

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Fosfatos aluminosos do grupo da crandallita como fonte alternativa de
fósforo para a cultura do arroz**

Eros Artur Bohac Francisco

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

**Piracicaba
2006**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Eros Artur Bohac Francisco
Engenheiro Agrônomo

Fosfatos aluminosos do grupo da crandallita como fonte alternativa de fósforo para a cultura do arroz

Orientador:
Prof. Dr. **LUÍS IGNÁCIO PROCHNOW**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2006

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Francisco, Eros Artur Bohac

Fosfatos aluminosos do grupo da crandallita como fonte alternativa de fósforo para a cultura do arroz / Eros Artur Bohac Francisco. -- Piracicaba, 2006.
145 p. : il.

Tese (Doutorado) -- Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2006.
Bibliografia.

1. Arroz de sequeiro 2. Arroz inundado 3. Fertilizantes fosfatados 4. Fosfato de alumínio 5. Tratamento térmico I. Título

CDD 633.18

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

Aos meus pais Eros e Wilma;

À minha irmã Íris, meu cunhado Luís Antônio e minha sobrinha Carolina,

Pelo amor, carinho e incentivo às minhas conquistas.

OFEREÇO

Ao meu irmão André Luís

Pela amizade, companheirismo e cumplicidade na caminhada.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Luís Ignácio Prochnow, Professor Associado da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, LSO, da Universidade de São Paulo, pela valiosa orientação, apoio e incentivo constantes, amizade e demonstração de caráter profissional;

À Dr^a Maria Cristina Motta de Toledo, Professora Associada do Instituto de Geociências, GSA, da Universidade de São Paulo, pela sugestão deste trabalho, auxílio imprescindível, amizade e confiança;

Ao Dr. Sen Hsuing Chien (Norman), Principal Scientist of IFDC (An International Center for Soil Fertility and Agricultural Development), pela orientação, amizade e ensinamentos científicos;

Ao Dr. Marcondes Lima da Costa, Professor do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará, pelas informações e gentileza no fornecimento de uma amostra do depósito fosfático de Sapucaia-MA;

Ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, da Universidade de São Paulo, sua comissão de coordenação e seus professores, pelas oportunidades e ensinamentos recebidos;

Ao IFDC (An International Center for Soil Fertility and Agricultural Development), Muscle Shoals, Alabama, na pessoa de seu presidente Dr. Amit H. Roy e todos os seus funcionários, pela oportunidade, amizade e auxílio nas atividades científicas;

À Alabama Agricultural and Mechanical University, Huntsville, Alabama, nas pessoas do Dr. Robert Taylor, Professor do “Department of Plant and Soil Science”, e Dr. B. Onuma Okezie, “Director of the Office of International Programs”, pela oportunidade e amizade;

Às empresas Socal S.A. Mineração, de Juquiá-SP, e Fertilizantes Fosfatados S.A. - Fosfértil, de Catalão-GO e Tapira-MG, pela gentileza em autorizar a coleta das amostras para estudo;

Aos meus colegas e amigos do curso de pós-graduação que, direta e indiretamente, ajudaram com ensinamentos, incentivo e amizade no decorrer desta jornada: Adilson Junior, Aline Genu, Camila Jordão, Cláudio Roberto, Daniela Benedito, Francirose Shigaki, Fernando Cesár, Gean Carlos, Gustavo Biasioli, Gilmar Ribeiro, Graziela Braga, Jack Fernando, José Geraldo, Karina Batista, Márcio Soares, Michel Cambri, Tiago Osório e Valdomiro Severino;

Aos meus companheiros de república Daniel Pedroso, Fernando Garbuio, Gabriel Barth e Michel Cambri pelo convívio e amizade;

Aos funcionários do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, da Universidade de São Paulo, que me auxiliaram nas atividades de pesquisa: Dorival Grisotto, Ednéia Mondoni, Jair da Silva, João Álvaro, Leandro Goia, Lúcia Helena, Luis Fernando, Luiz Silva e Nancy Amaral;

Aos meus familiares, tios, tias, primos e primas, vivos ou falecidos, que sempre estiveram ao meu lado nos momentos de descanso e descontração;

Aos colegas de cotidiano Marta C. R. dos Santos, “Martinha”, pelo café que preparava diariamente, Jakeline C. da Silva, pela amizade e pronto atendimento, e Moisés R. Arroio pela amizade e “bate papo” descontraído;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de estudos para o curso de doutorado;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa para estágio de doutoramento no exterior.

