com sinal referente aos açúcares fosfatados (5-5,9 ppm), como a ribose-5-fosfato e glicose-6-fosfato,<sup>14</sup> e uma participação de aproximadamente 20% de P em ligação diéster.

Gatiboni *et al.*,<sup>15</sup> em estudos com cultivos sucessivos e com diferentes doses de fósforo (0, 360 e 720 kg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), verificaram em termos quantitativos que a principal forma encontrada foi o ortofosfato inorgânico, seguido do Po monoéster, Po diéster e pirofosfato inorgânico. Os autores observaram sinais secundários de Po monoéster com uma pequena contribuição dos açúcares fosfatados.

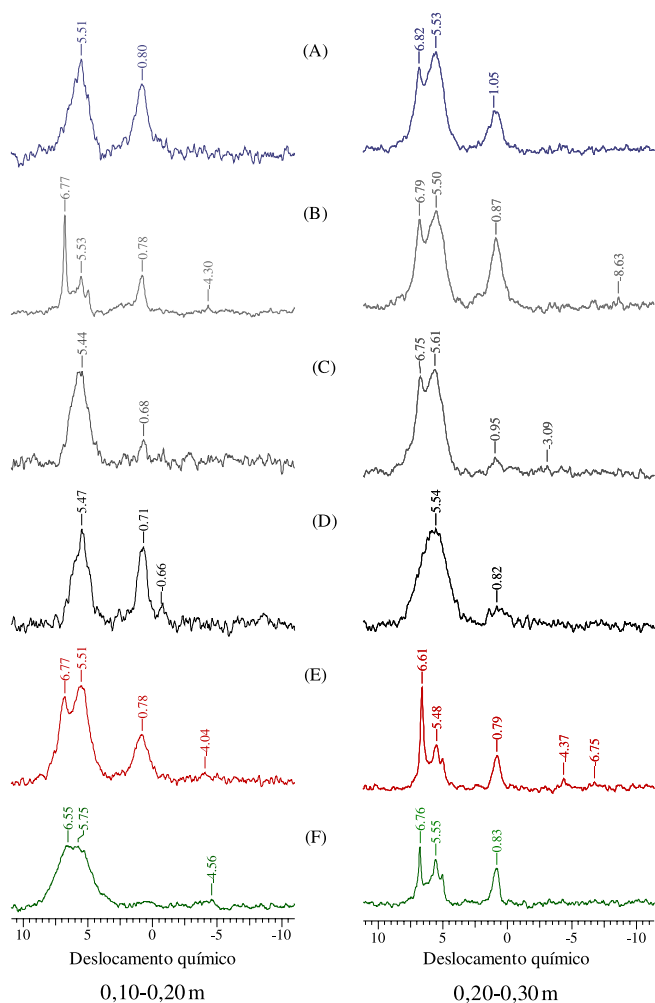
A fração de P monoéster não apresentou em nenhum dos espectros avaliados na profundidade de 0,0-0,05 m sinal referente ao fosfato de inositol, que é comumente identificado por diversos autores como predominante em solos com diferentes graus de intemperismo.<sup>4,10,16</sup>

Essa fração é caracterizada por apresentar forte ligação com os minerais do solo e elevada densidade de cargas. Isso confere alta estabilidade contra o ataque enzimático e microbiano, principalmente pela formação de complexos organominerais com óxidos de ferro e alumínio do solo, dificultando o processo de mineralização e favorecendo o acúmulo no solo, sendo de baixa labilidade e disponibilidade às plantas.<sup>11,17</sup> Turrión *et al.*,<sup>18</sup> em estudos de RMN de <sup>31</sup>P em solos de floresta naturais e adubados, encontram relação direta entre formas de P monoéster e a quantidade de argila dos solos, apresentando possível caminho para estabilização dos componentes monoésteres do solo.

A dinâmica rápida de hexafosfato de inositol (fitato) aplicado a um solo com carbonato (11,1 g CaCO<sub>3</sub> kg<sup>-1</sup>) do norte da Austrália foi demonstrada através de RMN de <sup>31</sup>P.<sup>4</sup> Os autores verificaram um rápido declínio do fitato aplicado após 13 semanas de incubação do solo. Esse estudo demonstra que no solo com carbonato examinado o fitato não estava altamente estável, mas em uma forma biologicamente disponível de P.

