



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

GABRIELLY ISAAC RODRIGUES

**MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE FÓSFORO E MICRONUTRIENTES EM
LATOSSOLOS COM USO DE ENERGIA ULTRASSÔNICA**

UBERLÂNDIA

2016

GABRIELLY ISAAC RODRIGUES

MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE FÓSFORO E MICRONUTRIENTES EM LATOSSOLOS
COM USO DE ENERGIA ULTRASSÔNICA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de
Uberlândia, como parte das exigências do
Programa de Pós-graduação em Agronomia –
Mestrado, área de concentração em Solos, para
obtenção do título de “Mestre”.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro
Coorientadora: Profa. Dra. Regina Maria
Quintão Lana

UBERLÂNDIA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

R696m Rodrigues, Gabrielly Isaac, 1982
2016 Métodos de extração de fósforo e micronutrientes em latossolos com
 uso de energia ultrassônica / Gabrielly Isaac Rodrigues. - 2016.
 67 f. : il.

Orientador: Bruno Teixeira Ribeiro.
Coorientadora: Regina Maria Quintão Lana.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Agronomia.
Inclui bibliografia.

1. Agronomia - Teses. 2. Solos - Fertilidade - Teses. 3. Latossolos -
Teses. 4. Fósforo - Teses. I. Ribeiro, Bruno Teixeira. II. Lana, Regina
Maria Quintão. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de
Pós-Graduação em Agronomia. IV. Título.

CDU: 631

GABRIELLY ISAAC RODRIGUES

MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE FÓSFORO E MICRONUTRIENTES EM LATOSSOLOS
COM USO DE ENERGIA ULTRASSÔNICA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de
Uberlândia, como parte das exigências do
Programa de Pós-graduação em Agronomia –
Mestrado, área de concentração em Solos, para
obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA, 14 de abril de 2016.

Prof. Dra. Regina Maria Quintão Lana

UFU

Prof. Dr. Guilherme Lopes

UFLA

Prof. Dr. Enio Tarso de Souza Costa

UFU



Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro
UFLA
(Orientador)

UBERLÂNDIA

2016

“Porque cada um, independente das habilitações que tenha, ao menos uma vez na vida fez ou disse coisas muito acima da sua natureza e condição, e se a essas pessoas pudéssemos retirar do quotidiano pardo em que vão perdendo os contornos, ou elas a si próprias se retirassem de malhas e prisões, quantas mais maravilhas seriam capazes de obrar, que pedaços de conhecimento profundo poderiam comunicar, porque cada um de nós sabe infinitamente mais do que julga e cada um dos outros infinitamente mais do que neles aceitamos reconhecer.”

José Saramago (A Jangada e a Pedra)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar essa oportunidade de crescimento pessoal e profissional, por me dar força, confiança e sensatez para conclusão deste trabalho!

Aos meus pais, Dilma e José Maria, pelos seus exemplos de vida, sempre me ensinando muito e me apoiando em todas as minhas escolhas.

Ao meu marido, Victor, pela paciência e apoio nos meus momentos de estresse e cansaço, sempre com muito amor e carinho.

Ao meu irmão Eduardo, que sempre ilumina meus caminhos me motivando e me ensinando sobre nossa passagem por essa vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro, agradeço a oportunidade concedida, a confiança, amizade e paciência durante todo esse período.

À minha coorientadora Prof. Dra. Regina Maria Quintão Lana, agradeço por contribuir com seus exemplos e amizade para o meu crescimento pessoal e profissional desde a graduação.

Aos amigos do Laboratório de Qualidade Ambiental, Diogo, Carolina, Elisabeth, Fernanda Oliveira, Fernanda Ribeiro, Glaicon e Diesley pela ajuda nos experimentos e amizade construída nesse período.

Ao Instituto de Ciências Agrárias pela oportunidade concedida e a todos os amigos da pós-graduação da agronomia que tanto me ajudaram.

Aos membros da Comissão Examinadora deste trabalho, pelas valiosas críticas e sugestões.

À Fapemig, pela concessão de bolsa de mestrado.

A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram na execução desse trabalho.

Meu muito obrigada!...

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT	ii
1.INTRODUÇÃO GERAL	13
2.REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1. Dinâmica do fósforo no solo.....	15
2.1.1 Comportamento sortivo do fósforo no solo	17
2.2. Dinâmica dos micronutrientes.....	20
2.2.1. Cobre	21
2.2.2. Ferro	21
2.2.3. Manganês.....	22
2.2.4. Zinco	22
2.2.5. Sorção dos Micronutrientes	23
2.3. Extração de fósforo e micronutrientes em solos	24
2.4. Uso do ultrassom na ciência do solo.....	26
3. MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1. Amostragem das áreas	29
3.2. Caracterização das amostras de solo	30
3.3. Calibração da potência emitida pelo ultrassom.....	32
3.4. Extração ultrassônica de fósforo	33
3.5. Ensaio de adsorção e dessorção de fósforo	34
3.6. Extração ultrassônica de zinco, cobre, ferro e manganês	35
3.7. Tratamento estatístico	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Extração de fósforo.....	36
4.1.1. Efeito da potência <i>versus</i> energia total aplicada <i>versus</i> solução extratora.....	36
4.2. Extração de zinco, cobre, ferro e manganês.....	45
5. CONCLUSÕES.....	56
REFERÊNCIAS	57

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Esquema de amostragem do solo para LVw1 (a), LVw2 (b), LVd (c), LVdf (d)	30
FIGURA 2. Relação entre a potência nominal e a potência calculada com base em técnicas calorimétricas.....	33
FIGURA 3. Efeito da solução extratora, potência e energia ultrassônica na quantidade de fósforo extraída no LVw1 (a), LVw2 (b), LVd (c), LVdf (d) e LVw3 (e). Barras de erro indicam o erro padrão da média	37
FIGURA 4. Fósforo extraído em função da energia ultrassônica em solução Mehlich-1 (a), Olsen (b) e água (c) no Latossolo Vermelho ácrico (LVw1, LVw2 e LVw3), Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho Distroférrico (LVdf).....	38
FIGURA 5. Curvas de extração de fósforo ($y = y_0 + ax$) ajustadas para cada solo, solução extratora e energia ultrassônica aplicada. a) LVw1. b) LVw2. c) LVd. d) LVdf. e) LVw3. Barras de erro indicam o erro padrão da média.....	41
FIGURA 6. Fósforo adsorvido (a), fósforo dessorvido (b) e fósforo efetivamente adsorvido (c) no LVw1, LVw2, LVd, LVdf e LVw3 em função da concentração inicial de P (mmol L^{-1}). Barras de erro indicam o erro padrão da média.....	44
FIGURA 7. Efeito da solução extratora Mehlich-1, da potência e energia ultrassônica na quantidade de zinco extraída (mg kg^{-1}) no LVw1 (a), LVw2 (b), LVd (c), LVdf (d) e LVw3 (e). Barras de erro indicam o erro padrão da média. Linhas de referência indicam a extração não assistida por ultrassom, sendo a linha vermelha o extrator Mehlich-1 e a linha verde o extrator DTPA	47
FIGURA 8. Efeito da solução extratora Mehlich-1, da potência e energia ultrassônica na quantidade de manganês extraída (mg kg^{-1}) no LVw1 (a), LVw2 (b), LVd (c), LVdf (d) e LVw3 (e). Barras de erro indicam o erro padrão da média. Linhas de referência indicam a extração não assistida por ultrassom, sendo a linha vermelha o extrator Mehlich-1 e a linha verde o extrator DTPA	48
FIGURA 9. Efeito da solução extratora Mehlich-1, da potência e energia ultrassônica na quantidade de cobre extraída (mg kg^{-1}) no LVw1 (a), LVw2 (b), LVd (c), LVdf (d) e LVw3 (e). Barras de erro indicam o erro padrão da média. Linhas de referência indicam a extração não assistida por ultrassom, sendo a linha vermelha o extrator Mehlich-1 e a linha verde o extrator DTPA	49
FIGURA 10. Efeito da solução extratora Mehlich-1, da potência e energia ultrassônica na quantidade de ferro extraída (mg kg^{-1}) no LVw1 (a), LVw2 (b), LVd (c), LVdf (d) e LVw3 (e). Barras de erro indicam o erro padrão da média. Linhas de referência indicam a extração não assistida por ultrassom, sendo a linha vermelha o extrator Mehlich-1 e a linha verde o extrator DTPA	50

FIGURA 11. Zinco, manganês, cobre e ferro extraídos em função dos níveis de energia ultrassônica aplicados no Latossolo Vermelho ácrico (LVw1, LVw2 e LVw3), Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho Distroférrico (LVdf). Barras de erro indicam o erro padrão da média53

FIGURA 12. Comparação de zinco, manganês, cobre e ferro extraídos em função dos níveis de energia ultrassônica em cada solo. a) LVw1. b) LVw2. c) LVd. d) LVdf. e) LVw3. Barras de erro indicam o erro padrão da média54

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Atributos físicos e químicos dos solos31

TABELA 2. Modelos polinomiais lineares ($y = y_0 + ax$) ajustados para quantidade extraída de fósforo em função da energia ultrassônica aplicada42

TABELA 3. Modelos polinomiais lineares ($y = y_0 + ax$) ajustados para quantidade extraída de zinco, manganês, cobre e ferro em função da energia ultrassônica aplicada55

RESUMO

RODRIGUES, Gabrielly Isaac. **Métodos de extração de fósforo e micronutrientes em Latossolos com uso de energia ultrassônica**. 2016. 67f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.¹

O complexo comportamento e a interação dos elementos no solo tornam a mensuração da disponibilidade de um dado nutriente às plantas, em condições laboratoriais, um dos maiores desafios da Fertilidade e Química do Solo. Várias soluções extratoras foram propostas associadas a alguma forma de agitação, apresentando diferentes correlações com o crescimento das plantas e absorção de nutrientes. O uso da energia ultrassônica é uma simples forma de agitação da solução extratora (baseada no fenômeno da cavitação), mas que permite o estabelecimento de relações entre a quantidade de um nutriente extraído e o nível de energia ultrassônica aplicado. Assim, objetivou-se com este trabalho: verificar o efeito da intensidade da cavitação na extração de P, Zn, Cu, Mn e Fe em cinco Latossolos na região de Uberlândia e Uberaba, MG, sob diferentes usos; obter curvas de extração em função dos níveis de energia ultrassônica aplicados; a partir das curvas de extração, obter um índice que expresse a energia de retenção dos nutrientes no solo. Uma suspensão solo:solução (relação 1:10) foi sonificada utilizando-se um equipamento de ultrassom do tipo haste em diferentes condições (potência *versus* tempo): i) 30 W durante 35, 70, 140 e 280 s; ii) 50 W durante 21, 42, 84 e 168 s; e iii) 70 W durante 15, 30, 60 e 120 s. As soluções extratoras utilizadas foram Mehlich-1 (para todos os elementos), Olsen e água destilada para o P. Após cada sonificação, o P foi determinado no sobrenadante por colorimetria e os micronutrientes em espectrofotômetro de absorção atômica com módulo do tipo chama. A intensidade da cavitação não exerceu influência marcante na extração de P, havendo efeito do nível total de energia aplicado e da solução extratora, onde a quantidade extraída de P decresceu da forma: Mehlich-1>Olsen>água. Nos solos cultivados, a extração de P aumentou linearmente com a energia ultrassônica e, a inclinação da reta ajustada, reflete o quão forte o P é retido no solo. Para Zn e Fe, a intensidade da cavitação não influenciou diretamente na extração, apenas a energia total aplicada. Já para Mn e Cu, houve efeito da potência e energia aplicada. Solos com teores de P, Cu, Zn, Mn e Fe semelhantes podem apresentar uma taxa de extração diferenciada. Da mesma forma, solos com teores diferentes podem apresentar a mesma taxa de extração.

Palavras-chave: Fertilidade do solo. Ultrassom. P-disponível.

¹ Comitê Orientador: Bruno Teixeira Ribeiro – UFLA (Orientador) e Regina Maria Quintão Lana – UFU (Coorientadora).

ABSTRACT

RODRIGUES, Gabrielly Isaac. **Phosphorus and micronutrients extraction methods in Latosols assisted by ultrasonic energy**. Uberlândia: UFU, 2016. 67p. Dissertation (Master) – Agricultural Sciences Institute, Federal University of Uberlândia, Uberlândia.¹

Assessing the soil nutrient availability to plants under lab conditions is one of the main challenges to Soil Fertility and Chemistry, due to the complex behavior and the interaction of the soil properties. Many extractant solutions associated with mechanical forms of agitation have been proposed, showing different correlations with plant growth and nutrients absorption. Using ultrasonic energy is a agitation procedure of the soil:extractant solution suspension (based on the cavitation phenomenon). It allows the establishment of relations between the amount of extracted nutrient and the ultrasonic energy level. Thus, this work aims: to evaluate the effect of cavitation intensity on the extraction of P, Zn, Cu, Mn and Fe in soil samples from five Latosols under different uses around Uberlândia and Uberaba, Minas Gerais State; to obtain extracting curves as function of ultrasonic energy levels; and to obtain an index from extracting curves to expresses the nutrient retention by the soil solid phase. A soil-solution suspension (ratio 1:10) was sonicated using a probe ultrasound equipment under different combinations of power and time: i) 30 W for 35, 70, 140 and 280 s; ii) 50 W for 21, 42, 84 and 168 s; and iii) 70 W for 15, 30, 60 and 120 s. The extractant solutions used were Mehlich-1 (for all elements), Olsen and distilled water for P. After each sonication, P concentration was quantified by molybdenum blue colorimetric method and Zn, Cu, Mn and Fe by flame atomic absorption spectrophotometry. The cavitation intensity did not affect the P extraction, only the total energy applied. The P extraction was influenced by extractant solution, decreasing as follows: Mehlich-1>Olsen>water. In cultivated Latosols, the P extraction increased linearly with ultrasonic energy, and the slope of the 1:1 linear regression reflects the P retention in the soil. The Zn and Fe extractions were influenced only by total energy applied. Mn and Cu extractions were influenced by both cavitation intensity and total ultrasonic energy. Soils containing similar amounts of P, Cu, Zn, Mn, and Fe may have a different extraction rate. Likewise, soils containing different amounts of those elements may have the same extraction rate.

Keywords: Soil fertility. Ultrasound. P available.

¹ Guidance Committe: Professor Bruno Teixeira Ribeiro – UFLA (Advisor) and Professor Regina Maria Quintão Lana – UFU (Co-advisor).

1 INTRODUÇÃO GERAL

A quantificação e a simulação em condições laboratoriais da disponibilidade de um nutriente às plantas constituem um dos maiores desafios da área de Fertilidade do Solo. A dificuldade se dá pelo fato de, em condições naturais, ocorrer uma complexa interação entre atributos do solo, da planta e do meio que irão afetar o quanto disponível estará um nutriente (GUO et al., 2000).

Compreendendo os fatores que influenciam na dinâmica dos nutrientes em diferentes ambientes agrícolas e a correta quantificação da disponibilidade desses no solo, é possível definir doses, fontes e estratégias de fornecimento desses nutrientes de acordo com o requerimento das culturas. Essa constitui a forma adequada e sustentável para a exploração agrícola, principalmente em relação ao fósforo (P), que é o nutriente que mais limita a produção das culturas em solos tropicais altamente intemperizados. No entanto, essa limitação também pode ocorrer para os micronutrientes que cada vez mais têm ganhado espaço no cenário agrícola, devido à intensificação da agricultura no Cerrado (NOVAIS et al., 2007). Esse bioma é ocupado em grande parte pelos Latossolos, que são conhecidos por possuírem acidez indesejável para o desenvolvimento das plantas, toxidez pelo alumínio e serem pobres em cálcio, magnésio, potássio e alguns micronutrientes (RESENDE et al., 2002).

Para a quantificação do fósforo disponível existem diversos extratores, como: Mehlich-1 (MEHLICH, 1953); Mehlich-3 (MEHLICH, 1984); Bray-1 (BRAY; KURTZ, 1945); Olsen (OLSEN et al., 1954), resina de troca aniônica (VAN RAIJ et al., 1986); entre outros (NOVAIS et al., 2007). Para micronutrientes, como ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu) e manganês (Mn) no Brasil, os métodos de extração mais utilizados são o extrator Mehlich-1 e o DTPA (RAIJ et al., 1996). Cada uma dessas soluções extratoras torna-se adequada para uma determinada condição de solo, apresentando correlação variável com o crescimento de plantas e absorção de nutrientes (SILVA; RAIJ 1999). Acredita-se que dificilmente um procedimento analítico-laboratorial irá informar com exatidão a real disponibilidade de um nutriente no solo às plantas (SILVEIRA, 2000).

A extração de um nutriente por uma solução qualquer requer alguma forma de agitação da suspensão solo:solução. O uso do ultrassom, ainda incipiente, tem se tornado importante ferramenta na extração de elementos (KAZI et al., 2005; RONDANO; PASQUALI, 2008; REZENDE, 2014; RIBEIRO et al., 2014), o qual baseia-se no fenômeno da cavitação, ou seja, um fenômeno de formação, crescimento e implosão de bolhas de ar quando uma suspensão é irradiada com ondas ultrassônicas (PILLI et al. 2011).

Rondano e Pasquali (2008) verificaram a possibilidade de redução da relação solo:solução e do tempo de agitação quando a extração foi assistida por ultrassom. Em amostra de um Latossolo Vermelho Distrófico, incubada por 30 dias, foi obtida uma correlação significativa na extração de fósforo com o uso da energia ultrassônica e a agitação convencional (RIBEIRO et al., 2014).

Davidson e Delevoye (2001) verificaram a possibilidade de redução do tempo de análise em extrações sequenciais de Cu, Fe, Zn e Mn quando utilizada a agitação com o ultrassom. A recuperação dos micronutrientes foi semelhante aos resultados obtidos com a agitação convencional, porém o tempo de análise foi reduzido de 50 horas para 22 minutos.

Conduziu-se este trabalho com o objetivo de obter as curvas de extração de ferro, cobre, zinco e manganês em solução Mehlich-1 e de fósforo em três soluções extratoras (Mehlich-1, Olsen e água), em cinco Latossolos, utilizando-se o ultrassom. A hipótese é que o formato/inclinação das curvas de extração reflita o quão retidos os nutrientes se apresentam no solo, constituindo uma nova ferramenta para quantificar sua disponibilidade para as plantas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Dinâmica do fósforo no solo

No solo, o P ocorre em diferentes formas, sendo a predominante o íon ortofosfato (H_2PO_4^-) na faixa de pH entre 2,1 e 7,2 (RAIJ, 2011). É um nutriente de extrema importância para as plantas e, sua baixa disponibilidade natural nos solos devido à sua elevada adsorção com óxidos de Fe e Al e precipitação com o Ca torna-o limitante para os ganhos em produtividade das culturas agrícolas (SOUSA et al., 2004; LOPES et al., 2012). A deficiência desse nutriente provoca severos distúrbios no metabolismo e desenvolvimento das plantas (STAUFER; SULEWSKI, 2004).

A matéria orgânica desempenha um importante papel no solo e, em relação à adsorção de P, pode contribuir no aumento da disponibilidade desse nutriente (CHAVES et al., 2007), já que é capaz tanto de adsorver o P como também de bloquear sítios de adsorção que ocorrem nas superfícies das argilas e dos óxidos de Fe e Al (SANYALL; DE DATTA, 1991). A matéria orgânica, por meio do húmus, forma complexos com minerais contendo P, fazendo com que esse nutriente possa ser absorvido pela planta e, dessa forma, reduz a sua adsorção. E pode também promover o aumento da competição entre ânions orgânicos e o fosfato pelos sítios de adsorção de P e, pela formação de camadas de húmus recobrando os óxidos de Fe e Al, diminui o poder de adsorção de P pelos óxidos (ANDRADE et al., 2001; AQUINO, 2004).

O fósforo apresenta-se no solo como P lábil e não lábil, sendo a fração do P-lábil mais disponível para as plantas e a fração do P-não lábil fortemente adsorvida ou precipitada em compostos insolúveis (SÁ, 2004). De forma geral, o pH influencia diretamente os teores de P na solução do solo, afetando a solubilidade dos compostos, o complexo de íons na solução do solo, as reações de quimiossorção e atividade microbiana (ANGHINONI, 2004; SATO; COMERFORD, 2005). O aumento da faixa de pH de 4,0 até 6,5 possibilita um acréscimo de P na solução do solo. Assim sendo, a correção da acidez é uma prática comum para aumentar a disponibilidade de P para as plantas e a eficiência dos fertilizantes fosfatados (YAMADA; ABDALLA, 2004).