À Deus pelo dom da vida.

“A Bíblia revela o lado divino do trabalho mostrando que Deus cria e conserva, mas ao seu lado está o trabalho do homem, completando; ‘Dominai as aves do céu, os peixes do mar, os animais da terra’ (Gn 1,28). Daí a suprema dignidade do trabalho humano.”

João Mohana

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	10
1 INTRODUÇÃO	11
Referências	16
2 TRATAMENTO TÉRMICO DE FOSFATOS ALUMINOSOS DO GRUPO DA CRANDALLITA E SEU EFEITO NA SOLUBILIDADE	20
Resumo	20
Abstract	20
2.1 Introdução	21
2.2 Desenvolvimento	22
2.2.1 Material e métodos	22
2.2.2 Resultados e discussão	23
2.3 Considerações finais	33
Referências	33
3 AVALIAÇÃO AGRONÔMICA DA CRANDALLITA CALCINADA DE TRÊS DEPÓSITOS FOSFÁTICOS BRASILEIROS	36
Resumo	36
Abstract	36
3.1 Introdução	37
3.2 Desenvolvimento	38
3.2.1 Material e métodos	38
3.2.2 Resultados e discussão	41
3.3 Considerações finais	54
Referências	55
4 TRATAMENTO TÉRMICO E LIBERAÇÃO DE FÓSFORO POR HIDRÓLISE DE FOSFATOS ALUMINOSOS DO GRUPO DA CRANDALLITA	58
Resumo	58
Abstract	58
4.1 Introdução	59
4.2 Desenvolvimento	60
4.2.1 Material e métodos	60
4.2.2 Resultados e discussão	62
4.3 Considerações finais	69
Referências	69

5 DISSOLUÇÃO DE FOSFATOS ALUMINOSOS DO GRUPO DA CRANDALLITA EM FUNÇÃO DO pH E DO REGIME HÍDRICO DO SOLO	71
Resumo	71
Abstract	71
5.1 Introdução	72
5.2 Desenvolvimento	73
5.2.1 Material e métodos	73
5.2.2 Resultados e discussão	76
5.3 Considerações finais	86
Referências	87
6 AVALIAÇÃO AGRONÔMICA DE FOSFATOS ALUMINOSOS DE JUQUIÁ E SAPUCAIA EM FUNÇÃO DO pH E DO REGIME HÍDRICO DO SOLO	89
Resumo	89
Abstract	89
6.1 Introdução	90
6.2 Desenvolvimento	91
6.2.1 Material e métodos	91
6.2.2 Resultados e discussão	95
6.3 Considerações finais	116
Referências	116
APÊNDICES	120

RESUMO

Fosfatos aluminosos do grupo da crandallita como fonte alternativa de fósforo para a cultura do arroz

O fósforo (P) tem sido um dos fatores mais limitantes da produção agrícola em solos de exploração recente, bem como nos solos há tempo utilizados e cuja fertilidade não é mantida. Tradicionalmente, o uso de fontes de P de elevada solubilidade tem auxiliado no aumento da fertilidade desses solos proporcionando acréscimos na produtividade das culturas. No entanto, o processo de fabricação desses fertilizantes requer o uso de rochas fosfáticas com baixa quantidade de impurezas metálicas como ferro e alumínio. Essa exigência tem levado as indústrias a descartarem quantidades elevadas de resíduo fosfático, no qual se encontram os minerais do grupo da crandallita. A busca de fontes alternativas de P para a produção agrícola encontra-se dentro do contexto de aproveitamento racional de recursos minerais existentes bem como de avançar no conhecimento de condições agronômicas que maximizem sua utilização pelas plantas. Para tanto, coletaram-se amostras do rejeito da mineração de depósitos fosfáticos de importância nacional (Catalão-GO, Juquiá-SP e Tapira-MG) contendo fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, objetivando-se avaliar a capacidade desses minerais, após tratamento térmico, em disponibilizar P para plantas em solos sob condição de inundação e de pH próximo à neutralidade e determinar sua eficiência agronômica relativa em comparação à uma fonte padrão de P, relacionando-a com as suas características químicas e mineralógicas. O material coletado foi submetido ao tratamento térmico sob diferentes temperaturas para avaliar o efeito sobre a solubilidade e transformação morfológica. O material tratado foi: (i) misturado a amostras de terra com diferentes valores de pH para avaliar o comportamento de dissolução, (ii) submetido a teste de hidrólise em solução aquosa com valores de pH distintos e (iii) avaliado como fonte de P para as culturas do arroz-de-sequeiro e arroz inundado. De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que: (i) o tratamento térmico dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita com temperaturas ao redor de 500 °C aumenta sua solubilidade em solução de citrato neutro de amônio e promove modificações na estrutura cristalina dos minerais, (ii) a liberação de P desses minerais é bastante reduzida em solução aquosa com valores de pH entre 4 e 8, (iii) a dissolução dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita calcinados em condição de solo é maior quando o valor de pH está próximo à neutralidade, comparado ao levemente ácido e (iv) que a adição dessas fontes de P ao solo promoveu resposta significativa na produção de matéria seca, na quantidade de P acumulado pela parte aérea das plantas e no rendimento de grãos de plantas de arroz-de-sequeiro e inundado, contudo não tão eficiente quanto a fonte padrão de P.