McDowell e Stewart,<sup>3</sup> estudando a composição do fósforo por extração sequencial e RMN de <sup>31</sup>P em pastagem, floresta nativa e áreas com manejo florestal na Nova Zelândia, verificaram que o maior incremento de P orgânico foi atribuído ao P em ligação monoéster (31-60% de P total nos espectros), seguido de diésteres (1-12% de P total nos espectros).

A área de cana com 20 anos apresentou mudanças representativas



**Figura 3.** Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  na profundidade de 0,10-0,20 e 0,20-0,30 m em cronossucessão de cana-de-açúcar no cerrado goiano. (A) Cana de açúcar com 1 ano; (B) Cana-de-açúcar com 5 anos; (C) Cana-de-açúcar com 10 anos; (D) Cana-de-açúcar com 20 anos; (E) Cerrado e (F) Pastagem

na distribuição das espécies de P nos ácidos húmicos, com maiores proporções de P em ligação diéster. 75% do sinal foi atribuído ao ortofosfato diéster e somente 25% foi atribuído ao P em ligação monoéster. O P orgânico em ligação diéster é constituído majoritariamente por materiais que possuem menor densidade de cargas como DNA, uma vez que o fosfato está ligado ao carbono por duas ligações ésteres, possuindo baixa capacidade de interagir ionicamente em comparação aos monoésteres que possuem uma única ligação covalente.<sup>18,19</sup> Esse padrão pode ser efeito da aplicação constante da vinhaça na área. Busato *et al.*,<sup>10</sup> analisando ácidos húmicos por RMN de  $^{31}\text{P}$  em Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo no Norte do estado do Rio de Janeiro, observaram que a aplicação de vinhaça por um período de 35 anos nas áreas de produção de cana-de-açúcar proporcionou mudanças na proporção das espécies de P nos ácidos húmicos. Os autores observaram um sinal pronunciado no espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  em -0,39 ppm, característico de P em ligação diéster, nas áreas que receberam aplicação de vinhaça. Busato *et al.*<sup>10</sup> verificaram ainda o maior número de sinais obtidos pela RMN de  $^{31}\text{P}$  nas áreas que receberam vinhaça quando comparada com áreas de cana-de-açúcar crua e queimada.

Essa maior diversidade de sinais na área com aplicação de vinhaça não foi verificada nesse estudo, a área com maior diversidade foi a área de pastagem. A área de cerrado também apresentou valores elevados de P em ligação diéster. Apesar de ser uma área que mantém um

aporte de matéria orgânica, boa drenagem e temperaturas elevadas, o elevado teor de alumínio encontrado nessa área pode restringir a atividade dos microrganismos,<sup>20</sup> promovendo um acúmulo dessa fração. Entretanto, Summan *et al.*,<sup>21</sup> em estudos sobre efeitos climáticos sobre as formas de fósforo orgânico nos Estados Unidos, verificaram uma maior proporção de espécies orgânicas mais lábeis em solos florestais sob ótimas condições para o desenvolvimento microbiano. Os autores atribuíram tal efeito ao grande aporte de material vegetal na área estudada. Já para a área de pastagem, a contribuição de P em ligação diéster foi duas vezes menor em relação ao P em ligação monoéster. Para a pastagem na profundidade de 0,00-0,05 cm foi verificado também um sinal diferente (6 - 7 ppm) dos encontrados nas outras áreas, o qual correspondeu a cerca de 40% da área avaliada no espectro. McDowell e Stewart<sup>19</sup> verificaram em todos os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  para áreas de pastagem, floresta nativa e floresta manejada sinais em torno de 6,5 a 6,7, e atribuíram esses sinais ao ortofosfato.<sup>22</sup>