Baixas concentrações de P ocorrem na solução do solo, entre $< 0,01$ a 1 mg L^{-1} , principalmente em solos do Cerrado, pois uma pequena fração de P sorvido é solubilizado, ou seja, é liberado da fase sólida para a solução por meio das reações de dissolução e dessorção do fosfato das superfícies do solo, além da decomposição da matéria orgânica, controlando as

quantidades desse nutriente na solução do solo (RAIJ, 1991; PIERZYNSKI et al., 2000; HINSINGER, 2001; PIERZYNSKI et al., 2005; REDDY et al., 2005; MALAVOLTA, 2006). Em consequência desses baixos teores de P presentes na solução do solo, faz-se necessária a reposição desses teores pelo P lábil do solo para a manutenção dos vegetais. O P lábil apresenta-se ligado aos minerais do solo com baixa energia e maiores teores são encontrados em solos argilosos quando comparados aos teores dos solos arenosos (PINTO, 2012).

O solo assume papel de fonte, quando apresentar reservas favoráveis à planta, mesmo quando insatisfatórias, ou de dreno, quando competir com a planta, fixando parte do P adicionado como fertilizante. O intemperismo é um importante agente de mudança nessa relação fonte-dreno, pois com o seu aumento, há uma gradativa mudança de características do solo, principalmente em condições tropicais, onde os solos mudam de fonte para dreno ao se tornarem mais oxídicos. Nesse caso, tornam-se mais eletropositivos com o acúmulo dos óxidos de Fe e Al, os quais contribuem para a elevação do ponto de carga zero (PCZ), e como consequência, tornam-se mais capazes de adsorver e reter ânions (dreno), tais como o fosfato (ROLIM NETO et al., 2004; NOVAIS et al., 2007).

Os Latossolos, por serem solos muito intemperizados e possuírem baixos teores de P disponível, são exemplo dessa característica de dreno do solo. Broggi et al., (2011) realizaram estudos em Latossolos com diferentes teores de argila e consequentemente diferentes valores de capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP). Esses autores encontraram valores de energia de adsorção (EA) semelhantes, demonstrando a manutenção da EA entre os solos de constituição mineralógica semelhante e variação na quantidade sorvida em função dos diferentes teores de argila. No entanto, foram observadas maiores sorções em solos com argilominerais do tipo 1:1, com maiores teores de argila, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio.

Altas produtividades das culturas agrícolas são alcançadas com elevadas adições de fertilizantes, especialmente com relação aos fosfatados. Nesse sentido, muito se discute sobre o esgotamento das reservas de rochas fosfáticas e o domínio de poucas regiões do mundo detentoras dessas reservas, o que pode resultar no aumento exorbitante no preço da tonelada de fosfato (BAVEYE, 2015). Atualmente a sustentabilidade agrícola está em voga e uma perspectiva sustentável para o uso de fosfato deve também ser adotada.

2.1.1. Comportamento sortivo do fósforo no solo

Segundo Meurer et al. (2010), as principais reações ocorrem no solo na interface sólido-solução, afetando a ciclagem de nutrientes e o destino de íons e moléculas. Os nutrientes no solo podem estar retidos na superfície das partículas da fase sólida e também serem liberados para a solução do solo. Quando esses íons e moléculas estão retidos pela fase sólida, utiliza-se o termo sorção para essas reações.

A sorção ocorre naturalmente nos solos e a intensidade dessas reações são variáveis devido às diferentes energias entre os elementos e os componentes da fase sólida do solo (HERNÁNDEZ; MEURER, 1998; GUILHERME et al. 2000; VALLADARES et al., 2003; SOUZA et al., 2006). A natureza e a energia dessas ligações permitem compor o complexo de sorção em adsorção, fixação e precipitação, prevendo a dinâmica e o comportamento dos elementos no solo com relação à disponibilidade para as plantas, riscos de lixiviação e outros.

A adsorção ocorre em razão da existência de cargas elétricas, positivas e negativas, que são geradas por unidades moleculares da estrutura ou da superfície das partículas, as quais são capazes de atrair ânions e cátions. A adsorção pode ser definida como a acumulação de um íon ou molécula na interface sólido-solução. O adsorvato é estabelecido como o material que se acumula numa interface e o adsorvente é a substância que adsorve (NOVAIS et al., 2007; MEURER, 2010).

A adsorção acontece em função da concentração do íon na solução do solo, concentração de nutrientes que competem pelos sítios de adsorção, concentração de H^+ e formação e destruição de quelatos orgânicos e complexos inorgânicos. As partículas do solo possuem cargas elétricas, positivas e negativas, que são permanentes ou dependentes do pH, podendo adsorver cátions e ânions. (CAMARGO, 2006). As cargas variáveis (dependentes do pH) são comuns em solos tropicais (TAN, 1993; SPARKS, 2003) e representam mais de 70% da carga total em amostras da superfície de Latossolos (WEBER et al, 2005).

A substituição isomórfica (matéria orgânica e deslocamento dos grupos silanol, ferrol e aluminol nas arestas das argilas silicatadas) produz cargas negativas permanentes nos filossilicatos que são responsáveis pela adsorção de cátions. Os óxidos e hidróxidos de Fe e Al produzem cargas positivas ou negativas dependendo do pH do solo (SAMBATTI et al, 2002).

A precipitação ocorre quando, em reações químicas do íon na solução do solo, forma-se um novo produto, com composição e solubilidade definida. Por exemplo, com a precipitação do P, normalmente influenciada pelo pH, pode-se formar fosfatos de ferro,

alumínio e cálcio, variando na quantidade e função da disponibilidade dos cátions (SAMPLE et al., 1980).

A fixação é um termo conhecido quando se trata da retenção de P no solo e refere-se à identificação da formação de P não-lábil, não mais em equilíbrio com o P-solução (VAN DER Zee et al., 1987; HSU, 1965).

Outro mecanismo pelo qual o íon na superfície do solo passa para a solução é a dessorção, aumentando a concentração do íon na solução do solo. No momento em que a planta absorve o nutriente, esse mecanismo é acionado para restabelecer o equilíbrio entre a fase sólida e líquida. (CAMARGO, 2006). A quimiossorção dos ânions apresenta uma alta especificidade entre o grupo reativo de superfície com o ânion, com tendência à irreversibilidade, ou seja, a quantidade dessorvida será muito menor do que a adsorvida (MEURER et al., 2010).

O fósforo é fortemente quimiossorvido. Inicialmente, isso é favorável ao solo, porém com o passar do tempo ocorre o “envelhecimento” dessa adsorção, cujas ligações tendem à especificidade, o que contribui para a formação de compostos binucleados ou ainda penetração do fosfato nas imperfeições do mineral cristalizado; e isso acaba por resultar em maior estabilidade e menor possibilidade de dessorção do fosfato, diminuindo assim a disponibilidade desse nutriente às plantas (SANTOS et al., 2008; BRITO NETO, 2011; NOVAIS et al., 2007).

A reação de adsorção ocorre espontaneamente no solo logo após a adição de P. É um processo reversível e leva algum tempo para atingir o equilíbrio, o que é importante para manter a reposição do P no solo (REDDY et al., 2005). No caso dos solos muito intemperizados, como os Latossolos na região do Cerrado, pode ocorrer a adsorção de mais de 2 mg g^{-1} de P, o que corresponde na camada de 0-20 cm a 4.000 Kg ha^{-1} de P ou 9.200 Kg ha^{-1} de P_2O_5 (FARIAS et al., 2009; ROLIM NETO et al., 2004). Com apenas um mês de contato do fósforo com o solo, acredita-se que metade desse valor poderá estar na forma de P não-lábil (NOVAIS; SMYTH, 1999).

Segundo Parfitt (1978), três estágios temporais ocorrem durante o processo de adsorção e estão relacionados à afinidade do P com os sítios de adsorção em cada fase e apresentam diferentes energias de ligação. No primeiro estágio, predomina a neutralização das cargas positivas (grupos R-OH_2^+); no segundo estágio, ocorrem trocas de ligantes e no terceiro estágio, há interações de caráter eletrostático entre o PO_4 e a superfície dos coloides. Portanto, a adsorção do P ao solo é complexa e envolve fases distintas. A quantidade e o tipo

de sítios adsorventes variam, bem como a energia de ligação a esses sítios e a possibilidade de dessorção do P (OLIVEIRA et al., 2014).

A reposição desse nutriente no solo é evidenciada pelos fatores quantidade (Q) e intensidade (I), sendo a intensidade do movimento do P sorvido ao solo (Q) para o P em solução (I), determinada pelo Fator Capacidade de P (FCP), o qual é definido pelo equilíbrio ou ligação entre a variação de quantidade e intensidade (Q/I). O FCP é considerado como a resistência do solo em mudar o P lábil quando se altera o P-solução, ou vice-versa (PINTO, 2012; FOX; KAMPRATH, 1970).

O Fator Capacidade de P correlaciona à capacidade de cada solo repor o P solução e, de maneira geral, é maior nos solos com maior Capacidade Máxima de Adsorção de P (CMAP) (GUILHERME et al., 2000; BROGGI et al., 2011). A CMAP representa a capacidade que o solo tem para se ligar ao P nos processos de sorção, sendo possível observar relações entre a CMAP e diversos atributos do solo. A CMAP está fortemente correlacionada ao conteúdo de Al_2O_3 e formas de Al nos microagregados do solo e, à menor contribuição dos percentuais de Fe_2O_3 (VALLADARES et al., 2003, CORRÊA et al., 2011; SCHAEFER et al., 2003). Geralmente, os maiores valores de CMAP relacionam-se aos maiores valores de FCP, sendo influenciados pela EA, a qual pode interferir na velocidade com que o P é liberado do solo para a solução, uma vez que se relaciona à força com que a sorção ocorre (PINTO, 2012).

O procedimento para avaliar a CMAP utiliza soluções com concentrações crescentes de P que permitem quantificar o teor desse nutriente no sobrenadante, após determinado período de agitação, possibilitando o ajuste dos dados à isoterma de Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957). Porém, não é tão simples e tem sido objeto de discussão, pois os métodos utilizados apresentam variação no tempo de agitação e no período de contato da solução de P com o solo. Vasconcellos et al. (1974) utilizaram 18 horas, Ker (1995) considerou 24 horas, Novais; Kramprath (1979) utilizou seis dias, entre outros períodos, dentro deste intervalo.

Em sistemas agrícolas, o processo de adsorção acontece primeiramente nos sítios de menor labilidade e, posteriormente o P remanescente é redistribuído em frações retidas com menor energia e de maior disponibilidade às plantas (RHEINHEIMER et al., 2000). O maior teor de matéria orgânica na camada superficial em sistema conservacionista, como no plantio direto, pode diminuir a CMAP e a energia de ligação do fosfato aos grupos funcionais de colóides inorgânicos do solo (RHEINHEIMER et al., 2003).

Diversos atributos do solo podem influenciar o processo de adsorção de fósforo, dentre os principais, podemos destacar o tipo e teor de argila, de coloides amorfos e de matéria orgânica (NOVAIS; SMYTH, 1999). Pesquisas têm relacionado a capacidade de adsorção de P dos solos ao teor de argila e superfície específica, demonstrando que para solos com uma mesma mineralogia, o mais afetado pelo fenômeno de sorção de P será o solo com maior teor de argila (BAHIA FILHO et al., 1983). Em relação à influência da mineralogia, Motta et al. (2002) concluíram que a adsorção e as formas de P ligadas mais fortemente a Al e Fe aumentaram conforme o caráter oxidico dos solos.

2.2. Dinâmica dos micronutrientes

Os micronutrientes fazem parte do grupo dos elementos essenciais às plantas e são representados pelos nutrientes B, Cl, Ni, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn. E são requeridos pelas plantas em menores quantidades do que os macronutrientes, porém são de substancial importância para o desenvolvimento das plantas, desempenhando funções cruciais na fenologia, metabolismo e atividade enzimática das mesmas (FLOSS, 2011). Eles podem também ser chamados de elementos-traço, uma vez que somente traços desses nutrientes são encontrados nos tecidos das plantas. E, esses mesmos nutrientes encontram-se na solução do solo como íons livres ou complexados com ligantes orgânicos e inorgânicos. Segundo Lindsay (1972), a maioria dos metais encontra-se como complexados.

Alguns desses micronutrientes como Cu, Mn e Zn são também conhecidos como metais pesados por apresentarem densidade maior do que 5 a 6 g cm⁻³ (TAN, 2000) e devido às características do solo podem ser lixiviados, colocando em risco a qualidade das águas e acumulando-se ao longo da cadeia alimentar (CASARTELLI; MIEKELEY, 2003). Nesse sentido, é imprescindível o conhecimento da mobilidade e comportamento desses nutrientes no solo. Já foi observado, que normalmente os elementos-traço ocorrem em maiores proporções nos horizontes superficiais do solo, decrescendo com o aumento da profundidade (MARTINS et al., 2011).

A solubilidade dos micronutrientes catiônicos no solo é influenciada pelas mudanças de pH do solo. Esses nutrientes têm comportamento químico diferente, devido à forma em que se encontram no solo (Cu²⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺, Mn²⁺ e Zn²⁺). Quando há um aumento do pH, ocorre uma diminuição desses micronutrientes na solução do solo (LINDSAY, 1972).

Além do pH, a concentração dos micronutrientes na solução do solo é influenciada pela força iônica da solução, pela concentração dos outros íons, pela umidade, pela temperatura, pelas reações de oxirredução, pela adição de fertilizantes e pela absorção pelas plantas (ABREU et al., 2007).

2.2.1. Cobre

O cobre é absorvido pelas plantas na forma de íon Cu^{2+} e dentre os micronutrientes é o menos móvel no solo. Isso ocorre devido à forte adsorção do mesmo aos coloides orgânicos e inorgânicos. A argila e a matéria orgânica são os principais compartimentos envolvidos na retenção desse nutriente no solo. Como componente da argila, os óxidos de ferro, alumínio e manganês destacam-se pela elevada adsorção de Cu (CAMARGO, 2006). Sua maior disponibilidade ocorre na faixa de pH 5,0 a 6,5 (ABREU et al., 2007). Em solos argilosos, existe menor possibilidade de deficiência do Cu (ABREU et al., 2007).

Podemos destacar como principais funções do Cu, a sua participação na fotossíntese, respiração, resistência das plantas, síntese proteica, como constituinte de enzimas, síntese de leghemoglobina e no transporte de elétrons durante a fixação do nitrogênio no interior dos nódulos das raízes (FAVARIN; MARINI, 2000; TAIZ et al., 2004).

2.2.2. Ferro

A forma iônica absorvida pelas plantas é o Fe^{2+} , mas pode ocorrer no solo também na forma de Fe^{3+} e seus produtos de hidrólise, FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A maior disponibilidade ocorre na faixa de pH 4,0 a 6,0. A solubilidade desse nutriente decresce cerca de mil vezes para cada unidade de aumento do pH do solo, na faixa de 4 a 9 (LINDSAY, 1972).

Durante o intemperismo, o Fe^{2+} dos silicatos do solo é oxidado formando a goethita e a hematita. As reações de complexação, hidrólise e oxirredução determinam a disponibilidade do Fe para as plantas. Na maioria dos solos brasileiros, em condições de pH ácido, podem existir teores tóxicos de ferro para as plantas (ABREU et al., 2007).

Em relação aos micronutrientes, o Fe é o nutriente mais exportado pelas culturas e dentre os metais é o mais abundante nos solos (KRAUSKOPF, 1972). Desempenha funções vitais no desenvolvimento das plantas, tais como: formação do grupo prostético e não-heme, transferência de elétrons, constituinte das enzimas de redução do nitrato e sulfato, formação

de clorofila, metabolismo de ácidos nucleicos; e ainda exerce funções catalíticas e estruturais (FLOSS, 2011).

A deficiência de Fe pode ser causada pelo excesso de P no solo e na planta, pH elevado, baixas temperaturas, altos teores de bicarbonato e pelo desequilíbrio de outros micronutrientes como Mn, Cu e Mo (ABREU et al., 2007).

2.2.3. Manganês

O manganês é o segundo micronutriente mais extraído pelas culturas, sendo absorvido pelas plantas na forma iônica Mn^{2+} (LOPES; ABREU, 2000). Pode também ser encontrado nas formas de Mn^{3+} e Mn^{4+} . Esse nutriente apresenta uma similaridade ao Fe, tanto nos processos químicos como nos geológicos, sendo bastante afetado pelas reações de oxirredução. Outros fatores que alteram a disponibilidade de manganês são o pH, a aeração do solo, o teor de matéria orgânica e o excesso de outros íons como Ca, Mg e Fe (KRAUSKOPF, 1972).

A importância desse nutriente para as culturas se dá pela participação na atividade de algumas enzimas, reações de fosforilação, participação no ciclo do ácido cítrico, fotossíntese, cloroplastos, transporte de elétrons e evolução fotossintética de oxigênio (TAIZ et al., 2004).

2.2.4. Zinco

O zinco é um dos metais pesados mais móveis no solo e se encontra na forma iônica Zn^{2+} . A concentração desse nutriente no solo varia de 10 a 300 mg kg⁻¹, sendo a média de 50 mg kg⁻¹ (KRAUSKOPF, 1972). As quantidades extraídas e exportadas variam de acordo com as culturas, sendo geralmente menores que Fe e o Mn, porém superiores ao Cu (LOPES, 1998).

A disponibilidade do Zn para as plantas é influenciada por reações com minerais de argila, presença de outros íons como Ca, Mg e K, de óxidos metálicos e da matéria orgânica, sendo muito afetada pelo pH (SOUZA, FERREIRA, 1991; BARROW, 1993).

Segundo Abreu et al. (2007), a maior disponibilidade desse nutriente ocorre na faixa de pH de 5,0 a 6,5. Alguns solos, quando recebem doses de corretivos para elevar o pH acima de 6,0, podem desenvolver sérias deficiências de Zn, principalmente quando arenosos. O zinco possui uma relação antagônica com o P, que se evidencia com a aplicação de altas doses de fertilizantes fosfatados e pH próximo à neutralidade.

Nas plantas, desempenha papel fundamental, sendo destaque a ação desse nutriente como cofator responsável pela conversão do aminoácido triptofano em auxina e no processo de ativação de várias enzimas que influenciam em diversos processos fisiológicos (KIRKBY; RÖMHELD, 2007; FLOSS, 2011).

2.2.5. Sorção dos Micronutrientes

A disponibilidade dos nutrientes para as plantas é afetada pela sua afinidade com os componentes do solo e pelos fenômenos de sorção (PINTO, 2012). Os micronutrientes são adsorvidos às superfícies coloidais do solo, suficientemente forte para controlar a sua movimentação e quantidade na solução do solo (ABREU et al., 2007).

Os cátions metálicos Zn, Cu, Fe e Mn são micronutrientes que podem ser quimiossorvidos quando se ligam a grupos funcionais de óxidos de Fe, Al, nas arestas de minerais silicatados e na matéria orgânica. Esses componentes formam complexos de esfera-interna, principalmente com Cu e Zn, tornando-os fortemente retidos na fase sólida do solo (MEURER et al., 2010).

A quimiossorção dos metais pela matéria orgânica é conhecida como o fenômeno de complexação de metais. Essa complexação acontece através de ligações fortes, covalentes e iônicas e possuem uma estabilidade que é afetada por fatores de natureza química do grupo funcional, quantidade de cátions retidos, temperatura, pH e força iônica da solução (BEZERRA et al., 2009). Os micronutrientes catiônicos podem precipitar em valores elevados de pH ou podem ser mantidos na solução do solo pela complexação com compostos orgânicos solúveis da matéria orgânica (MEURER et al., 2010). Segundo McBride (1994), a pH 5 é possível estabelecer uma ordem de afinidade de metais pela matéria orgânica, como sendo $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Mg}$.

De acordo com Quirk & Posner (1975), o mecanismo pelo qual os cátions podem ser adsorvidos nos óxidos de Fe, Al e Mn não acontece simplesmente pela atração eletrostática. Nesse caso, uma forma hidrolisada do cátion parece ter a preferência da superfície absorvente. Esses autores sugeriram então, que a adsorção implica a formação de uma estrutura anelar que pode ser considerada uma extensão da superfície do óxido.