Palavras-chave: fertilizantes fosfatados; fosfatos de alumínio; eficiência agronômica; tratamento térmico; arroz-de-sequeiro; arroz inundado.

ABSTRACT

Aluminous phosphates of the crandallite group as an alternative source of phosphorus to rice

Phosphorus (P) has been one of the most limiting factors for crop production in recent cultivated soils as well as in old cropped soils in which fertility is not maintained. Traditionally, the application of high solubility P sources has helped to raise soil fertility providing increase of crop yield. However, the manufacturing process of water-soluble P fertilizers requires the use of phosphate rocks with low quantity of metal impurities as iron and aluminum. This requirement has forced the fertilizer industry to discard great amounts of phosphate residue, in which the aluminous phosphates of the crandallite group can be found. Searching alternative P sources for crop production meets the context of rational use of existing mineral resources as well as move forward on the knowledge of agronomic conditions to maximize P uptake by plants. Therefore, samples of the mine residue from phosphate deposits of great relevance (Catalão-GO, Juquiá-SP e Tapira-MG) with aluminous phosphates of the crandallite group were collected and thermal treated, aiming to evaluate their ability to provide P to plants in soils under flooding condition and with pH around neutrality, to determine their relative agronomic effectiveness compared to a standard P source, and relate it with their chemical and mineralogical properties. The material collected was submitted to a thermal treatment under different temperatures to evaluate its effect on solubility and morphology. Treated material was (i) mixed to soil samples with different pH values to evaluate its dissolution, (ii) submitted to a hydrolysis test in aqueous solution with distinct pH values, and (iii) evaluated as a P source to upland rice and flooded rice. According to the obtained results, it was concluded that: (i) the thermal treatment of aluminous phosphates of the crandallite group with temperatures around 500 °C increase its solubility in neutral ammonium citrate solution and cause alterations on the crystalline structure of minerals, (ii) P released from these mineral is very low in aqueous solution with pH ranging from 4 to 8, (iii) dissolution of aluminous phosphates of the crandallite group under soil conditions is higher when soil pH is around neutrality, compared to low acidity, and (iv) the addition of these P sources to soil significantly increased dry matter yield, P uptake by plants, and grain yield of upland rice and flooded rice, however not as much as for the standard P source.

Keywords: phosphate fertilizers; aluminous phosphates; agronomic effectiveness; thermal treatment; upland rice; flooded rice.

1 INTRODUÇÃO

O fósforo tem sido um dos fatores mais limitantes na produção agrícola em solos de exploração recente, bem como nos solos há tempo utilizados e cuja fertilidade não é mantida. Tradicionalmente, o uso de fontes de fósforo de elevada solubilidade tem auxiliado no aumento da fertilidade desses solos proporcionando acréscimos na produtividade das culturas. No entanto, o processo de fabricação desses fertilizantes requer o uso de rochas fosfáticas com baixa quantidade de impurezas metálicas como ferro e alumínio. Essa exigência tem levado as indústrias a descartarem quantidades elevadas de material fosfático que não é aproveitado no processo de acidulação para fabricação de fertilizantes de elevada solubilidade.