Ácidos húmicos extraídos de diversos tipos de solos de montanha e áreas com solo arado da Eslováquia e analisados por espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}$  por Barancikova *et al.*<sup>23</sup> mostraram uma grande diversidade de sinais nos espectros. Com exceção do sinal entre 22 e 24, todos os outros sinais observados para compostos de P orgânico foram observados pelos autores com distintas proporções. Dentre os sinais, o que apresentou maior sinal foi para o fosfato monoéster (3-7 ppm). Fitato é um composto rico em P encontrado em cereais, leguminosas e óleo de sementes de culturas<sup>24</sup> Funciona como principal forma de armazenamento de P em sementes e é gradualmente hidrolisado por enzimas para libertar ortofosfato durante a germinação.<sup>25</sup> O fitato quando presente no solo se encontra numa forma indisponível para a absorção pelas plantas, precisando ser hidrolisado para que ocorra a liberação do fosfato.<sup>26</sup>

Busato *et al.*<sup>10</sup> não observaram diferenças nos compostos encontrados na área de cana-de-açúcar crua e queimada. Porém, observaram distribuições relativas diferentes, mostrando que houve uma alteração no ciclo de Po com a queima do material vegetal. A participação do P diéster em relação ao monoéster passou de 92% para 17% nas amostras de 0,10-0,20 m de profundidade. Os autores verificaram ainda para a área de cana com queima a presença do sinal Po lábil de origem microbiana com 51% da área de espectro. Esse incremento de ácido teicóico pode estar relacionado com a morte dos microrganismos nas áreas queimadas e consequentemente extravasamento de material celular.

Para a profundidade de 0,05-0,10 m, os mesmos sinais foram observados, com exceção da área de cana-de-açúcar com 5 anos que apresentou o fosfato de inositol como principal componente do Po em ligação monoéster, ao contrário das outras áreas de cana que apresentaram sinal para açúcares como ligação de Po monoéster (Tabela 2). A área de cana com 5 anos também apresentou nessa profundidade sinal referente ao pirofosfato (-5,8 a -8,5) contribuindo com 8% da área de integração do espectro, sendo essa forma considerada relativamente estável no solo.<sup>27</sup> Sinais de pirofosfato correspondendo a até 50% da área do espectro também foram verificados<sup>10</sup> nos manejos com e sem aplicação de vinhaça na camada de 0,20 a 0,40 m de profundidade. Esse padrão pode ser decorrente, em parte, da hidrólise do Po durante a concentração da solução durante o processo de extração da amostra para a espectroscopia ou, ainda, da liberação do ortofosfato associado com o material húmico.<sup>27</sup> Esses valores são semelhantes aos observados por Solomon *et al.*,<sup>28</sup> que encontraram participações do pirofosfato variando de 2 até 6 % em extrato alcalino.

Na profundidade de 0,10-0,20 e 0,20-0,30 m (Tabela 2 e Figura 3), o sinal referente ao ortofosfato inorgânico aparece de forma mais pronunciada, chegando a 50% da área de integração do espectro para a área de cana de 5 anos na profundidade de 0,10-0,20 m e a 44% para a área de cana com 10 anos na profundidade de 0,20-0,30 m. Nessa profundidade verificou-se também a menor contribuição dos

compostos diésteres. A predominância do ortofosfato inorgânico depende principalmente da adição de fertilizantes e do grau de intemperismo do solo. Quanto mais intemperizado for o solo, menor a adubação empregada, e o Po monoéster pode aparecer em maior proporção em comparação ao ortofosfato inorgânico.<sup>29</sup> Isso ocorre devido à utilização de P inorgânico pelas plantas ou sua transformação em formas orgânicas.<sup>9</sup> Em solos que receberam adubação fosfatada ou que ainda há reservas de Pi no solo, o ortofosfato inorgânico é a fração predominante.<sup>15,30</sup>

Os valores da relação diéster/monoéster, foram calculados para os ácidos húmicos (Tabela 2). Essa relação apresentou grande variação, com valores 3,0 para área de cana com 20 na profundidade de 0,00-0,05 m e 0,2 para a área de cana com 20 anos na profundidade de 0,20-0,30 m. Esses resultados não corroboram os encontrados por Busato et al.,<sup>10</sup> onde não foi observado em nenhum de seus espectros sinais referentes ao P em ligação diéster para áreas com manejo de cana queimada.