A preferência na quimiossorção dos cátions é definida pela eletronegatividade dos nutrientes, pois quanto mais eletronegativo o metal, mais forte será a ligação com os átomos de oxigênio do grupo funcional da superfície dos minerais e também pela maior razão da

carga/raio (OLIVEIRA et al., 2010). A sequência da quimiossorção dos cátions pode ser apresentada para os divalentes como: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Sr}$ (MOREIRA, 2004).

2.3. Extração de fósforo e micronutrientes em solos

Cada solo possui uma capacidade em fornecer nutrientes para as plantas e o entendimento desse processo é de extrema importância para o manejo de adubações. O conhecimento dessa característica do solo é constatado através das análises de solo, análise foliar e histórico da área (ABREU et al., 2007). Na análise de solo, utilizam-se diversos métodos de extração e soluções extratoras, que devem simular a ação das raízes das plantas na absorção dos nutrientes (SILVA e RAIJ, 1999).

Para a quantificação do P disponível existem diversos extratores, como: Mehlich-1 (MEHLICH, 1953); Mehlich-3 (MEHLICH, 1984); Bray-1 (BRAY; KURTZ, 1945); Olsen (OLSEN et al., 1954), resina de troca aniônica (VAN RAIJ et al., 1986); entre outros (NOVAIS et al., 2007). A maioria é constituída por combinações de reagentes idealizados para dissolver ou remover as diferentes formas de P-inorgânico do solo. Esse nutriente encontra-se em diferentes formas no solo, que são estabelecidas pelas interações com os colóides, pela cinética de dessorção e pela composição do solo (GUO et al., 2000).

Para validar a efetividade do extrator em medir o P-disponível, são realizadas correlações entre o método e a planta. Segundo Raij & Bataglia (1988), a fase de correlação para a seleção de soluções extratoras consiste no cultivo de plantas em diferentes solos com teores variados de nutrientes, ou por meio da variação artificial destes com aplicação de diferentes doses dos elementos; tanto em campo como em casa de vegetação, correlacionando-os com o teor no solo e com o teor foliar das amostras estudadas. Para a escolha do melhor extrator, é feito o cálculo de correlação simples entre a matéria seca produzida, o teor do elemento e o seu conteúdo na planta com os teores do solo extraídos pelas diferentes soluções; este último parâmetro é admitido como o mais adequado, uma vez que a extração feita pela planta é o melhor índice dos nutrientes no solo (HAUSER, 1973).

As reações pelas quais o P é removido do solo com o uso de soluções extratoras foram classificadas em quatro grupos por Kamprath e Watson (1980), como sendo: a) ação solvente de ácidos, que são as soluções de ácidos fortes diluídos (pH entre 2 e 3); b) substituição de ânions, onde ocorre a substituição do P adsorvido na superfície das partículas de solo por outros ânions como o bicarbonato, sulfato, citrato e lactato por meio de troca de ligantes; c)

complexação de cátions combinados com o P, onde o nutriente presente no solo como fosfato dicálcio é extraído por precipitação, principalmente com o íon fluoreto (F^-); e d) hidrólise de cátions combinados com P, que são soluções de pH mais elevado, tal como o bicarbonato de sódio a pH 8,5, que através da hidrólise de metais (Fe e Al) liberam o P.

Existe uma grande discordância sobre o método mais adequado para a extração de P (SILVEIRA, 2000) e quanto aos requisitos que um extrator químico deve trazer para representar adequadamente sua disponibilidade para as plantas. No Brasil, os laboratórios de análise de solo utilizam diferentes métodos de quantificação de P. Nas regiões de Minas Gerais, Rio Grande do Sul e Santa Catarina, é utilizado o Mehlich-1 composto por H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (MEHLICH, 1953), também conhecido como duplo ácido ou Carolina do Norte. Por ser um extrator ácido, tem a capacidade de dissolver as apatitas e dessa forma liberar P disponível. Como vantagem desse extrator, pode-se destacar o baixo custo, fácil execução e extratos límpidos sem a necessidade de filtragem (RAIJ et al., 1984) e como desvantagem a sensibilidade ao P-Ca; podendo, nesse caso, superestimar os valores de P disponível em solos que foram fertilizados com fosfato natural ou subestimá-los em solos muito argilosos com pH elevado.

Mesmo com todas as discussões envolvendo esse método de extração, o Mehlich-1 tem sido usado com frequência na avaliação da disponibilidade de P em condições de campo, correlacionando-a com a produtividade de diversas culturas (MIELNICZUK et al., 1971; MIRANDA; VOLKWEISS, 1981; LINS et al., 1989). Segundo Lopes et al. (1982), é admissível o uso do Mehlich-1 como indicador da disponibilidade de P em solos muito intemperizados, se os mesmos tiverem recebido fertilizantes fosfatados solúveis e não fosfatos naturais. Desse modo, para resultados confiáveis, o Mehlich-1 é recomendado para solos ácidos, baixa CTC e que não tenham recebido fosfatos naturais (FREITAS, 2012), como, por exemplo, os solos de Cerrado que foram avaliados nesse trabalho.

O Olsen (OLSEN et al., 1954) é um dos métodos mais utilizados no mundo, composto pela solução $NaHCO_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, é um extrator de caráter básico (pH de 8,5) que não permite a solubilização do P-Ca, pois o íon HCO_3^- atua substituindo o P adsorvido no solo e reduzindo a atividade de Ca^{2+} em solução, o que é uma característica positiva em relação ao Mehlich-1. A preferência do Olsen é na extração de P-Al e P-Fe. O inconveniente desse método de extração é a dificuldade de separação da fase líquida e sólida, devido a problemas de dispersão de argila causados pelo Na^+ , devido seu elevado raio iônico hidratado (WÜNSCHER, 2013).

A maioria dos métodos de extração de P promove a retirada desse nutriente da fase sólida do solo (P-lábil + P-não-lábil), dissolvendo o P adsorvido (fator quantidade) próximo da superfície da partícula do solo. De forma geral, o que determina a maior ou menor dissolução é a capacidade dos reagentes em dissolver determinadas formas de P no solo e o desejável é que os extratores retirem do solo apenas o P-lábil, simulando a quantidade de P que estaria disponível para as plantas. Portanto, é necessário utilizar critérios científicos para escolha do melhor extrator para cada nutriente (BOITT, 2014).

Em relação aos micronutrientes, existem vários métodos de avaliação de Cu, Fe, Zn e Mn no solo. Os princípios dos métodos de extração variam muito, dentre eles, podemos destacar: água ou extrato de pastas de saturação, soluções salinas, soluções ácidas, soluções complexantes, oxidantes/redutoras e os combinados (ABREU et al., 2007).

Os métodos de extração mais utilizados no Brasil para a determinação de Fe, Zn, Cu e Mn são o extrator Mehlich-1, composto por H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, que se baseia na dissolução dos minerais de argila e redução do pH (MOTTA et al., 2007). No Estado de São Paulo, utiliza-se o DTPA (RAIJ et al., 1996), que extrai os metais pesados trocáveis e ligados organicamente, bem como dissolve aqueles na forma de precipitados (SCHALSCHA et al., 1982).

Sarto et al. (2011) avaliaram os extratores Mehlich-1, HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Mehlich-3 e DTPA para micronutrientes em solos do Paraná. Eles observaram correlação significativa entre todos os extratores para os teores de Cu, Zn, Fe e Mn extraídos, concluindo que a capacidade de extração de todos os métodos foi semelhante. Assim sendo, o extrator Mehlich-1 parece ser, até o momento, o mais indicado em análises de rotina, devido à maior facilidade de operação.

Os nutrientes encontram-se em diferentes solubilidades e formas no solo, que podem ser extraídas por reagentes de diferentes forças. A força de ligação dos metais pesados aos compostos do solo depende do tipo e teor do metal e dos minerais da fração argila (aluminossilicatos e óxidos de Fe, Al e Mn), do grau de cristalinidade dos minerais, do pH do solo, da quantidade e qualidade da matéria orgânica, do tempo de contato do metal com os sítios de ligação, dentre outros (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

2.4. Uso do ultrassom na Ciência do Solo

O uso da energia ultrassônica como forma de agitação vem sendo utilizada há alguns

anos nos estudos da ciência do solo e tem se tornado importante ferramenta na extração de elementos (KAZI et al., 2005; RONDANO; PASQUALI, 2008; REZENDE, 2014; RIBEIRO et al., 2014), na dispersão de amostras de solo para fins de análises granulométricas e mineralógicas (VITORINO et al., 2003); no fracionamento físico do solo para estudos da matéria orgânica (SIX et al., 2001; ROSCOE et al., 2000; OORTS et al., 2005); na estabilidade de agregados (SÁ et al., 2002; SÁ et al., 2004) e na extração de moléculas (e.g., pesticidas) (ADAMS, 2002).

Os equipamentos de ultrassom podem ser encontrados no mercado com duas diferentes formas de propagação das ondas sonoras, sendo tipo banho e do tipo haste. O equipamento do tipo haste mostra-se mais eficiente, uma vez que a sonda fica imersa diretamente na suspensão solo:solução, promovendo menores perdas de energia durante o processo de sonificação (BARBOZA; SERRA, 1992; SILVA et al., 1999). A mensuração da energia aplicada (J) é uma das principais vantagens da utilização do ultrassom, visto que cada elemento possui uma energia de ligação ao solo. Além disso, o conhecimento da energia aplicada possibilita a comparação entre trabalhos similares. (RAINE; SO, 1993, 1994; SÁ et al., 2000).

Para que ensaios laboratoriais sejam confiáveis, é de extrema importância que o equipamento esteja calibrado, visto que nem sempre a potência nominal é a que está sendo empregada a solução. Essa diferença na potência emitida ocorre devido ao desgaste da ponta da haste pelo uso contínuo do aparelho (SÁ et al., 2001). O desgaste da ponta da haste foi relatado por Genrich & Bremmer (1972a), os quais observaram que, com aproximadamente 10 horas de uso do aparelho, pode ocorrer o desgaste, reduzindo assim a potência emitida, e tornando-se necessário maior tempo de sonificação para dispersão dos solos.

A irradiação ultrassônica baseia-se no fenômeno da cavitação, que motivado pela propagação de ondas sonoras, promove a formação de bolhas de ar em um líquido. Esse processo ocorre em três fases, descritos a seguir: i) nucleação, com formação de bolhas de ar próximo a superfícies irregulares; ii) crescimento das bolhas; iii) implosão das bolhas, que em seu interior possuem temperatura de até 5000°C e pressão de 2.000 atm (PILLI et al., 2011). O processo de cavitação pode ocorrer na superfície das partículas de solo ou próximos a ela, causando um efeito químico onde há maior contato dessa superfície com o solvente, permitindo assim, a aceleração de algumas reações (CALLE et al., 2009).

A eficiência da dispersão através da sonificação foi avaliada por Christensen (1985), que relacionou a energia ultrassônica com a dispersão expressando a energia emitida pelo aparelho por unidade de volume de suspensão solo-água, critério o qual foi adotado em diversos trabalhos. Dessa forma, o grau de dispersão do solo, produzido por um dado nível de

energia ultrassônica, pode ser considerado padrão para comparar a distribuição do tamanho de partículas obtido com o método clássico de dispersão química (EDWARDS; BREMNER, 1967).

A extração de fósforo com o uso da irradiação ultrassônica foi estudada por Ribeiro et al. (2014) em amostras de Latossolo Vermelho Distrófico, incubadas por 30 dias. Eles observaram que a intensidade da cavitação, com o mesmo nível de energia aplicada, não influenciou na extração de P e também obtiveram uma boa correlação entre a extração ultrassônica e a agitação convencional, ambas em solução Mehlich-1.

A extração sequencial de Cu, Fe, Zn e Mn utilizando a agitação com o ultrassom foi avaliada por Davidson & Delevoye (2001), onde foi observado que a recuperação dos micronutrientes foi semelhante aos resultados obtidos com a agitação convencional, porém o tempo de análise foi reduzido de 50 horas para 22 minutos.

Vitorino et al. (2001) avaliaram diferentes níveis de energia ultrassônica na dispersão de argila em solos de Lavras (MG). Eles conseguiram obter um ponto de curvatura máxima, o qual pareceu dar indicação do nível de energia a ser empregado na dispersão e acima do qual os acréscimos nos teores de argila foram muito pequenos. Dessa forma, pode-se inferir que, mesmo nos diferentes solos estudados, a energia necessária para dispersar a argila foi bem próxima.

A dispersão da argila dispersa em água determinada em diferentes velocidades de agitação foi estudada por Freitas (2011). Foi observado que a agitação lenta e o uso do ultrassom favoreceram a desagregação das amostras e proporcionaram maior obtenção da argila dispersa em água quando comparadas à agitação rápida, que é o método convencional em laboratórios. Quando comparado somente à agitação lenta com o ultrassom, o último promoveu maior dispersão.

Rondano e Pasquali (2008) pesquisaram a extração do P com a solução Olsen em diferentes solos da Argentina e observaram a redução da relação solo:solução e do tempo de agitação quando na extração foi utilizado o ultrassom.

Dessa forma, pelos resultados dos trabalhos descritos, constata-se que o uso da energia ultrassônica na ciência do solo tem apresentado bons resultados e vantagens, como rapidez e baixo custo. Essas vantagens têm atraído e despertado o interesse de uso dessa técnica em pesquisas científicas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

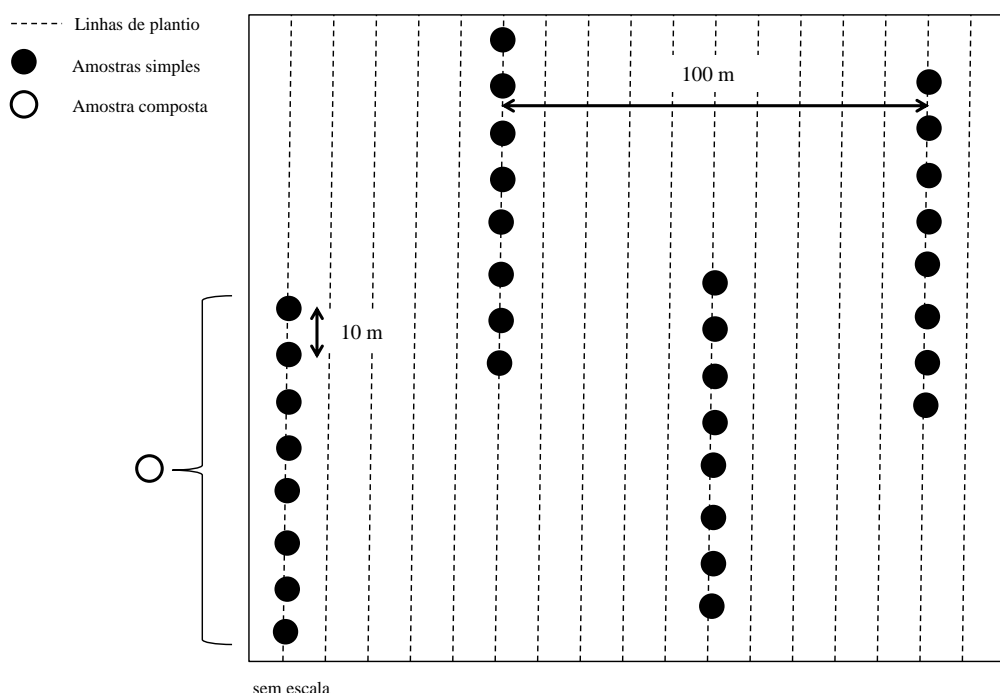
3.1. Amostragem das áreas

Foram utilizadas amostras da camada de 0-20 cm de quatro diferentes áreas sob cultivo e uma área sob cerrado preservado, entre os municípios de Uberlândia e Uberaba, MG (BR-050). Os solos de ocorrência em cada área foram classificados como (EMBRAPA, 2013): (i) Latossolo Vermelho Ácrico (LVw1) sob produção de milho em sistema de plantio direto; ii) Latossolo Vermelho Ácrico (LVw2) sob produção de batata irrigada; iii) Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) sob produção de milho em sistema de plantio direto; iv) Latossolo Vermelho Distroférrico (LVdf) sob produção de soja irrigado; e v) Latossolo Vermelho Ácrico (LVw3) sob cerrado preservado. Para apresentação e discussão dos resultados deste trabalho adotou-se a simbologia de cada solo.

Em cada área coletou-se quatro amostras compostas (repetições de campo) seguindo as linhas de plantio, as quais foram escolhidas aleatoriamente. Cada amostra composta foi formada por oito amostras simples, retiradas regularmente com espaçamento de 10 m dentro de cada linha de plantio, conforme ilustrado na Figura 1. Para a obtenção das quatro amostras compostas na área de Cerrado (LVw3), a coleta de solo se deu aleatoriamente com o caminhar em zig zag na área.

As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira com abertura de malha dois mm para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Uma parte foi destinada para os ensaios e a outra para caracterização física e química dos materiais de solo. Em cada amostra composta, realizaram-se três repetições de laboratório.

FIGURA 1. Esquema de amostragem do solo para LVw1 (a), LVw2 (b), LVd (c), LVdf (d).



3.2. Caracterização das amostras de solo

A caracterização física envolveu a determinação da textura pelo método da pipeta (DONAGEMMA et al., 2011), com uso de dispersante químico NaOH e ultrassom. Procedeu-se a dispersão ultrassônica, inserindo a haste do equipamento (19 mm de diâmetro) a uma profundidade de 2,5 cm na suspensão solo:solução NaOH (10 g de solo em 200 mL de solução) em béquer de forma baixa com capacidade para 250 mL. A solução dispersante consistiu de 10 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ + 190 mL de água destilada. A irradiação ultrassônica foi aplicada a uma potência de 80 W por 300 s, mantendo-se a suspensão em banho de gelo para evitar que a temperatura excedesse 40° C. Determinou-se também a densidade de partículas pelo método do balão volumétrico (BLAKE; HARTGE, 1986). A caracterização química envolveu a determinação dos seguintes atributos (DONAGEMMA et al., 2011): pH em água (1:25), pH em KCl 1 mol L⁻¹, matéria orgânica, complexo sortivo, P-Mehlich 1, P-resina, P-remanescente e micronutrientes. Os atributos físicos e químicos dos solos são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Atributos físicos e químicos dos solos.