Os valores encontrados nesse estudo são superiores aos observados em extrato alcalino de solos tropicais da Etiópia por Solomon et al.,<sup>28</sup> que apresentaram variação de 0,13 até 1, sendo os maiores valores referentes às áreas de florestas não perturbadas e os menores originados de solos sob intenso cultivo agrícola.

Em áreas cultivadas com café em sistema agroflorestal e em plantio convencional com diferentes idades na Zona da Mata, sudeste do estado de Minas Gerais, foram verificados valores médios da relação diéster/monoéster próximos a 0,06, demonstrando grande participação de compostos de Po em ligação monoéster.<sup>31</sup> Padrão similar foi verificado em estudos de composição de fósforo contrastando solos de pastagem e solos em sistema agroflorestais na Nova Zelândia, onde foram observados valores da relação diéster/monoéster próximos a 0,06.<sup>19</sup>

## CONCLUSÕES

A espectroscopia de RMN de <sup>31</sup>P demonstrou diferenças quanto às proporções e a distribuição das formas orgânicas de P nos ácidos húmicos nos diferentes sistemas avaliados, mostrando que a técnica de RMN de <sup>31</sup>P pode ser utilizada para identificar modificações nas áreas estudadas em função do tempo de queima da cana-de-açúcar.

Os dois grupos de maior destaque foram o ortofosfato diéster e os açúcares fosfatados. Nas áreas de cana-de-açúcar queimada houve reflexos importantes para o P orgânico em ligação diéster, principalmente na área com 20 anos de cana-de-açúcar com queima e recebe vinhaça. O acúmulo da fração diéster pode estar relacionado com a menor atividade dos microrganismos nas áreas que recebem fogo constantemente.

## REFERÊNCIAS

- Rolim Neto, F. C.; Schaefer, C. E. G. R.; Costa, L. M.; Corrêa, M. M.; Fernandes Filho, E. I.; Ibraimo, M. M. A.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2004**, *28*, 953.
- Novais, R. F.; Smyth, T. J.; *Fósforo em solo e planta em condições tropicais*, Universidade Federal de Viçosa: Viçosa, 1999.
- Condron, L. M., Turner, B. L.; Cade-Menun, B. J.; *Chemistry and Dynamics of Soil Organic Phosphorus*. Em *Phosphorus: Agriculture and the Environment*; Sims, J.T.; Sharpley, A. N. eds.; Soil Science Society of America; American Society of Agronomy: Madison, 2005, p. 87-122.
- Dolette, A. L., Smernik, R. J.; Dougherty, W. J.; *Eur. J. Soil Sci.* **2010**, *61*, 563.
- Tiessen, H.; Moir, J. O. Em *Characterisation of Available P by Sequential Extraction in Soil Sampling and Methods of Analysis*, Carter, M. R. ed.; CRC Press: Boca Raton, 1993, p. 75-86.

- Correia, L. B.; Alleoni, L. R. F.; *Pesq. Agropec. Bras.* **2011**, *46*, 944.
- Luca, E. F.; Feller, C.; Cerri, C. C.; Barthes, B.; Chaplot, V.; Dinailson C. C.; Manechini, C.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2008**, *32*, 789.
- Franchini, J. C.; Crispino, C. C.; Souza, R. A.; Torres, E.; Hungria, M.; *Soil Till. Res.* **2007**, *92*, 18. Smith, P.; Janzen, H.; Martino, D.; Zucong, Z.; Kumar, P.; Meccarl, B.A.; Ogle, S.; O'Mara, F.; Rice, C.; Scholes, B.; Sirotenko, O.; Howden, M.; Mcallister, T.; Genxing, P.; Romanekov, V.; Schneider, U.A.; Towprayoon, S.; Wattenbach, M.; Smith, J.; *Phil. Trans. R. Soc. B.* **2008**, *363*, 789. Siqueira Neto, M.; Piccolo, M. C.; Costa Junior, C.; Cerri, C. C.; Bernoux, M.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2011**, *35*, 1.
- Dalal, R.C.; *Adv. Agron.* **1977**, *29*, 83.
- Busato, J. G.; Canellas, L.P.; Rumjanek, V. M.; Velloso, A. C. X.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2005**, *29*, 945.
- Ceretta, C. A., Bayer, C., Dick, D. P., Martins-Neto, L., Colnago, L. A.; *Métodos Espectroscópicos*. Em *Fundamentos da Matéria Orgânica: Ecossistemas Tropicais e Subtropicais*; Santos, G. de A.; Camargo, F. A. O. eds.; Metrópole: Porto Alegre, 2008, p. 201-228.
- Embrapa; *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*, 2<sup>th</sup> ed. Embrapa SPI: Rio de Janeiro, 2006. 306p.
- Swift, R.S.; *Organic Matter Characterization*. Em *Methods of Soil Analysis*; Sparks, D.L.; Page, A.L.; Helmke, P.A.; Loeppert, R.H.; Soltanpour, P.N.; Tabatabai, M.A.; Johnston, C.T.; Sumner, M.E. eds.; Soil Science Society of America; American Society of Agronomy: Madison, 1996, p.1011-1020.
- Adams, M.A.; Byrne, L. T.; *Soil Biol. Biochem.* **1989**, *21*, 523.
- Gatiboni, L. C.; Rheinheimer, D. S.; Flores, A. F. C.; Anghinoni, I.; Kaminski, J.; Lima, M. A. S.; *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **2005**, *36*, 2625.
- Rheinheimer, D. S. Anghinoni, I.; Conte, E.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2000**, *24*, 589. Turner, B.L.; *Inositol Phosphates in Soil: Amounts, Forms and Significance of the Phosphorylated Inositol Stereoisomers*. Em *Inositol Phosphates: Linking Agriculture and the Environment*; Turner, B.L.; Richardson, A.E.; Mullaney, E.J. eds.; Soil Science Society of America; American Society of Agronomy: Madison, 2007, p. 186-206.
- Tate, K. R.; *Plant Soil* **1984**, *76*, 245; Stewart, J. W. B., Tiessen, H.; *Biogeochemistry* **1987**, *4*, 41.
- Turrión, M. B.; Gallardo, J. F.; Haumaier, L.; Gonzáles, M. I.; Zech, W.; *Ann. For. Sci.* **2001**, *58*, 89.
- Mcdowell, R. W., Stewart, I.; *Geoderma* **2006**, *130*, 176.
- Makarov, M. I.; Guggenberger, G.; Alt, H. G.; Zech, W.; *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **1995**, *158*, 293.
- Sumann, M., Amelung, W., Haumaier, L., Zech, W.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1998**, *62*, 1580.
- Newman, R. H.; Tate, K. R.; *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **1980**, *11*, 835.
- Barančíková, G.; Liptaj, T.; Prónayová, N.; *Soil & Water Res.* **2007**, *2*, 141.
- Reddy, N. R.; Pierson, M. D.; Sathe, S. K.; Salunkhe, D. K.; *Phytates in Cereals and Legumes*, CRC Press: Boca Raton, 1989.
- Bassiri, A.; Nahapetian, A.; *J. Agric. Food Chem.* **1977**, *25*, 1118.
- Lung, S. C.; Lim, B. L.; *Plant Soil* **2006**, *279*, 187.
- Makarov, M. I.; *Eurasian Soil Science.* **1998**, *31*, 778.
- Solomon, D.; Lehmann, J.; Mamo, T.; Fritzsche, F.; Zech, W.; *Geoderma* **2002**, *105*, 21.
- Zech, W.; Alt, H. G.; Zucker, A.; Kögel, I.; *Z. Pflanzenernähr Bodenk* **1985**, *148*, 626; Guggenberger, G.; Haumaier, L.; Thomas, R. J.; *Biol. Fertil. Soils* **1996**, *23*, 332; Guggenberger, G.; Christensen, B. T.; Rubaek, G.; *Eur. J. Soil Sci.* **1996**, *47*, 605.
- Rheinheimer, D. S.; Anghinoni, I.; Flores, A. F.; *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **2002**, *33*, 1853.
- Cardoso, I. M.; Van Der Meer, P.; Oenema, O.; Janssen, B. H.; Kuyper, T. W.; *Geoderma* **2003**, *112*, 51.