Atributo	LVw1	LVw2	LVd	LVdf	LVw3
Argila (g kg ⁻¹)	374.0 (±0.25)	864.0 (±0.72)	236.0 (±0.82)	547.0 (±0.66)	804.0 (±0.16)
Areia (g kg ⁻¹)	608.0 (±0.47)	126.0 (±0.97)	731.0 (±0.94)	358.0 (±0.22)	186.0 (±0.17)
Silte (g kg ⁻¹)	18.0 (±0.68)	10.0 (±1.04)	33.0 (±1.25)	95.0 (±0.85)	10.0 (±0.32)
Dp (g cm ⁻³)	2.5 (±0.03)	2.5 (±0.04)	2.8 (±0.02)	2.8 (±0.03)	2.6 (±0.06)
pH água (1:25)	6.3 (±0.33)	5.3 (±0.11)	5.4 (±0.29)	5.2 (±0.13)	4.7 (±0.13)
pH KCl 1 mol L ⁻¹	5.1 (±0.07)	4.7 (±0.07)	4.4 (±0.33)	4.6 (±0.08)	3.9 (±0.04)
K ⁺ (mg dm ⁻³)	144.2 (±47.28)	159.5 (±18.62)	101.0 (±30.89)	167.2 (±9.47)	30.2 (±0.87)
Ca ²⁺ (cmolc dm ⁻³)	1.9 (±0.12)	2.6 (±0.16)	0.9 (±0.12)	1.7 (±0.17)	0.2 (±0.01)
Mg ²⁺ (cmolc dm ⁻³)	0.4 (±0.11)	0.3 (±0.04)	0.1 (±0.04)	0.5 (±0.04)	0.1 (±0.01)
Al ³⁺ (cmolc dm ⁻³)	0.0 (±0.04)	0.1 (±0.08)	0.1 (±0.03)	0.1 (±0.01)	0.9 (±0.11)
H ⁺ + Al ³⁺ (cmolc dm ⁻³)	2.4 (±0.13)	4.3 (±0.92)	2.1 (±0.26)	3.6 (±0.41)	5.3 (±0.26)
P-Mehlich 1 (mg dm ⁻³)	21.7 (±6.99)	70.7 (±29.78)	14.5 (±4.29)	43.4 (±8.14)	0.5 (±0.08)
P-resina (mg dm ⁻³)	32.9 (±5.75)	107.3 (±32.80)	24.3 (±6.49)	82.4 (±5.36)	4.4 (±0.49)
P-Rem (mg dm ⁻³)	22.9 (±3.35)	21.2 (±0.76)	30.9 (±1.94)	21.3 (±0.78)	7.6 (±1.39)
MO (g kg ⁻¹)	46.7 (±2.22)	40.5 (±0.05)	15.0 (±0.58)	35.0 (±0.14)	38.7 (±0.34)
SB (cmolc dm ⁻³)	2.7 (±0.29)	3.3 (±0.21)	1.3 (±0.22)	2.7 (±0.18)	0.4 (±0.01)
T (cmolc dm ⁻³)	5.1 (±0.36)	7.6 (±0.76)	3.4 (±0.08)	6.3 (±0.24)	5.7 (±0.26)
t (cmolc dm ⁻³)	2.7 (±0.28)	3.5 (±0.23)	1.4 (±0.22)	2.8 (±0.18)	1.2 (±0.11)
V (%)	52.5 (±2.43)	44.1 (±6.59)	38.3 (±6.75)	42.9 (±4.40)	6.6 (±0.30)
B (mg dm ⁻³)	0.1 (±0.02)	0.1 (±0.02)	0.01 (±0.01)	0.1 (±0.01)	0.1 (±0.01)
Cu – Mehlich 1 (mg dm ⁻³)	1.2 (±0.11)	1.1 (±0.12)	1.5 (±0.04)	7.0 (±0.26)	1.0 (±0.04)
Cu - DTPA (mg dm ⁻³)	1.0 (±0.23)	0.9 (±0.22)	0.9 (±0.23)	1.3 (±0.28)	0.8 (±0.08)
Fe – Mehlich 1 (mg dm ⁻³)	38.1 (±0.55)	47.0 (±0.90)	35.1 (±1.28)	47.2 (±0.42)	111.2 (±2.17)
Fe - DTPA (mg dm ⁻³)	9.0 (±1.00)	9.7 (±1.48)	10.2 (±1.30)	11.0 (±1.58)	63.0 (±8.22)
Mn – Mehlich 1 (mg dm ⁻³)	11.3 (±0.65)	6.9 (±0.36)	30.6 (±0.82)	44.7 (±0.68)	4.0 (±0.41)
Mn - DTPA (mg dm ⁻³)	6.6 (±1.14)	5.8 (±3.01)	6.2 (±3.15)	9.5 (±3.03)	1.2 (±0.12)
Zn – Mehlich 1 (mg dm ⁻³)	5.5 (±0.39)	6.7 (±0.21)	4.5 (±0.16)	13.3 (±0.26)	1.3 (±0.10)
Zn - DTPA (mg dm ⁻³)	2.4 (±1.18)	1.6 (±0.47)	2.2 (±2.33)	9.4 (±6.78)	0.3 (±0.28)

Dp: densidade de partículas; pH em água (relação solo:água 1:2,5); MO: matéria orgânica; SB: soma de bases (Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺); T: capacidade de troca de cátions potencial (SB + H⁺ + Al³⁺); t: capacidade de troca de cátions efetiva (SB + Al³⁺); V: saturação por bases; m: saturação por alumínio. Valores apresentados no parêntese se referem ao desvio padrão da média das repetições.

3.3. Calibração da potência emitida pelo ultrassom

Para cada potência nominal (30 W, 50 W e 70 W) e nas mesmas condições que as sonificações foram realizadas, procedeu-se a calibração da haste com base em técnicas calorimétricas de acordo com Raine e So (1993, 1994).

Em um béquer de vidro com capacidade para 100 mL contendo 100 g de água, foi inserida a haste do ultrassom a uma profundidade de 2,5 cm. Procedeu-se a sonificação nas potências nominais de 30 W, 50 W e 70 W durante 300 s, registrando-se a temperatura da água a cada 10 s. Para cada intervalo de tempo, calculou-se a potência emitida pela equação 1:

$$P = \left[\left((m_a \cdot c_a) + c_g \right) \cdot \frac{\Delta t}{t} \right] + H \quad (1)$$

Onde: P é a potência calculada baseada em técnicas calorimétricas (Watts); m_a é a massa de água utilizada (g); c_a é calor específico da água [$4,186 \text{ J (g}^\circ\text{C)}^{-1}$]; c_g é a capacidade térmica do recipiente utilizado ($\text{J }^\circ\text{C}^{-1}$); Δt é a variação de temperatura para o intervalo de tempo (t) considerado; H é a perda de energia do sistema (aqui considerada desprezível).

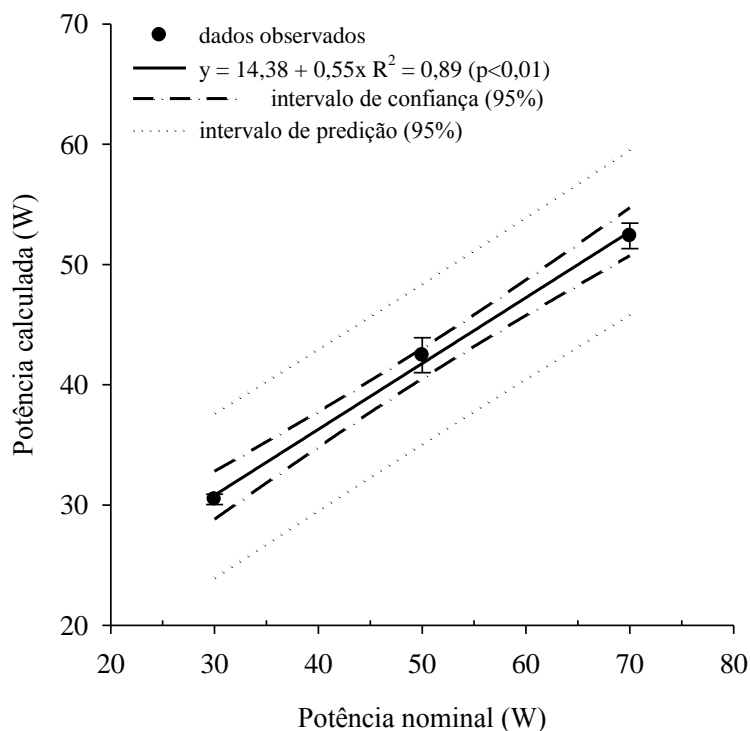
O béquer utilizado foi do tipo forma baixa com capacidade para 100 mL e massa igual a 0,06 kg. A capacidade térmica do béquer foi calculada pela equação 2:

$$c_g = c_v \cdot m_b \quad (2)$$

Onde: c_g é a capacidade térmica do béquer ($\text{J }^\circ\text{C}^{-1}$); c_v é a capacidade térmica do vidro ($840 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1} \text{ kg}^{-1}$); m_b é a massa do béquer utilizado (kg).

Na figura 2, relaciona-se a potência nominal e a potência calculada (equação 1) baseada em técnicas calorimétricas. O procedimento de calibração foi realizado nove vezes durante a condução do experimento, apresentando baixa variabilidade ao longo do tempo, representada pelas barras de desvio-padrão ($n=9$). A potência nominal de 30 W correspondeu a uma potência calculada de 31 W ($\pm 1,38$); 50 W correspondeu a 42 W ($\pm 4,37$); e 70 W correspondeu a 53 W ($\pm 3,18$).

FIGURA 2. Relação entre a potência nominal e a potência calculada com base em técnicas calorimétricas.



3.4. Extração ultrassônica de fósforo

A extração de P (em triplicata) foi realizada em 10 g de solo acondicionados em béquer com capacidade para 100 mL contendo 100 mL das soluções extratoras: Mehlich-1 (H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$), Olsen (NaHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e água destilada. Realizou-se a extração de P assistida por irradiação ultrassônica em diferentes condições (potência nominal *versus* tempo de sonificação): 30 W durante 35, 70, 140 e 280 s; 50 W durante 21, 42, 84 e 168 s; 70 W durante 15, 30, 60 e 120 s. Nos quatro tempos estabelecidos para as três potências, a energia total aplicada à amostra foi a mesma: 1.050, 2.100, 4.200 e 8.400 J, respectivamente, uma vez que a energia é o produto da potência (W) pelo tempo (s). A haste de 19 mm de diâmetro foi inserida na suspensão a uma profundidade de 2,5 cm.

Após cada extração, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 851 G e recolhido o sobrenadante para determinação do P pelo método colorimétrico em solução ácida de molibdato de amônio (DONAGEMMA et al., 2011).

3.5. Ensaio de adsorção e dessorção de fósforo

Em 0,3 g de solo, acondicionados em tubos Falcon com capacidade para 50 mL, adicionou-se 30 mL de soluções contendo P (em triplicata) nas seguintes concentrações (mg L⁻¹): 0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0. As soluções foram preparadas a partir de solução estoque de KH₂PO₄ tendo como solução de fundo NaCl 0,01 mol L⁻¹ (pH=5,7 ± 0,02). As amostras foram agitadas por 24 horas e, na sequência, centrifugadas (851 G), para obtenção do extrato da adsorção. Nesse extrato, determinou-se o P pelo método colorimétrico em solução ácida de molibdato de amônio (DONAGEMMA et al., 2011).

A quantidade de P adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração de P inicial das soluções e a concentração final de P no extrato da adsorção (P em equilíbrio) e expressa em mg kg⁻¹ de solo (equação 3).

$$P_{ads.} = \frac{(P_i - P_e)}{m} \cdot V \quad (3)$$

Onde: P_{ads.} é a quantidade P adsorvida ao solo (mg kg⁻¹); P_i é a concentração de P na solução inicial (mg L⁻¹); P_e é a concentração de equilíbrio de P (mg L⁻¹); m é a massa de solo utilizada em g; e V é o volume da solução utilizada em mL.

Ao resíduo de solo remanescente nos tubos, foram adicionados 30 mL de solução NaCl 0,01 M para promover a dessorção do P. As amostras foram novamente agitadas, centrifugadas e obtido o sobrenadante como descrito acima. O P dessorvido foi calculado pela equação 4.

$$P_{dess.} = \left[\frac{(P_{e2})}{m} \cdot V_2 \right] - \left[\frac{(P_{e1})}{m} \cdot V_1 \right] \quad (4)$$

Onde: P_{dess.} é a quantidade P dessorvida do solo (mg kg⁻¹); P_{e2} é a concentração de P no extrato da dessorção; V₂ é o volume de solução da dessorção adicionada (mL) somado ao volume da solução remanescente da adsorção; m é a massa de solo utilizada em g; P_{e1} é a concentração de equilíbrio de fósforo no extrato da adsorção (mg L⁻¹); V₁ é o volume da solução da adsorção remanescente nos tubos antes do ensaio de dessorção (mg L⁻¹).

A diferença entre o P_{ads.} e o P_{dess.} foi denominada de P efetivamente adsorvido.

3.6. Extração ultrassônica de zinco, cobre, ferro e manganês

O procedimento de extração para os micronutrientes foi o mesmo adotado para o P, como descrito no item 3.4, porém utilizando-se apenas a solução Mehlich-1. Após as extrações, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 851 G e determinada a concentração de Zn, Cu, Fe e Mn em espectrofotômetro de absorção atômica de chama.

3.7. Tratamento estatístico

Testou-se, em cada solo, o efeito da solução extratora, da potência aplicada, do nível total de energia aplicado e da interação desses fatores. Foi utilizado o software estatístico SISVAR 5.3 (FERREIRA, 2014) para as análises de variância. Foram obtidas curvas de extração de P e micronutrientes, plotando-se no eixo das abscissas os níveis de energia ultrassônica e, no eixo das ordenadas, a quantidade dos nutrientes extraída, utilizando o software SIGMA PLOT 10.0 (2006) para os modelos de regressão.

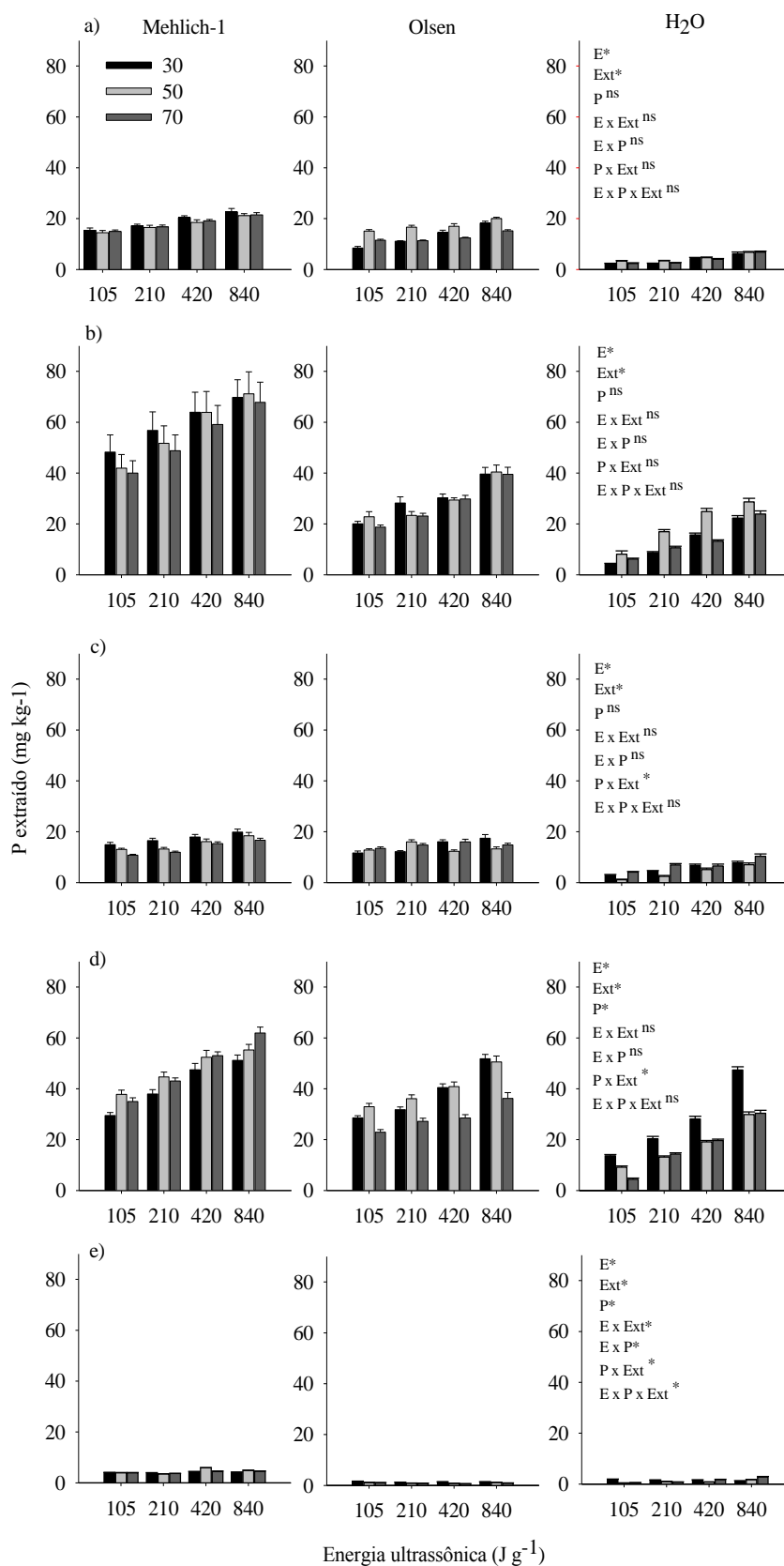
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Extração de fósforo

4.1.1 Efeito da potência *versus* energia total aplicada *versus* solução extratora

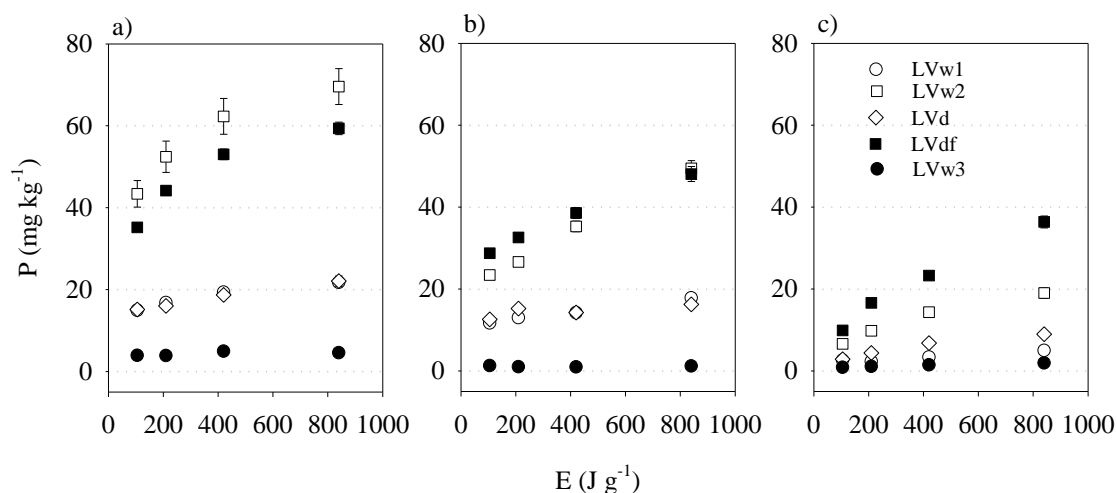
No LVw1 e LVw2 (Figura 3a e 3b, respectivamente), foi observado efeito da solução extratora e do nível total de energia aplicado. Já no LVd (Figura 3c) e LVdf (Figura 3d), além dos efeitos isolados da solução extratora e da energia ultrassônica, observou-se interação entre potência e solução extratora. Principalmente no LVdf, para um mesmo nível de energia total, o aumento da potência levou a uma menor quantidade de P extraída quando a sonificação foi realizada em solução Olsen e água. Isso não foi observado quando em solução Mehlich-1. O LVw3 (Figura 3e) apresenta valores muito baixos de P disponível ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$) pela análise convencional (DONAGEMMA et al., 2011) (Tabela 1), o que refletiu em pequenas quantidades extraídas de P pelo ultrassom quando comparado aos demais solos. Para o LVw3, foi observada uma interação tripla, a qual pode ter sido consequência de uma variabilidade ao acaso em função da baixa sensibilidade do método colorimétrico utilizado para suspensões com baixo P.

FIGURA 3. Efeito da solução extratora, potência e energia ultrassônica na quantidade de fósforo extraída no LVw1 (a), LVw2 (b), LVd (c), LVdf (d) e LVw3 (e). Barras de erro indicam o erro padrão da média.



Considerando que não houve efeito marcante da potência, todos os dados experimentais foram reorganizados em função do nível de energia total aplicado para cada solução extratora, excluindo-se o fator potência e aumentando o grau de liberdade. Na figura 5, comparam-se as extrações de P nos cinco solos em função do nível de energia ultrassônica e da solução extratora. A quantidade extraída de P aumentou com a energia ultrassônica aplicada, mostrando o efeito da cavitação (agitação ultrassônica). Exceção se faz ao LVw3, onde o P extraído não aumentou com a energia ultrassônica quando em solução Olsen e Mehlich-1. Rondano e Pasquali (2008) também demonstraram, para solos da Argentina, o efeito do ultrassom na extração de P, no caso, em solução Olsen. Além do efeito químico de uma determinada solução na extração de nutrientes em solos, o efeito físico-mecânico, ou seja, da forma de agitação também deve ser considerado. Como exemplo, em 11 amostras de solos, incluindo Latossolo, Neossolo, Argissolo, Cambissolo e Planossolo, a extração em solução Mehlich-1 e Mehlich-3 foi significativamente aumentada pela velocidade de agitação da suspensão (agitador convencional pendular) (SANTOS et al., 2015).

FIGURA 4. Fósforo extraído em função da energia ultrassônica em solução Mehlich-1 (a), Olsen (b) e água (c) no Latossolo Vermelho ácido (LVw1, LVw2 e LVw3), Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho Distroférrico (LVdf).



Nos solos cultivados (LVw1, LVw2, LVd e LVdf), a quantidade extraída de P decresceu da forma: Mehlich-1>Olsen>água (Figura 4a, 4b e 4c, respectivamente). No LVw3, o extrator Mehlich-1 também foi superior aos demais, porém a extração em água chegou a ser

maior que a extração em solução Olsen nos níveis mais altos de energia ultrassônica. O extrator Mehlich-1 extrai as formas de P preferencialmente ligadas ao Ca, seguidas das formas ligadas ao Fe e Al (NOVAIS et al., 2007). Os solos cultivados, comparativamente ao LVw3 (não cultivado), apresentaram maiores teores de Ca e pH mais elevado (Tabela 1). O extrator Mehlich-1 pode ser indesejável em solos que receberam calagem (pH mais elevado) e fosfatos naturais de baixa reatividade, o que pode levar a uma superestimativa da disponibilidade de P. No Brasil, o extrator Mehlich-1 tem sido preferencialmente utilizado, sobretudo pela facilidade de preparo e obtenção de extratos límpidos. Muito embora, em solos com predomínio de P-Ca (e.g., solos que receberam calagem), outros extratores podem simular mais eficientemente a disponibilidade às plantas, como a resina de troca aniônica (VAN RAIJ et al., 1984). A extração em solução Olsen, originalmente proposta para solos calcários (Olsen, 1954), ocorre em pH elevado (8,0-8,5), não permitindo a solubilização do P ligado ao Ca, extraíndo mais o P-Al e P-Fe. Entretanto, no trabalho de Tanaka et al. (1981), o P extraído em solução Olsen não apresentou correlação significativa com as formas inorgânicas de P. Já o P-Mehlich 1 foi altamente correlacionado com o P-Ca (0,99), seguido do P-ocluído (0,90), P-Fe (0,78) e P-Al (0,70).

O P no solo está presente na forma orgânica e nas formas inorgânicas: P facilmente solúvel ou P-H₂O, P ligado a Al (P-Al), P ligado a Fe (P-Fe) e P ligado a Ca (P-Ca). Um dos grandes desafios da Fertilidade do Solo é estabelecer relações entre a disponibilidade de P, absorção pelas plantas e contribuição de cada uma das frações (NOVAIS et al., 2007). Em solos tropicais altamente intemperizados, como os Latossolos do Bioma Cerrado, tem-se um predomínio das formas de P-Fe e de P-Al (BAHIA FILHO, 1982; BRAGA; DEFELIPO, 1974). Após cultivos sucessivos em diferentes solos, foi observado, entre as formas inorgânicas de P, que a contribuição decresceu da forma: P-Al>P-Fe>P-Ca (NOVAIS; KAMPRATH 1979).

Normalmente, a extração em solução ácida, como Mehlich-1, extrai mais P que a solução Olsen e, principalmente quando comparada à água. Em 27 amostras de solos com caráter ácido e oxidico, a extração em solução Mehlich-1 foi 2,67 vezes superior à extração em solução Olsen. Contudo, uma boa correlação ($r = 0,95$) entre P-Mehlich-1 e P-Olsen foi obtida (MAGHANGA et al., 2012). Zhang et al. (2004), comparando diferentes métodos de extração de P, encontraram diferenças significativas entre os extratores ácidos (e.g., Mehlich-3) e quando a extração foi realizada apenas em água. Entretanto, uma correlação altamente significativa e positiva foi encontrada entre os extratores Mehlich-1 e água. Para Wünscher (2013), a extração em água pode fornecer a informação sobre a disponibilidade momentânea

do P no solo, enquanto o uso de soluções ácidas pode fornecer informação sobre a disponibilidade a longo prazo. De fato, uma das formas de P inorgânico encontradas na solução do solo é o P-H₂O ou P facilmente solúvel (NOVAIS et al., 2007).

No LVw1 (Figura 5), com incrementos de 100 J g⁻¹ extraiu-se em solução Mehlich-1, Olsen e água, respectivamente: 0,89; 0,80; e 0,60 mg kg⁻¹ de P. No LVw2, extraiu-se 3,32 mg kg⁻¹ a cada 100 J g⁻¹ em solução Mehlich-1; 3,58 em solução Olsen; e 2,62 em água. A maior quantidade de P extraída por unidade de energia ultrassônica é reflexo da quantidade presente no solo, da energia de retenção no solo e da capacidade de extração pela cavitação. No LVd, 0,96 e 0,81 mg kg⁻¹ de P foram extraídos a cada 100 J g⁻¹, nas soluções Mehlich-1 e água, respectivamente. Para esse solo, em solução Olsen não houve efeito significativo da energia ultrassônica. No LVdf, a taxa de extração chega a ser maior em água, obedecendo a ordem decrescente (mg kg⁻¹): 3,4 (água); 3,0 (Mehlich-1); e 2,6 (Olsen). No LVw3, houve efeito da energia ultrassônica apenas em água, extraindo-se 0,1 mg kg⁻¹ de P a cada 100 J g⁻¹. Os modelos polinomiais lineares ($y = y_0 + ax$) ajustados apresentaram altos valores de R² e são apresentados na Tabela 2.

FIGURA 5. Curvas de extração de fósforo ($y = y_0 + ax$) ajustadas para cada solo, solução extratora e energia ultrassônica aplicada. a) LVw1. b) LVw2. c) LVd. d) LVdf. e) LVw3. Barras de erro indicam o erro padrão da média.

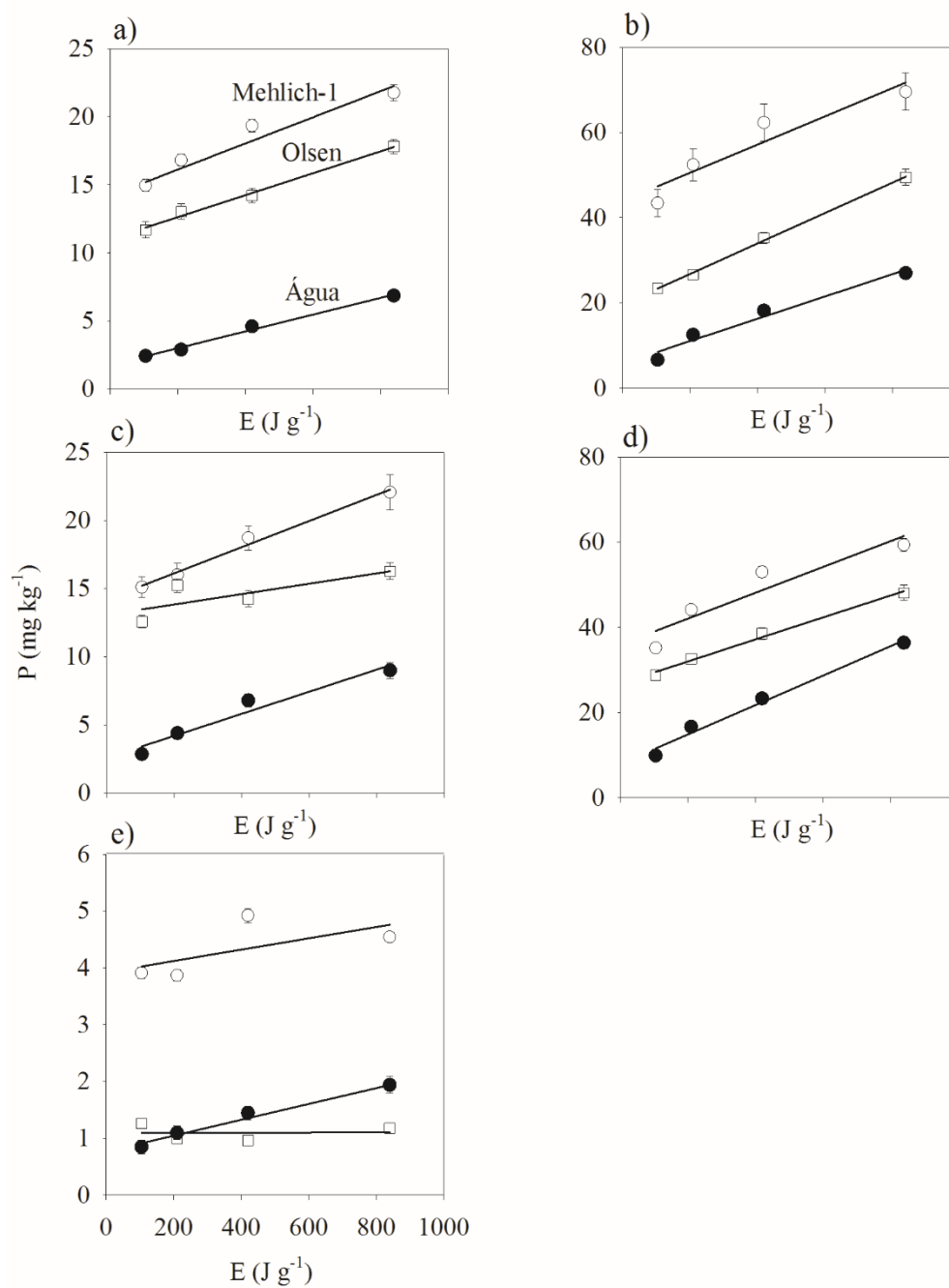


TABELA 2. Modelos polinomiais lineares ($y = y_0 + ax$) ajustados para quantidade extraída de fósforo em função da energia ultrassônica aplicada.

Solo / Solução extratora	Equação	R ²	¹ Taxa de extração mg kg ⁻¹ [100 J g ⁻¹] ⁻¹
LVw1 (Mehlich-1)	$y = 14,71 + 0,0089x^*$	0,94	0,89 (± 0,85)
LVw1 (Olsen)	$y = 11,01 + 0,0080x^*$	0,99	0,80 (± 0,18)
LVw1 (água)	$y = 1,77 + 0,0062x^*$	0,99	0,62 (± 0,20)
LVw2 (Mehlich-1)	$y = 43,86 + 0,0332x^*$	0,89	3,32 (± 0,95)
LVw2 (Olsen)	$y = 19,58 + 0,0358x^*$	0,99	3,58 (± 0,81)
LVw2 (água)	$y = 5,75 + 0,0262x^*$	0,97	2,62 (± 0,45)
LVd (Mehlich-1)	$y = 14,19 + 0,0096x^*$	0,99	0,96 (± 0,43)
LVd (Olsen)	$y = 13,07 + 0,0038x^{ns}$	0,62	ns
LVd (água)	$y = 2,56 + 0,0081x^*$	0,95	0,81 (± 0,26)
LVdf (Mehlich-1)	$y = 35,98 + 0,0303x^*$	0,87	3,03 (± 0,54)
LVdf (Olsen)	$y = 26,83 + 0,0258x^*$	0,99	2,58 (± 0,45)
LVdf (água)	$y = 7,96 + 0,0345x^*$	0,98	3,45 (± 0,17)
LVw3 (Mehlich-1)	$y = 3,92 + 0,0010x^{ns}$	0,40	ns
LVw3 (Olsen)	$y = 1,09 + 0,00001x^{ns}$	0,00	ns
LVw3 (água)	$y = 0,76 + 0,0014x^{ns}$	0,98	ns

ns: não significativo; * (p<0,05). Valores apresentados nos parênteses referem-se ao desvio padrão da taxa de extração.

¹Taxa de extração: Quantidade de P extraído (mg kg⁻¹) em função do aumento de 100 J g⁻¹.

Em solução Mehlich-1, apesar do LVw2 possuir mais P extraído que o LVdf (Figura 5), as taxas de extrações foram semelhantes (Tabela 2). Pela análise convencional de P-disponível (DONAGEMMA et al., 2011), o LVw2 possui 70 mg kg⁻¹ de P-disponível enquanto o LVdf possui 43 mg kg⁻¹ (Tabela 1). O LVd e o LVw1 apresentaram a mesma quantidade extraída de P na faixa de energia ultrassônica empregada, entretanto, o LVd

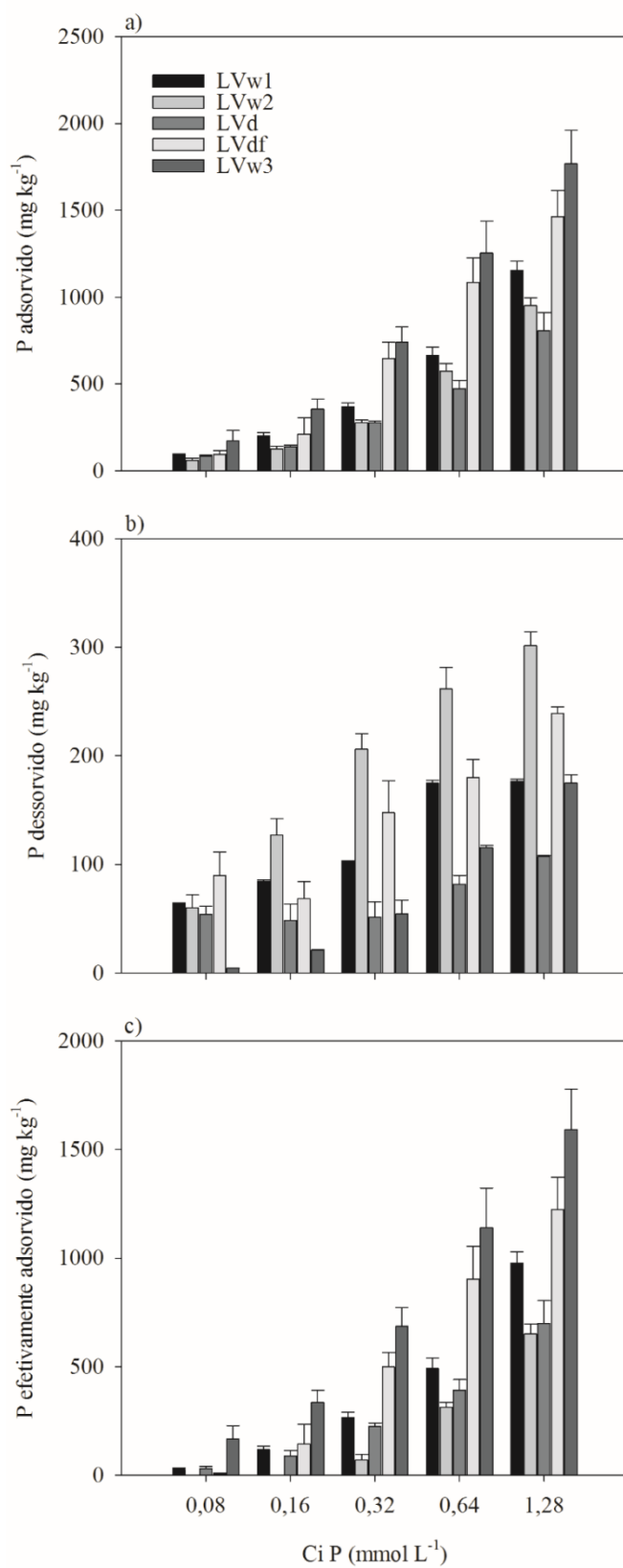
mostrou uma taxa de extração um pouco maior que o LVw1 (Tabela 2). O LVw3, além da menor quantidade extraída de P (Figura 5), exibiu a menor taxa de extração (Tabela 2). Em solução Olsen, mesmo os solos LVw2 e LVdf apresentando a mesma quantidade de P extraída, a taxa de extração no LVw2 foi maior (Tabela 2). Quando a extração foi feita em água, a quantidade extraída de P no LVdf foi significativamente superior ao LVw2, mostrando também maior taxa de extração. A quantidade extraída em água no LVd foi ligeiramente superior ao LVw1, expondo também maior taxa de extração (Tabela 2).

Em resumo, a quantidade extraída de P em solução Mehlich-1 e Olsen decresceu da forma: $LVw2 > LVdf > LVw1 = LVd > LVw3$, diferente da taxa de extração que decresceu da forma: $LVdf \cong LVw2 > LVd > LVw1 > LVw3$. Em água, a quantidade extraída e a taxa de extração decresceram da forma: $LVdf > LVw2 > LVd > LVw1 > LVw3$. Entre os solos cultivados, o LVw2 apresenta maior quantidade de P-Mehlich 1 e maior taxa de extração quando em meio ácido, enquanto o LVdf embora possua menos P-Mehlich 1, foi o que apresentou maior quantidade extraída e maior taxa de extração em água. Baseado nas curvas de extração por ultrassom apresentadas, infere-se que o LVdf é o solo que expõe mais P assimilável ou mais disponível na solução do solo. Comparativamente aos solos cultivados, o LVw3 (que apresentou menor quantidade extraída de P e menor taxa de extração por ultrassom) é o solo que exibe, de fato, o menor teor de P-disponível, P-resina e P-remanescente (Tabela 1).

Os resultados de extração de P por energia ultrassônica corroboram com aqueles obtidos pelo ensaio de adsorção e dessorção de P. Os solos que apresentaram maior quantidade de P extraída e maior taxa de extração (LVw2 e LVdf) foram também os que mostraram maior quantidade de P dessorvido, 75% e 63%, respectivamente (Figura 6). Da mesma forma, o solo que apresentou menor quantidade de P extraída e menor taxa de extração (LVw3) foi o que exibiu maior P adsorvido e efetivamente adsorvido.

As diferentes capacidades de adsorção dos solos estudados podem também ser analisadas pelo P-Rem (Tabela 1). A menor recuperação de P (12%) foi observado no LVw3, sendo esse o solo com maior capacidade de adsorção de P, o que equivale dizer que esse solo (LVw3), por apresentar baixo teor de P ainda mostra muitos sítios para adsorção desse nutriente. Isso ocorreu devido ao alto teor de argila, alta CMAP e alto valor de alumínio quando comparado aos demais. Por outro lado, o solo com menor teor de argila, baixa CTC e baixo teor de matéria orgânica (LVd), foi o que apresentou maior recuperação de P (51%).

FIGURA 6. Fósforo adsorvido (a), fósforo desorvido (b) e fósforo efetivamente adsorvido (c) no LVw1, LVw2, LVd, LVdf e LVw3 em função da concentração inicial de P (mmol L^{-1}). Barras de erro indicam o erro padrão da média.



Embora tenha sido ajustado modelos polinomiais lineares para obtenção de uma taxa de extração, observa-se, principalmente, no LVw2 e LVdf em solução Mehlich-1 (Figura 4), uma tendência da quantidade extraída de P aumentar em função da energia ultrassônica atingindo um patamar (hipérbola). Esse patamar pode estar relacionado com a extração máxima do P do complexo de troca ou com a permanência de P efetivamente adsorvido a níveis superiores aos empregados (840 J g^{-1}). O P extraído em menores níveis de energia possivelmente está relacionado com o P mais lábil presente no solo (menos fortemente retido). Salienta-se que a extração de um determinado nutriente no solo por energia ultrassônica pode ter um comportamento totalmente imprevisto. Isso é devido ao complexo e dinâmico processo de ruptura e dispersão de macro e microagregados do solo durante a irradiação ultrassônica, o que é, em parte, responsável pela liberação dos nutrientes presentes no solo (ERIKSEN et al., 1995).

4.2 Extração de zinco, cobre, ferro e manganês

Na extração de Zn (Figura 7), não foi observado efeito da potência, do nível total de energia aplicada e da interação desses fatores no LVw2, LVd e LVw3. Mas no LVw1, houve efeito apenas da energia e, no LVdf, da energia e potência.

No LVw1, extraiu-se uma quantidade de Zn igual $2,4 \text{ mg dm}^{-3}$ em solução DTPA e $5,5 \text{ mg dm}^{-3}$ em solução Mehlich-1 pela análise convencional (Donagemma et al., 2011) (Tabela 1). A extração média desse nutriente por ultrassom ($5,0 \text{ mg dm}^{-3}$) foi bem próxima da análise convencional em solução Mehlich-1. No LVw2, no maior nível de energia (840 J g^{-1}), a extração de Zn foi superior ao método de agitação convencional em ambas as soluções extratoras (Mehlich-1 e DTPA). No LVd (Figura 7c), a extração ultrassônica de Zn (para todos os valores de potência e energia) foram praticamente iguais aos obtidos em solução Mehlich-1 pelo método convencional, porém superior ao Zn extraído em solução DTPA. No LVdf, a quantidade extraída de Zn em solução Mehlich-1 pelo método convencional foi igual à quantidade extraída por ultrassom quando se aplicou o maior nível de energia (840 J g^{-1}) nas duas menores potências e quando se aplicou 420 J g^{-1} na potência de 50 W. Nesse solo, a aplicação de 105 J g^{-1} , em todas as potências, proporcionou a mesma quantidade de Zn extraída que a solução DTPA pelo método convencional.

Para Mn (Figura 8) e Cu (Figura 9), em todos os solos, observou-se efeito da potência e da energia aplicada. Para o Fe (Figura 10), a extração foi influenciada pela potência e energia no LVw1, LVw2 e LVd. No LVdf e LVw3 foi constatada apenas efeito da energia.

Para o Cu, nos solos LVw1, LVw2, LVd e LVw3 e para o Mn, no LVw2 não houve diferença significativa pelo método convencional de extração com as soluções extratoras DTPA e Mehlich-1. Para todos os outros micronutrientes e solos houve diferença (DONAGEMMA et al., 2011) (Tabela 1).

O Fe, quando extraído em solução Mehlich-1 assistida por ultrassom, foi superior à extração convencional quando se aplicou o maior nível de energia no LVd, LVdf e LVw3. O mesmo comportamento foi observado para o Cu no LVdf. Nascimento et al. (2002), avaliando o fracionamento do Zn em seis Latossolos, encontraram maiores teores com o extrator Mehlich-1 quando comparado a EDTA e DTPA.

Sarto et al. (2011) avaliaram os extratores Mehlich-1, HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-3 e DTPA para micronutrientes em solos do Paraná. Eles observaram correlação significativa entre todos os extratores para os teores de Cu, Zn, Fe e Mn extraídos, concluindo que a capacidade de extração de todos os métodos foi semelhante. Assim sendo, o extrator Mehlich-1 parece ser, até o momento, o mais indicado em análises de rotina, devido à maior facilidade de operação.

A extração sequencial de Cu, Fe, Zn e Mn, utilizando a agitação com o ultrassom, foi estudada por Davidson e Delevoye (2001). Esses autores verificaram a possibilidade de redução do tempo de análise em extrações sequenciais quando utilizada a agitação com o ultrassom. A recuperação dos micronutrientes foi semelhante aos resultados obtidos com a agitação convencional, porém o tempo de análise foi reduzido de 50 horas para 22 minutos.

Santos et al. (2015) estudaram 11 amostras de solos, dentre elas Latossolo, Neossolo, Argissolo, Cambissolo e Planossolo, avaliando a extração de P em solução Mehlich-1 e Mehlich-3 em razão de diferentes velocidades de agitação. Foi constatado que a velocidade de agitação da suspensão (agitador convencional pendular) influenciou na capacidade de extração das soluções com ajuste significativo ($p < 0,05$) em 73% dos casos avaliados para Mehlich-1 e 64% para Mehlich-3. Para esse ensaio de extração dos micronutrientes com o uso da energia ultrassônica, o ajuste significativo ($p < 0,05$) ocorreu em 85% dos casos para o Mehlich-1.

De maneira geral, para um mesmo valor de energia aplicada, o aumento da potência implicou em uma redução da quantidade extraída. Isso pode ser devido a uma maior dispersão

da amostra de solo, levando a um aumento da área superficial específica e permitindo uma readsorção do nutriente extraído.

FIGURA 7. Efeito da solução extratora Mehlich-1, da potência e energia ultrassônica na quantidade de zinco extraída (mg kg^{-1}) no LVw1 (a), LVw2 (b), LVd (c), LVdf (d) e LVw3 (e). Barras de erro indicam o erro padrão da média. Linhas de referência indicam a extração não assistida por ultrassom, sendo a linha sólida o extrator Mehlich-1 e a linha pontilhada o extrator DTPA.

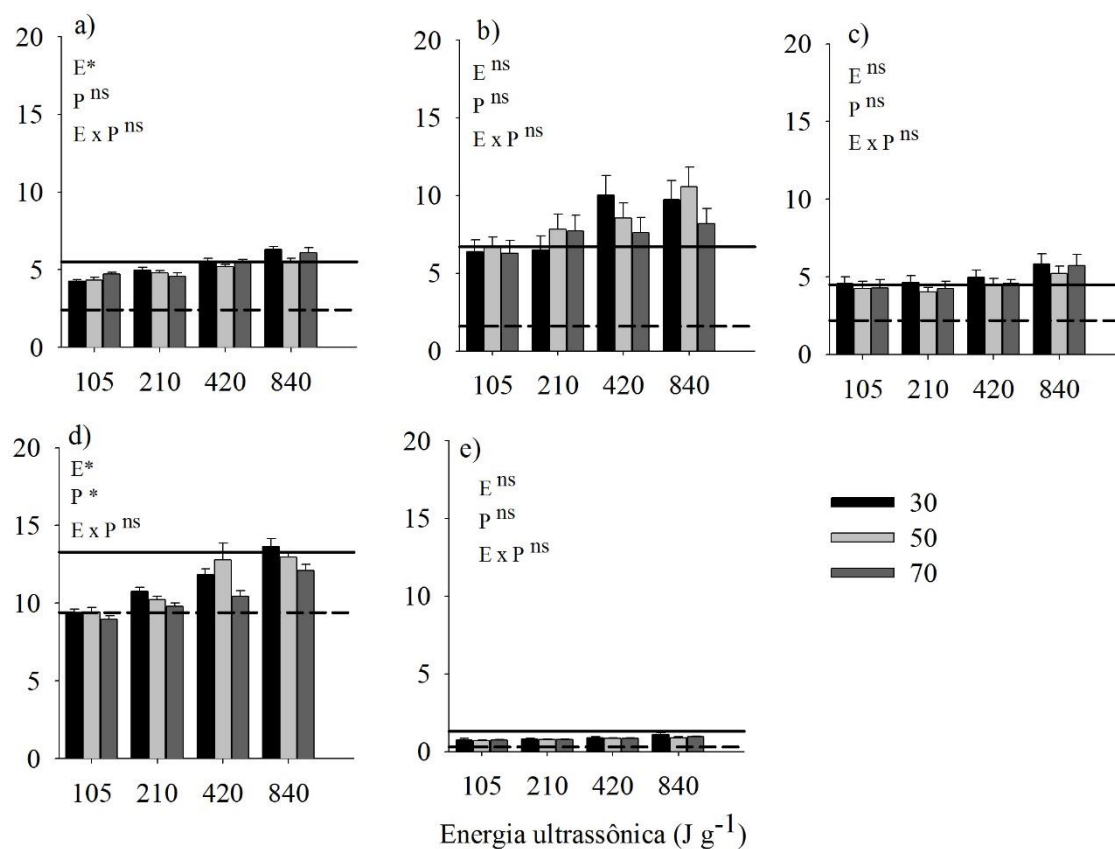


FIGURA 8. Efeito da solução extratora Mehlich-1, da potência e energia ultrassônica na quantidade de manganês extraída (mg kg^{-1}) no LVw1 (a), LVw2 (b), LVd (c), LVdf (d) e LVw3 (e). Barras de erro indicam o erro padrão da média. Linhas de referência indicam a extração não assistida por ultrassom, sendo a linha sólida o extrator Mehlich-1 e a linha pontilhada o extrator DTPA.

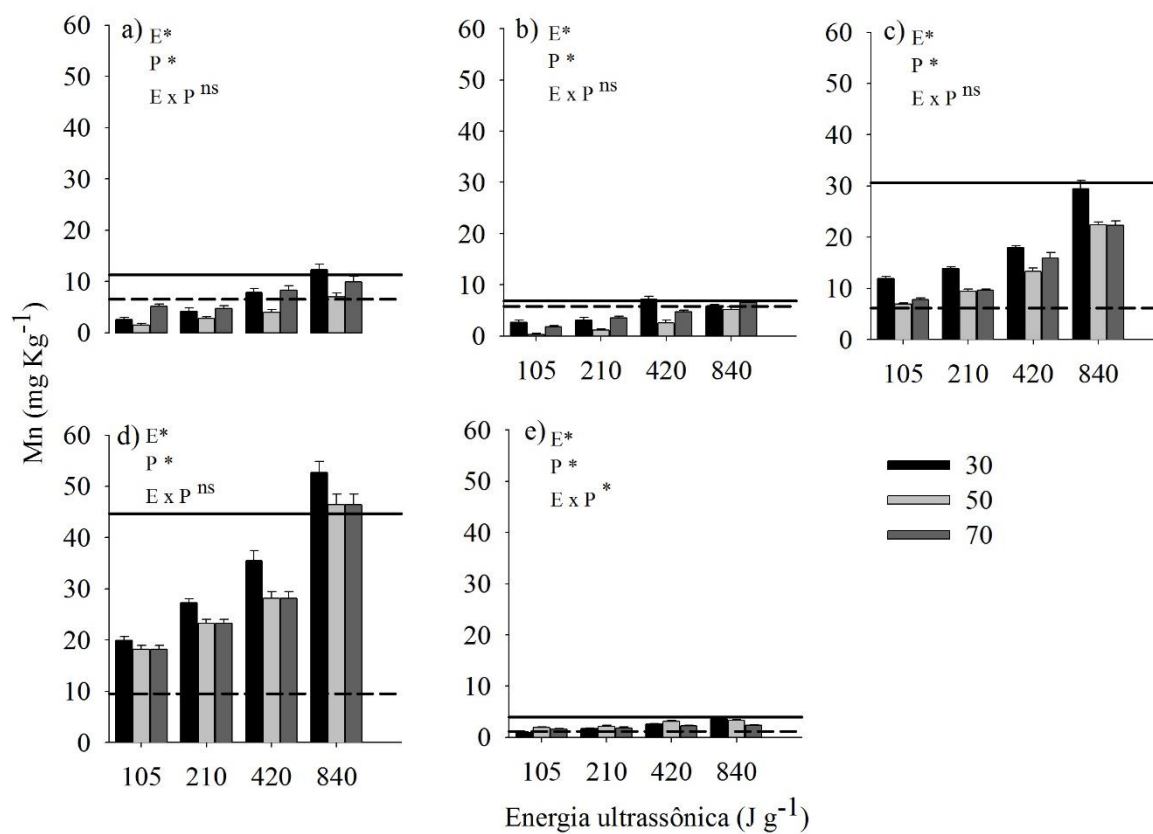


FIGURA 9. Efeito da solução extratora Mehlich-1, da potência e energia ultrassônica na quantidade de cobre extraída (mg kg^{-1}) no LVw1 (a), LVw2 (b), LVd (c), LVdf (d) e LVw3 (e). Barras de erro indicam o erro padrão da média. Linhas de referência indicam a extração não assistida por ultrassom, sendo a linha sólida o extrator Mehlich-1 e a linha pontilhada o extrator DTPA.

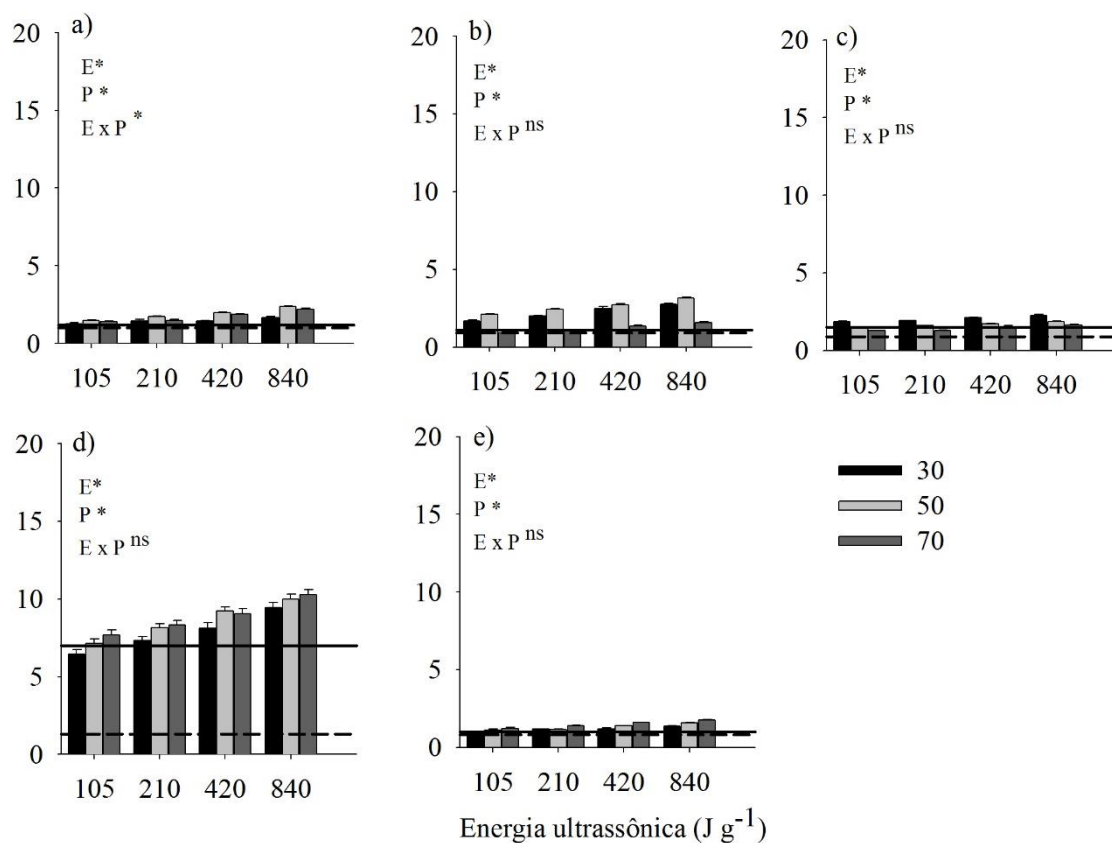
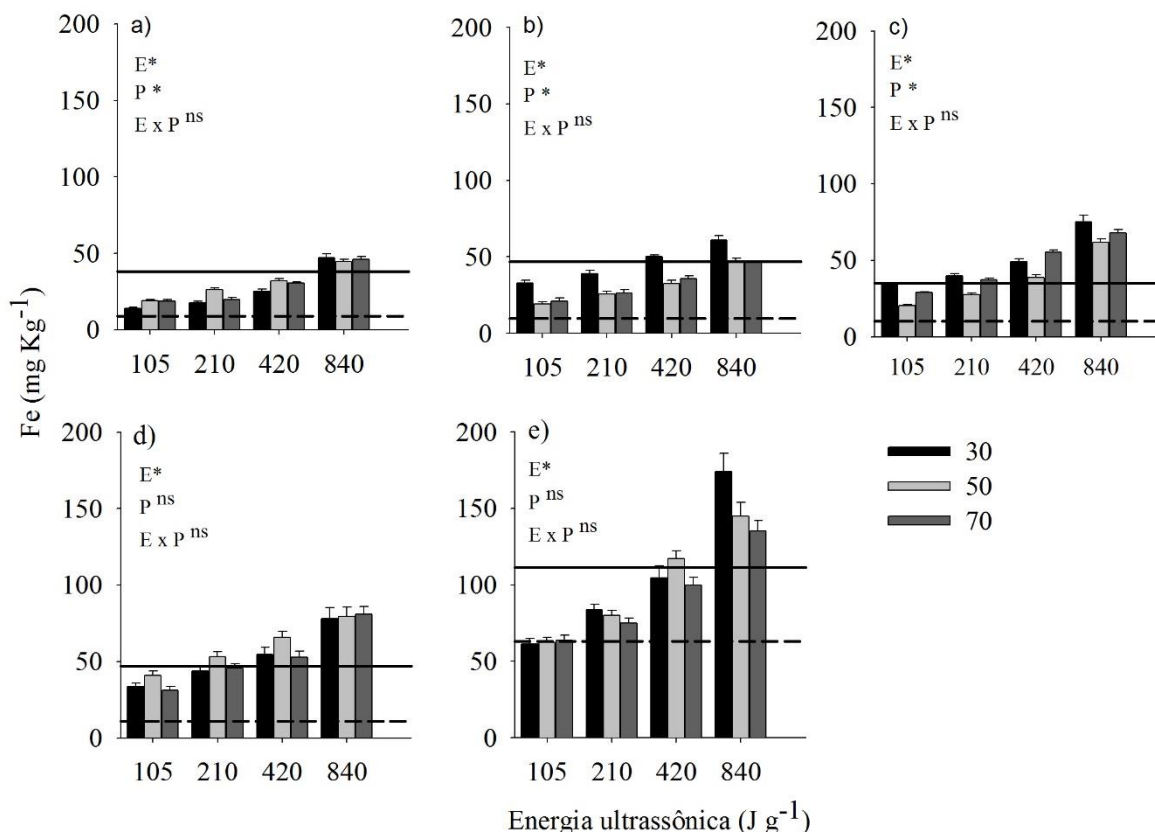


FIGURA 10. Efeito da solução extratora Mehlich-1, da potência e energia ultrassônica na quantidade de ferro extraída (mg kg^{-1}) no LVw1 (a), LVw2 (b), LVd (c), LVdf (d) e LVw3 (e). Barras de erro indicam o erro padrão da média. Linhas de referência indicam a extração não assistida por ultrassom, sendo a linha sólida o extrator Mehlich-1 e a linha pontilhada o extrator DTPA.



Na figura 11, estão apresentadas as extrações de cada nutriente em todos os solos estudados e na figura 12, os micronutrientes foram agrupados em cada solo em função do nível de energia ultrassônica por meio de regressões lineares, para avaliar a concentração e retenção de cada nutriente em cada solo. Os maiores teores extraídos pelo ultrassom são também os maiores teores apresentados pela análise convencional (tabela 1).

Para o Cu, Fe e Mn todas as equações de regressão ajustadas foram significativas. Através dos modelos polinomiais ajustados para Zn, Cu, Fe e Mn extraídos em função da energia ultrassônica aplicada, foi possível calcular a taxa de extração de cada nutriente nos diferentes solos. A taxa de extração decresceu da seguinte forma: para LVw1: $\text{Fe} > \text{Mn} = \text{Zn} = \text{Cu}$; para LVw2: $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn}^{\text{ns}}$; para LVd: $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} = \text{Cu}$; para LVdf: $\text{Fe} > \text{Mn} = \text{Cu} > \text{Zn}$; e para LVw3: $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Zn}$. Foi observado que solos com teores de nutrientes semelhantes podem apresentar uma taxa de extração diferenciada, como por

exemplo, para o Cu no LVw3 que possui $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ e o LVw2 $1,1 \text{ mg dm}^{-3}$ e apresentaram taxa de extração de $0,01 \text{ mmol kg}^{-1}$ e $0,002 \text{ mmol kg}^{-1}$ de Cu para cada 100 J g^{-1} aplicados (5 vezes menos), respectivamente.

A taxa de extração de Cu por ultrassom nos diferentes solos estudados decresceu como segue: $\text{LVdf} > \text{LVw3} > \text{LVw1} = \text{LVw2} > \text{LVd}$. O solo que apresentou mais Cu (LVdf) foi também o que apresentou maior taxa de extração. Entretanto, nos demais solos, a quantidade extraída de Cu tanto pela análise convencional como pelo ultrassom não foi diferente, embora para a taxa de extração tenha sido..

Para o Zn, o aumento da quantidade extraída em função da energia ultrassônica foi significativa apenas para o LVw1 e LVdf. Este último apresenta mais Zn e, também, maior taxa de extração (Tabela 3).

Para o Mn, a extração nos diferentes solos decresceu da forma: $\text{LVdf} > \text{LVd} > \text{LVw1} = \text{LVw2} > \text{LVw3}$. O LVdf foi o solo que apresentou a maior quantidade de Mn extraído pela análise convencional e também a maior taxa de extração. O LVw1 e o LVw2 apresentam concentrações próximas de Mn (Tabela 1) e taxa de extração igual. O LVw3, além da menor concentração de Mn, apresentou também a menor taxa de extração.

Para o Fe, o solo não cultivado (LVw3) apresentou a maior taxa de extração ($0,2 \text{ mmol Kg}^{-1}$) com incremento de 100 J g^{-1} , seguido por LVd ($0,1 \text{ mmol Kg}^{-1}$), LVdf ($0,09 \text{ mmol Kg}^{-1}$) e LVw1 e LVw2 ($0,06 \text{ mmol Kg}^{-1}$). O LVw3 apresentou maior taxa de extração e também maior quantidade extraída pela análise convencional. O LVdf e o LVw2 apresentam concentrações próximas de Fe, $47,0$ e $47,2 \text{ mg dm}^{-3}$, respectivamente (Tabela 1), porém taxas diferentes de extração, sendo no LVdf de $0,09 \text{ mmol kg}^{-1}$ para cada 100 J g^{-1} aplicados e para LVw2 $0,06 \text{ mmol kg}^{-1}$.

Os nutrientes encontram-se em diferentes solubilidades e formas no solo, que podem ser extraídas por reagentes de diferentes forças. A força de ligação dos metais pesados aos compostos do solo depende do tipo e teor do metal e dos minerais da fração argila (aluminossilicatos e óxidos de Fe, Al e Mn), do grau de cristalinidade dos minerais, do pH do solo, da quantidade e qualidade da matéria orgânica, do tempo de contato do metal com os sítios de ligação, dentre outros (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

Cada nutriente possui uma energia de ligação aos componentes do solo, que podem ser ligações fracas ou com alta energia e que determinarão a capacidade de adsorção dos mesmos ao solo. Segundo Camargo (2006), a capacidade do solo de reter o micronutriente depende das suas propriedades químicas, físicas e biológicas, assim como da forma química do nutriente presente na fonte aplicada.

Segundo Martins et al. (2011), em solos tropicais onde predomina mineralogia oxídica (principalmente Fe, Al e Mn) e caulinítica na fração argila há grande potencial na adsorção de íons metálicos, dessa forma pode-se dizer que quanto maior for o teor de argila e óxidos maior será a adsorção dos micronutrientes. Outro aspecto importante na mobilidade dos elementos-traço é o grau de cristalinidade dos óxidos, pois óxidos menos cristalizados têm maior potencial de adsorção dos metais. A afinidade dos elementos-traço pelos óxidos também foi constatada por Alleoni et al. (2005). Esses autores encontraram correlações positivas na adsorção de Cu e Cd com os óxidos de Fe e Al em horizontes B de Latossolos, influenciando na baixa mobilidade desses metais nestes solos.

Nascimento e Fontes (2004), ao estudarem a correlação entre as características dos Latossolos e a adsorção de Cu e Zn, constataram uma maior energia de ligação do Cu aos solos do que Zn, resultando em altas energias de ligação e estabilidade pela formação de complexos de esfera interna. Em relação ao zinco, o teor de argila no solo foi determinante na sua adsorção. A menor disponibilização do Cu para as plantas em Latossolos também foi demonstrada por Nascimento (2001) e na série de preferência dos divalentes apresentada por Moreira (2004) como: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Sr}$.

Geralmente a preferência na quimiossorção dos cátions é definida pela eletronegatividade desses nutrientes, pois quanto mais eletronegativo o metal, mais forte será a ligação com os átomos de oxigênio do grupo funcional da superfície e também pela maior razão da carga/raio (OLIVEIRA et al., 2010).

FIGURA 11. Zinco, manganês, cobre e ferro extraídos em função dos níveis de energia ultrassônica aplicados no Latossolo Vermelho ácido (LVw1, LVw2 e LVw3), Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho Distroférrico (LVdf). Barras de erro indicam o erro padrão da média.

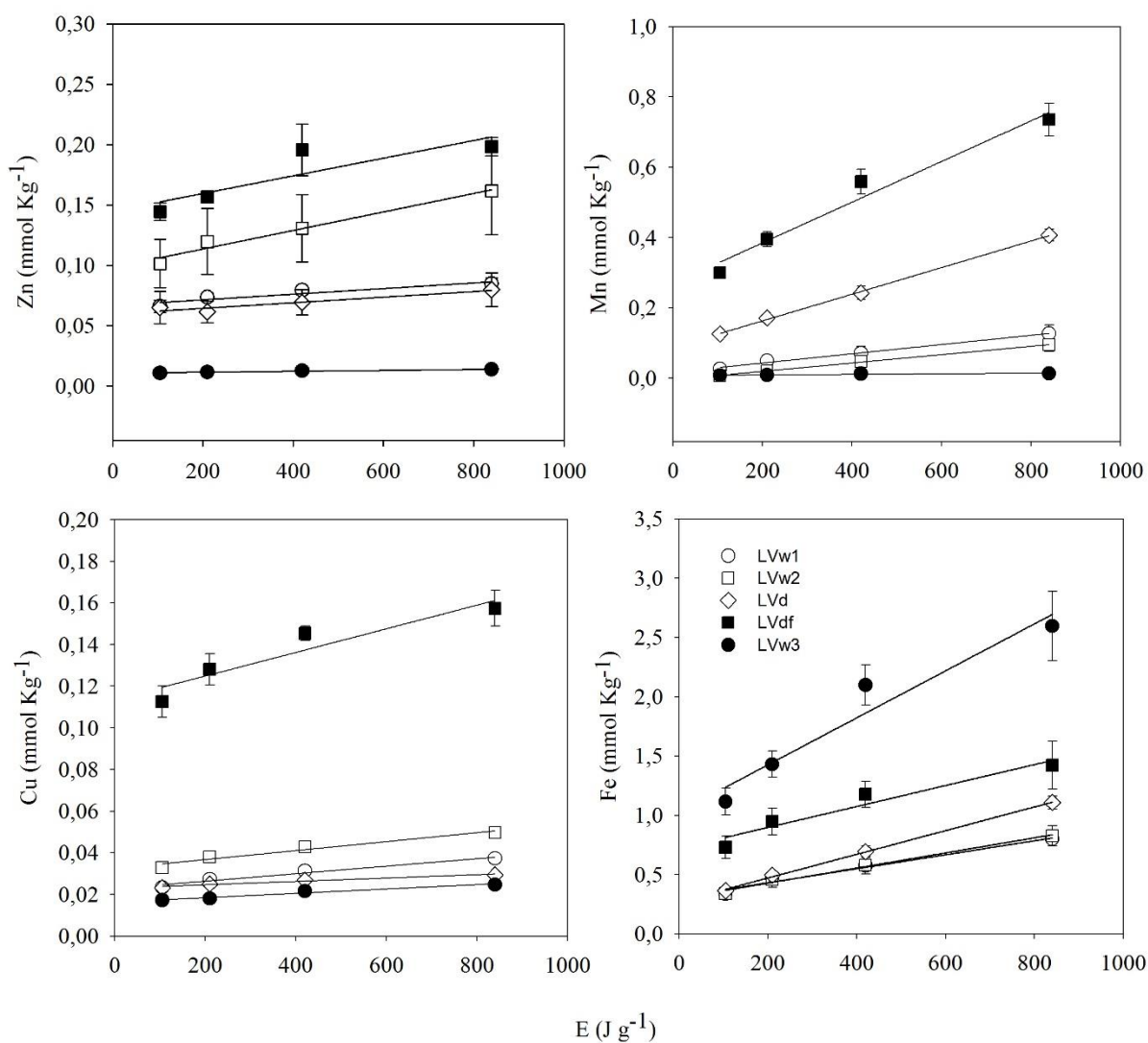


FIGURA 12. Comparação de zinco, manganês, cobre e ferro extraídos em função dos níveis de energia ultrassônica em cada solo. a) LVw1. b) LVw2. c) LVd. d) LVdf. e) LVw3. Barras de erro indicam o erro padrão da média.

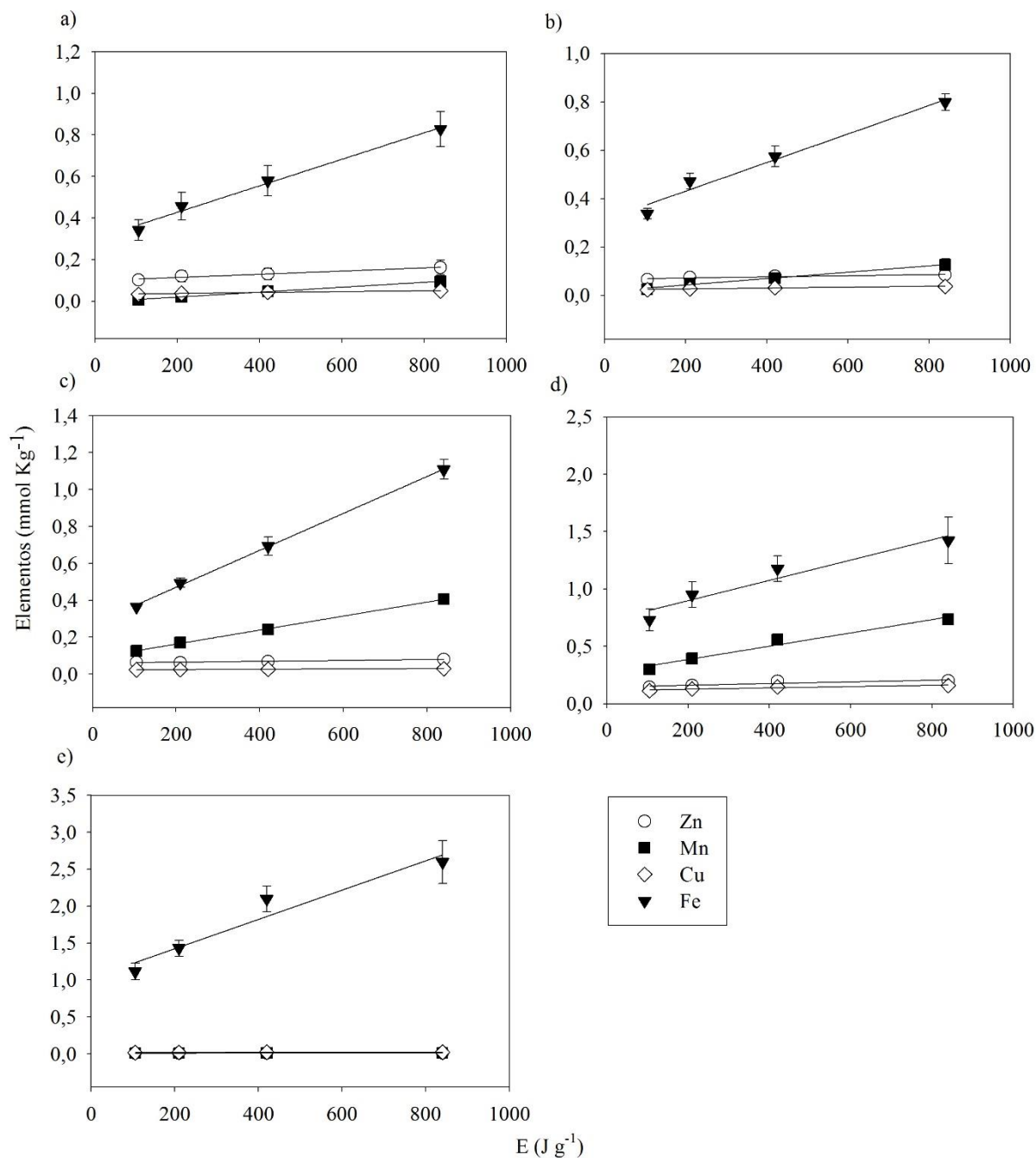


TABELA 3. Modelos polinomiais lineares ($y = y_0 + ax$) ajustados para quantidade extraída de zinco, manganês, cobre e ferro em função da energia ultrassônica aplicada.

Nutrientes	Solos	Equação	R ²	¹ Taxa de extração (mmol Kg ⁻¹) [100 J g ⁻¹] ⁻¹
Zn	LVw1	$y = 0,0668 + 0,000023x^*$	0,44	0,0023 ($\pm 0,0000$)
	LVw2	$y = 0,0983 + 0,000070x^{ns}$	0,16	ns
	LVd	$y = 0,0598 + 0,000020x^{ns}$	0,09	ns
	LVdf	$y = 0,1449 + 0,000070x^*$	0,42	0,007 ($\pm 0,0010$)
	LVw3	$y = 0,0107 + 0,000003x^{ns}$	0,14	ns
Mn	LVw1	$y = 0,0166 + 0,0001x^*$	0,59	0,01 ($\pm 0,0040$)
	LVw2	$y = 0,0046 + 0,0001x^*$	0,70	0,01 ($\pm 0,0050$)
	LVd	$y = 0,0873 + 0,0004x^*$	0,95	0,04 ($\pm 0,0040$)
	LVdf	$y = 0,2692 + 0,0006x^*$	0,87	0,06 ($\pm 0,0070$)
	LVw3	$y = 0,0075 + 0,000007x^*$	0,53	0,0007 ($\pm 0,0002$)
Cu	LVw1	$y = 0,0227 + 0,00002x^*$	0,90	0,002 ($\pm 0,0000$)
	LVw2	$y = 0,0324 + 0,00002x^*$	0,80	0,002 ($\pm 0,0010$)
	LVd	$y = 0,0230 + 0,000008x^*$	0,76	0,0008 ($\pm 0,0002$)
	LVdf	$y = 0,1136 + 0,0005x^*$	0,58	0,05 ($\pm 0,0004$)
	LVw3	$y = 0,0163 + 0,0001x^*$	0,62	0,01 ($\pm 0,0001$)
Fe	LVw1	$y = 0,3135 + 0,0006x$	0,87	0,06 ($\pm 0,0040$)
	LVw2	$y = 0,3008 + 0,0006x$	0,68	0,06 ($\pm 0,0210$)
	LVd	$y = 0,2717 + 0,0010x$	0,94	0,1 ($\pm 0,0140$)
	LVdf	$y = 0,7211 + 0,0009x$	0,50	0,09 ($\pm 0,0250$)
	LVw3	$y = 1,0295 + 0,0020x$	0,71	0,2 ($\pm 0,0500$)

ns: não significativo; * ($p < 0,05$). Valores apresentados no parêntese se referem ao desvio padrão da taxa de extração.

¹Taxa de extração: Quantidade de Zn, Mn, Cu e Fe extraído (mmol Kg⁻¹) em função do aumento de 100 J g⁻¹ da energia ultrassônica aplicada obtida pela inclinação da equação linear multiplicada por 100.

5. CONCLUSÕES

A intensidade da cavitação não exerceu influência marcante na extração de P, havendo efeito do nível total de energia aplicado e da solução extratora, onde a quantidade extraída de P decresceu da forma: Mehlich-1>Olsen>água. Nos solos cultivados, a extração de P aumentou linearmente com a energia ultrassônica e, a inclinação da reta ajustada, reflete o quão forte o P é retido no solo.

Para Zn e Fe, a intensidade da cavitação não influenciou marcadamente a extração, apenas a energia total aplicada. Já para Mn e Cu, houve efeito da potência e energia aplicada. A taxa de extração decresceu da seguinte forma: LVw1 - Fe>Mn=Zn=Cu; para LVw2 - Fe>Mn>Cu>Zn^{ns}; para LVd - Fe> Mn>Zn=Cu; para LVdf - Fe>Mn=Cu>Zn; e para LVw3 - Fe>Cu>Mn>Zn.

Solos com teores de P, Cu, Zn, Mn e Fe semelhantes podem apresentar uma taxa de extração diferenciada. Da mesma forma, solos com teores diferentes podem apresentar a mesma taxa de extração.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A. de; LOPES, A. S.; SANTOS, G. C. G. dos. Micronutrientes. In: NOVAIS, R. F. et al. **Fertilidade do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 646-662.
- ADAMS, M. M. **Estudo de diferentes métodos de extração por ultra-som de pesticidas em latossolo utilizando técnicas cromatográficas**. 2002. 69f. Dissertação (Mestrado em química) - Instituto de Química, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2002.
- ALLEONI, L. R. F. **Adsorção de boro em Podzólico e Latossolos paulistas**. 1996. 127f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 1996.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; LÃ, O. R.; BARRA, C. M. Química dos metais pesados no solo. In: REYNALDO, L.; ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. (Ed.) **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. v. 2, 2009. p. 249-300.
- ANDRADE, A. T.; FERNANDES, L. A.; FAQUIN, N. V. Relação da aplicação de resíduos orgânicos, calcário e gesso com a adsorção de fósforo em solos de várzea. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 28., 2001, Paraná. **Anais...**Paraná: SBCS, 2001: 1 CD ROOM.
- ANGHINONI, I. Fatores que interferem na eficiência da adubação fosfatada. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. (Ed.). **Fósforo na agricultura brasileira**. Piracicaba: Potafós/Anda, 2004. p. 537-558.
- AQUINO, B. F. **Conceitos fundamentais em fertilidade do solo**. Fortaleza: UFC, 2004. 182p. Apostilas Didáticas.
- BAHIA FILHO, A. F. C. **Índices de disponibilidade de fósforo em latossolo de planalto central com diferentes características texturais e mineralógicas**. 1982. 179f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1982.
- BAHIA FILHO, A. F. C. et al. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do Planalto Central. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 7, p. 221-226, 1983. Disponível em :< <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/43248/1/Relacao-absorcao.pdf>>. Acesso em: 10 Nov. 2015.
- BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A. Ultra-som (I): Influência do ultra-som na química. **Química Nova**, São Paulo, v. 15, n. 4, p. 302-315, 1992. Disponível em : < [http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol15No4_302_v15_n4_\(6\).pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol15No4_302_v15_n4_(6).pdf)>. Acesso em: 18 Dez. 2015.
- BARROW, N. J. Mechanisms of reaction of zinc with soil and soil componentes. In: ROBSON, A. D. (Ed.). **Zinc in soil and plants**. Developments in plant and soil sciences, v. 55, p. 15-31, 1993.

BATAGLIA, O. C.; RAIJ, B. V. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 13, n. 2, p. 205-212, 1989.

BAVEYE, P. C. Looming scarcity of phosphate rock and Intensification of soil phosphorus research. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 39, n. 3, p. 637-642, 2015. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-06832015000300637&script=sci_arttext>. Acesso em: 05 Out. 2015.

BEZERRA, P. S. S.; TAKIYAMA, L. R.; BEZERRA, C. W. B. Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 39, n. 3, p. 639 - 648, 2009.

BLAKE, G. R.; HARTGE, K. H. Bulk density. In: KLUTE, A. (Ed.) **Methods of soil analysis: physical and mineralogical methods**. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p. 363-375.

BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 21, n. 1, p. 73 - 85, 1974.

BRAY, R. H.; KURTZ, L. T. Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. **Soil Science**, [S.l.], v. 59, n. 1, p. 39 - 45, Jan. 1945. Disponível em: < <http://journals.lww.com/soilsci/toc/1945/01000>>. Acesso em: 12 Out. 2015.

BRITO NETO, J. F. **Adsorção e disponibilidade de fósforo para o crescimento inicial de mamoneira em solos com diferentes classes texturais**. 2011. 71f., Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu-SP, 2011.

BROGGI, F. et al. Fator capacidade de fósforo em solos de Pernambuco mineralogicamente diferentes e influência do pH na capacidade máxima de adsorção. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 1, p. 77-83, 2011. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-70542011000100009>. Acesso em: 18 Jan 2016.

BOITT, G. **Mineralogia e distribuição das formas de fósforo em Latossolos com diferentes graus de intemperismo**. 2014. 71f., Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Centro de Ciências Agroveterinárias - Universidade Federal de Santa Catarina, Lages, 2014.

CAMARGO de, O. A. **Reações e interações de micronutrientes no solo**. 2006. Artigo em Hypertexto. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2006_3/micronutrientes/Index.htm>. Acesso em: 18 nov. 2015.

CALLE, I.; CABALEIRO, N.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Analytical evaluation of a cup-horn sonoreactor used for ultrasound-assisted extraction of trace metals from troublesome matrices. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, Inglaterra, v. 64, n. 9, p. 874-883, 2009.

CASARTELLI, E. A.; MIEKELEY, N. Determination of thorium and light rare-earth elements in soil water and its humic fraction by ICP-MS and on-line coupled size exclusion chromatography. **Anal. Bioanal. Chemistry**, Heidelberg, Alemanha, v. 377, n. 1, p.58-64, 2003.

CHAVES, L. H.; CHAVES, I. B.; MENDES, J. S. Adsorção de fósforo em materiais de latossolo e argissolo. **Caatinga**, Mossóro, v. 20, n. 3, p. 104-111, Jul./Set. 2007.

CHRISTENSEN, B. T. Carbon and nitrogen in particle size fractions isolated from Danish arable soils by ultrasonic dispersion and gravity-sedimentation. **Acta Agriculture Scand**, Copenhagen, v. 35, n. 2, p. 175-187, 1985.

CORRÊA, R. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; ROCHA, A. T. Adsorção de fósforo em dez solos do Estado de Pernambuco e suas relações com parâmetros físicos e químicos. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 33, p. 153-159, 2011. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00015128509435773?journalCode=saga19>>. Acesso em: 09 Dez. 2015.

DAVIDSON, C. M.; DELEOYE, G. Effect of ultrasonic agitation on the release of copper, iron, manganese and zinc from soil and sediment using the BCR three-stage sequential extraction. **J. Environ. Monit.**, Cambridge, Inglaterra, v. 3, n. 4, p. 398 - 403, 2001.

DONAGEMMA, G. K. et al. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: CNPS, 2011. 225p.

EDWARDS, A. P.; BREMNER, J. M. Microagregates in soils. **Journal of Soil Science**, London, v. 18, n.1, p. 64-73, 1967.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2013. 353p.

ERIKSEN, J.; LEFROY, R. D. B.; BLAIR, G. J. Physical protection of soil organic S studied by extraction, fractionation of soil organic matter. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, NY, v. 27, n. 8, p. 1011 - 1016, 1995.

FARIAS, D. R.; OLIVEIRA, F. H. T.; SANTOS, D., ARRUDA, J. A.; HOFFMANN, R. B.; NOVAIS, R. F. Fósforo em solos representativos do estado da paraíba. I - Isotermas de adsorção e medidas do fator capacidade de fósforo. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 33, n. 3, p. 623-632, 2009.

FAVARINI, J. L.; MARINI, J. P. **Importância dos micronutrientes para a produção de grãos**, 2000. Disponível em: <<http://www.snagricultura.org.br/artigos/artitec-micronutrientes.html>>. Acesso em: 04 Fev. 2016.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a Guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. **Ciênc. agrotec.** [online], Lavras, MG, v. 38, n. 2, p. 109-112, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542014000200001>>. Acesso em: 10 Fev. 2016.

FLOSS, E. L. **Fisiologia das plantas cultivadas**. 5. ed. Passo Fundo, RS: UPF, 2011. 734 p.

FOX, R. L.; KAMPRATH, E. J. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils. **Proceedings of the American Society of Agronomy**, Washington, USA, v. 34, n. 5, p. 902-907, 1970.

FREITAS, R. C. A. **Argila dispersa em água determinada por agitação rápida lenta e ultrassom**. 2011, 50f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2011.

FREITAS, I. F. **Fósforo extraído com resinas trocadoras de íons e Mehlich-1 de Latossolos submetidos a fontes e doses de fósforo e tempos de contato**. 2012. 32f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2012.

GENRICH, D. A; BREMMER, J. M. Effect of probe condition on ultrasonic dispersion of soils by probe-type ultrasonic vibrators. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 36, n. 6, p. 975-976, Nov./Dec. 1972a.

GUILHERME, L. R. G. et al. Adsorção de fósforo em solos de várzea do estado de Minas Gerais. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v. 24, n. 1, p. 27- 34, 2000.

GUO, F.; YOST, R. S.; HUE, N. V.; EVENSEN, C. I.; SILVA, J. A. Changes in phosphorus fractions in soils under intensive plant growth. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, Wis., v. 64, p. 1681-1689, 2000.

HAUSER, G. F. **The calibration of soil tests for fertilizer recommendations**. Roma: FAO, 1973. 71p.

HERNÁNDEZ, J.; MEURER, E. J. Adsorção de fósforo e sua relação com formas de ferro em dez solos do Uruguai. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 22, n. 2, p. 223-230, 1998.

HINSINGER, P. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. **Plant and Soil**, Crawley, v. 237, n. 2, p. 173-195, 2001.

HSU, P. H. Fixation of phosphate by aluminum and iron in acidic soils. **Soil Sci.**, [S.l.], v. 99, n. 6, p. 398-402, 1965. Disponível em : < http://journals.lww.com/soilsci/Citation/1965/06000/fixation_of_phosphate_by_aluminum_and_iron_in.8.aspx>. Acesso em: 17 Out. 2015.

KAMPRATH, E. J.; WATSON, M. E. Convencional soil and tissue for assessing the phosphorus status of soils. In: STELLY, M. (Ed.) **The role of phosphorus in agriculture**. Madison: American Society of Agronomy, 1980. p. 433-469.

KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; SIDDIQUI, A.; KAZI, G. H.; ARAIN, M. B.; AFRIDI, H. I. An ultrasonic assisted extraction method to release heavy metals from untreated sewage sludge samples. **Chemosphere**, Oxford, Inglaterra, v. 63, n. 3, p. 411-420, 2005.

KER, J. C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil**. 1995, 181f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 1995.

KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. **Micronutrientes na fisiologia das plantas: funções, absorção e mobilidade**. Jun. 2007. 3p. (Encarte Técnico – Informações Agronômicas Nº 118). Disponível em: < [http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/8A79657EA91F52F483257AA10060FACB/\\$FILE/Encarte-118.pdf](http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/8A79657EA91F52F483257AA10060FACB/$FILE/Encarte-118.pdf)>. Acesso em: 25 Jul. 2015.

KRAUSKOPF, K. B. Geochemistry of micronutrients. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P. M.; LINDSAY, W. L. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison; Soil Science of America, 1972. p. 7-40

LINDSAY, W. L. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soil. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P. M.; LINDSAY, W. L. (Ed.) **Micronutrients in agriculture**. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p. 41-57.

LINS, I. D. G.; COX, F. R.; SOUSA, D. M. G. Teste de um modelo matemático para otimizar a adubação fosfatada na cultura da soja em solos sob cerrado com diferentes teores e tipos de argila. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 13, n. 1, p. 65-73, 1989.

LOPES, A. S.; VASCONCELLOS, C. A.; NOVAIS, R. F. Adubação fosfatada em algumas culturas nos Estados de Minas Gerais, Espírito Santo e Rio Janeiro. In: OLIVEIRA, A. J. de; LOURENÇO, S.; GOEDERT, W. J. **Adubação fosfatada no Brasil**. Brasília: EMBRAPA-DID, 1982. p. 137-200 (Documentos, 21).

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G.; RAMOS, S. J. The saga of agricultural development of the Brazilian Cerrado. **International Potash Institute**, Horgen, Suíça, v. 32, p. 29-56, 2012. Disponível em: < <http://www.ipipotash.org/pt/eifc/2012/32/5/English>>. Acesso em: 19 Set. 2015.

LOPES, A. S.; VASCONCELLOS, C. A.; NOVAIS, R. F. Adubação fosfatada em algumas culturas nos Estados de Minas Gerais, Espírito Santo e Rio de Janeiro. In: LOPES, A. S.; ABREU, C. A. (Ed.) **Micronutrientes na Agricultura Brasileira: evolução histórica e perspectivas futuras**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1. p. 265-298.

LOPES, A. S. (Trad.). **Manual internacional de fertilidade do solo**. São Paulo: Associação Brasileira para pesquisa da Potassa e Fósforo, 1998. 177p.

MAGHANGA, J. K. et al. Comparison of soil phosphorous extraction by Olsen and double acid methods in acid soils of Western Kenya. **East African Journal of Pure and Applied Science**, Eldoret, Quênia, v. 2, n. 1, p. 1-5, 2012.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 631p.

MARTINS, C. A. S.; NOGUEIRA, N. O.; RIBEIRO, P. H.; RIGO, M. M.; CANDIDO, A. O. A dinâmica de metais-traço no solo. **R. Bras. Agrociência**, Pelotas, v. 17, n. 3-4, p. 383-391, Jul./Set 2011.

McBRIDE, M. D. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.

MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K and NH₄⁺**. Realeigh: North Carolina Soil Test Division, 1953. Mimeographed.

MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractant. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 15, n. 12, p. 1409-1416, 1984.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 4. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2010.. 266p.

MIELNICZUK, J. et al. Estudos de calibração de análises para fósforo e potássio do solo com acultura do trigo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 12., Curitiba, 1969. **Anais...** Rio de Janeiro: Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, p. 53-63, 1971.

MIRANDA, L. N. ; VOLKWEISS, S. J. Relações entre a resposta da soja à adubação fosfatada e alguns parâmetros do solo. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 5, n. 1, p. 58-63, 1981.

MOREIRA, C.S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004, 108f. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Piracicaba, 2004.

MOTTA, P. E. F. et al. Adsorção e formas de fósforo em latossolos: Influência da mineralogia e histórico de uso. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 26, n. 2, p. 349-359, 2002.

MOTTA, A. C. V. et al. **Micronutrientes na rocha, no solo e na planta**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2007. 246p.

NASCIMENTO, C. W. A. et al. Fracionamento, dessorção e extração química de zinco em latossolos. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 26, n. 3, p. 599-606, 2002.

NASCIMENTO, C. W. A. **Dessorção, extração e fracionamento de zinco, cobre e manganês em solos**. 2001, 60f. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 28, n. 6, p. 965-971, 2004.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed) **Fertilidade do solo**. Viçosa: SBCS, 2007. 1017p.

NOVAIS, R. F. et al. **Fertilidade do solo**. Viçosa: SBCS, 2007. 1017p.

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.; KAMPRATH, E. J. Parâmetros das isotermas de adsorção de fósforo como critério de recomendação de adubação fosfatada. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 3, n. 1, p. 37-41, 1979.

OLIVEIRA, L. F. C.; CASTRO, M. L. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 14, n. 7, p. 776-782, 2010.

OLIVEIRA, C. M. B. et al. Capacidade máxima de adsorção de fósforo e constante de energia de ligação em Latossolo Bruno em razão de diferentes ajustes do modelo de Langmuir. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 38, n. 6, p. 1805-1815, Nov./Dez. 2014.

OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. **Proceedings of the American Society of Agronomy**, Washington, USA, v. 21, n. 2, p. 144-149, 1957.

OLSEN, S. R. et al. **Estimation of a available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate**. Washington: USA, 1954 (Circular, 939).

OORTS, K. et al. Redistribution of particulate organic matter during ultrasonic dispersion of highly weathered soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, Inglaterra, v. 56, n. 1, p. 77-91, 2005.

PARFITT, R.L. Anion adsorption by soil and soil materials. **Adv. Agron.**, San Diego, Calif., v. 30, p. 1-50, 1978.

PIERZYNSKI, G. M.; McDOWELL, R. W.; SIMS, J. T. Chemistry, cycling, and potential movement of inorganic phosphorus in soils. In: SIMS, J. T. et al. **Phosphorus: agriculture and the environment**. Madison: American Society of Agronomy, 2005. p. 53-86.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. Soil phosphorus and environmental quality. In: PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. (Ed.) **Soil and environmental quality**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. p. 155-208.

PILLI, S. et al. Ultrasonic pretreatment of sludge: a review. **Ultrasonics sonochemistry**, Oxford, Inglaterra, v. 18, n. 1, p. 1-18, Jan. 2011.

PINTO, F. A. Sorção e dessorção de fósforo em solos de cerrado. 2012, 36f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal), Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2012.

QUIRK, J. P.; POSNER, A. M. Trace element adsorption by soil minerals. In: NICHOLAS, D. J.; EGON, A. R. (Ed.) **Trace elements in soil-plant-animal systems**. New York, Academic Press. 1975. p. 95-107.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011. 420p.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Potafos, 1991. 343p.

RAIJ, B. V.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas, Instituto Agronômico & Fundação, 1996. 285p. (Boletim Técnico, 100)

RAIJ, B. V.; FEITOSA, C.T.; SILVA, N.M. da. Comparação de quatro extratores de fósforo de solos. **Bragantia**, Campinas, v. 43, n. 1, p. 17-29, 1984.

RAINE, S. R.; SO, H. B. An energy based parameter for the assessment of aggregate bond energy. **Journal of Soil Science**, Oxford, Inglaterra, v. 44, n. 2, p. 249-259, Jun. 1993.

RAINE, S. R.; SO, H. B. Ultrasonic dispersion of soil in water: the effect of suspension properties on energy dissipation and soil dispersion. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, Austrália, v. 32, n. 6, p. 1157-1174, 1994.

REDDY, K. R.; WETZEL, R. G.; KADLEC, R. H. Biogeochemistry of phosphorus in wetlands. In: SIMS, J. T. et al. **Phosphorus: agriculture and the environment**. Madison: American Society of Agronomy, 2005. p. 263-316.

RESENDE, M.; CURI, N.; RESENDE, S. B.; CORRÊIA, G. F. **Pedologia: base para a distinção de ambientes**. 4. ed. Viçosa: NEPUT, 2002. 338p.

REZENDE, H. C. **Desenvolvimento de métodos analíticos para especiação de elementos de As (III) e As total e determinação de Cd, Cr e Pb em fertilizantes fosfatados utilizando espectrometria de absorção atômica e extração assistida por ultrassom**. 2014, 117f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2014.

RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I.; KAMINSKI, J. Depleção do fósforo inorgânico de diferentes frações provocada pela extração sucessiva com resina em diferentes solos e manejos. **R Bras Ci Solo**, Viçosa, v. 24, n. 2, p.345-354, 2000.

RHEINHEIMER, D. S.; KAMINSKI, J.; ANGHINONI, I.; GATIBONI, L. C.; CONTE, E. Dessorção de fósforo avaliada por extrações sucessivas em amostras de solo provenientes dos sistemas plantio direto e convencional. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.33, n. 6, p.1053-1059, Nov./Dez. 2003.

RIBEIRO, T. B.; JUNQUEIRA, B. R.; RODRIGUES, G. I. Extração de fósforo disponível em Latossolo assistida por irradiação ultrassônica. **Rev. Cienc. Agrar.**, Recife, v. 57, n. 4, p. 382-387, Out./Dez. 2014.

ROLIM NETO, F. C. et al. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba (MG). **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 28, n. 6, p. 953-964, Nov./ Dez. 2004.

RONDANO, K.; PASQUALI, C. E. L. Ultrasound method for extraction of phosphorus in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v.39, n. 15-16, p. 2421-2430, 2008.

ROSCOE, R.; BUURMAN, P.; VELTHORST, E. J. Disruption of soil aggregates by varied amounts of ultrasonic energy in fractionation of organic matter of a clay Latosol: carbon, nitrogen and $\delta^{13}\text{C}$ distribution in particle-size fractions. **European Journal of Soil Science**, Oxford, Inglaterra, v. 51, n. 3, p. 445-454, 2000.

SÁ, M. A. C.; LIMA, J. M.; LAGE, G. Procedimento-padrão para medida da potência liberada pelo aparelho de ultrassom. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 24, n. 1, p. 300-306, Jan./Mar. 2000.

SÁ, M. A. C.; LAGE, G.; LIMA, J. M. **Calibração da potência emitida pelo sonificador para uso em análises de solo**. Lavras: UFLA, 2001. 17p. (Boletim agropecuário, 41).

SÁ, M. A. C.; LIMA, J. M.; MELLO, C. R. Nível de energia ultrassônica para estudo da estabilidade de agregados de um Latossolo sob diferentes usos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 11, p. 1649-1655, Nov. 2002.

SÁ, J. C. M. Adubação fosfatada no sistema plantio direto. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. (Ed). **Fósforo na agricultura brasileira**. Piracicaba: Potafós/Anda, 2004. p. 201-222.

SAMBATTI, J. A. et al. Relações entre a substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 26, n.1, p.117-124, 2002.

SAMPLE, E. C.; SOPER, R. J.; RACZ, G. J. Reactions of phosphate fertilizers in soils. In: KHASAWNEH, F. E.; SAMPLE, E. C.; KAMPRATH, E. J. (Ed.) **The role of phosphorus in agriculture**. Madison: American Society of Agronomy, 1980. p. 263-310.

SANTOS, D. R.; GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 2, p. 576-586, Mar./Abr. 2008.

SANTOS, L. S. et al. Quantidade de fósforo extraído pelas soluções de mehlich-1 e mehlich-3 em razão de diferentes velocidades de agitação, tempos de contato e temperaturas. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 39, n. 1, p. 109-119, 2015.

SANYAL, S. K.; De DATTA, S. K. Chemistry of phosphorus transformations in soil. **Soil Science**, Baltimore, v. 16, p. 1-120, 1991.

SATO, S.; COMERFORD, N. B. Influence of soil pH on inorganic phosphorus sorption and desorption in humid Brazilian ultisol. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 29, n. 5, p. 685-694, 2005.

SARAMAGO, J. A **Jangada de Pedra**. São Paulo: Companhia das Letras, 2006.

SARTO, M. V. M.; STEINER, F.; LANA, M. C. Assessment of micronutrient extractants from soils of Paraná, Brazil. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 35, n. 6, p. 2093-2103, Nov./Dec. 2011.

SCHAEFER, C. E. G. R.; GILKES, R. J.; FERNANDES, R. B. A. Study on microaggregates of Brazilian Latosols, in relation to P adsorption and clay fraction attributes. **Geoderma**, Amsterdam, v. 20, p. 1-33, 2003.

SCHALSCHA, E. G. et al. Chemical fractionation of heavy metals in wastewater affected soils. **Journal Water Pollution Control Federation**, Alexandria, v. 54, n. 2, p.175-180, 1982.

SIGMA PLOT. **Scientific Graphing Software**: versão 10.0. San Rafael: Hearne Scientific Software, 2006.

SILVA, F. C.; RAIJ, B. V. Disponibilidade de fósforo em solos avaliado por diferentes extratores. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v. 34, n. 2, p.267-288, 1999.

SILVEIRA, M. M. L. Fracionamento sequencial de fósforo em solo semi-árido nordestino. 2000, 61f. Tese (Mestrado), Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2000.

SIX, J.; GUGGENBERGER, G.; PAUSTIAN, K.; HAUMAIER, L.; ELLIOTT, E.T.; ZECH, W. Sources and composition of soil organic matter fractions between and within soil aggregates. **European Journal of Soil Science**, Oxford, Inglaterra, v. 52, n. 4, p. 607-618, 2001.

SOUZA, R.F.; FAQUIN, V.; TORRES, P.R.F.; BALIZA, D.P. Calagem e adubação orgânica: influência na adsorção de fósforo em solos. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 30, n. 6, p. 975-983, 2006.

SOUZA, E. C. A.; FERREIRA, M. E. Zinco. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. (Ed.). **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: Potafos/CNPq, 1991. p. 219-242.

SOUZA, D. M. G.; LOBATO, E.; REIN, T. A. Adubação com fósforo. In: SOUZA, D. M. G.; LOBATO, E. (Ed.). **Cerrado: correção do solo e adubação**. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa-CPAC, 2004. p. 147-168.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. Academic: California, 2003.

STAUFFER, M. D.; SULEWSKI, G. Fósforo – essencial para a vida. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. (Ed.). **Fósforo na agricultura brasileira**. Piracicaba: Potafós/Anda, 2004. p. 1-11.

TACK, F. M. G.; RANST, E.; LIEVENS, C. et al. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. **Geoderma**, v. 137, n. 1-2, p.83-89, Dec. 2006.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; SANTARÉM, E. R. **Fisiologia vegetal**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 719p.

TAN, K.H. **Environmental soil Science**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2000. 452p.

TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**, 2. ed. M. Dkker: New York, 1993.

TANAKA, R.T.et al. Seleção de extratores de fósforo do solo em função das respostas das plantas de milho (*Zea mays* L.) e da adubação com fosfato de Patos-de-Minas em condições de casa de vegetação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.5, n. 1, p. 38-42, 1981.

VASCONCELLOS, C. A.; BRAGA, J. M.; NOVAIS, R. F.; PINTO, O. C. B. Fósforo em dois Latossolos do Estado de Mato Grosso: Sorção de fosfato. **Experientiae**, Viçosa, MG, v. 18, p. 267-285, 1974.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, Campinas, v. 62, n. 1, p. 111-118, 2003.

VAN DER ZEE, S. E. A. T. M.; FOKKINK, L. G. J.; van RIEMSDIJK, W. H. A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v.51, n. 3, p. 599-604, 1987.

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

VITORINO, A. C. T.; FERREIRA, M. M.; CURI, N.; LIMA, J. M.; SILVA, M. L. N.; MOTTA, P. E. F. Mineralogia, química e estabilidade de agregados do tamanho silte de solos da região sudeste do Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 1, p.133-141, Jan. 2003.

YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. (Ed.). **Fósforo na agricultura brasileira**. Piracicaba: Potafós/Anda, 2004. 726p.

WEBER, O. L. S.; et al. Cargas elétricas estruturais e variáveis de solos tropicais altamente intemperizados. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 29, n. 6, p. 867-873, Nov./Dez. 2005.

WÜNSCHER, R. A Comparison of Different Phosphorus Extraction Methods with the Phosphorus Uptake of Wheat. 2013. 73p., (Master) thesis - Department für Wald- und Bodenwissenschaften, Universität für Bodenkultur Wien, Wien, 2013.

ZHANG, T. Q.; MACKENZIE, A. F.; LIANG, B. C.; DRURY, C. F. Soil test phosphorus and phosphorus fractions with long-term phosphorus addition and depletion. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 68, n. 2, p. 519-528, 2004.