Nas jazidas fosfáticas, o material apatítico primário, mediante o processo de alteração intempérica, solubiliza-se liberando íons ortofosfato que reagem com demais íons levando à formação de minerais secundários como, por exemplo, crandallita, milisita, wavelita, dentre outros, conhecidos como fosfatos aluminosos. Esses minerais, considerados impróprios para o processo de acidulação devido a quantidade de alumínio e outras impurezas minerais presentes (HOARE, 1980), foram comercializados no mundo como fertilizantes para aplicação direta no solo após o processamento térmico (calcinação). Vários estudos realizados ao longo das três últimas décadas têm avaliado o desempenho dos fosfatos aluminosos calcinados em comparação com fontes de fósforo de elevada e de baixa solubilidade, como os superfosfatos e os fosfatos naturais reativos, respectivamente. Esses estudos, conduzidos em diversas condições de solo e com diferentes espécies de plantas, apresentaram resultados divergentes.

Embora haja reservas fosfáticas de elevada pureza apatítica disponíveis para a produção de fontes solúveis de fósforo, é necessário, dentro de um contexto de aproveitamento de recursos naturais, avançar no conhecimento de condições agronômicas que favoreçam a utilização dos fosfatos aluminosos, já que estão presentes em grandes quantidades e extensões nos territórios sujeitos ao intemperismo laterítico.

Os fosfatos aluminosos da série da crandallita ocorrem comumente em perfis de intemperismo sobre materiais originais contendo fósforo, principalmente rochas sedimentares tipo fosforitos marinhos e também outros depósitos sob influência de guano, sobre rochas ígneas, sobretudo as alcalinas, carbonatíticas e pegmatíticas, e rochas metamórficas (TOLEDO, 1999). Esses minerais têm fórmula geral simplificada $A Al_3 (PO_4) (PO_3OH) (OH)_6$, e recebem

denominações particulares em função do cátion predominante na posição A (Ca: crandallita, Sr: goyazita, Pb: plumbogummita, Ba: gorceixita, ETR¹: florencita), podendo formar solução sólida entre vários de seus membros (TOLEDO, 1999).

A ocorrência geológica dos fosfatos aluminosos foi observada em vários locais do Brasil podendo ser: (i) derivados de guano como as jazidas fosfáticas de Trauíra e Pirocaua, dentre outras, na costa maranhense, que somam cerca de 19 milhões de toneladas de P₂O₅ (BRAUN, 1983), (ii) derivados do intemperismo da rocha apatítica associada a: carbonatitos bem individualizados (exemplos: Juquiá e Jacupiranga-SP), com filossilicatos abundantes (Ipanema-SP) ou associados a fácies silicáticas (Catalão-GO, Araxá-MG, Anitápolis-SC e Tapira-MG) (TOLEDO, 1999), ou pegmatitos como no caso da jazida fosfática de Coronel Murta em Minas Gerais (CORREIA-NEVES et al., 1987). A alteração intempérica da apatita, principal fosfato primário presente nas concentrações primárias de fosfato, é geralmente o primeiro passo para a formação de fosfatos supérgenos, que, dependendo das condições geoquímicas como pH, atividade do H₃PO₄ e os cátions envolvidos propiciam a formação de minerais fosfáticos como wavelita, augelita, variscita, milisita, wardita, strengita e crandallita (VIEILLARD et al., 1979).

Devido à característica de formação dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, a partir do intemperismo de rochas apatíticas em contato com rochas alumino-silicáticas, a composição mineralógica dos perfis de alteração é diversificada. Alcover Neto e Toledo (1993) constataram que os fosfatos crandallíticos ocorrentes na jazida de Juquiá-SP têm composição próxima ao pólo gorceixita (com bário), mas com traços de estrôncio e elemento terras raras, representando parte da conhecida solução sólida gorceixita-goyazita-florencita. Na jazida de Catalão-GO, Toledo (2000) identificou a predominância de gorceixita, na solução sólida gorceixita-goyazita, apresentando valores na faixa de 58 a 82% . Guardani (1987) determinou a composição química dos fosfatos aluminosos das jazidas de Pirocaua e Trauíra-MA como sendo constituídos, predominantemente, pela solução sólida crandallita-goyazita. Essa variação na composição química dos fosfatos aluminosos é constatada em estudos de síntese desses minerais, em que a ocupação do sítio A é realizada pela adição de elementos catiônicos bivalentes. No entanto, esses estudos verificaram que o íon Ca não promove estabilidade à estrutura cristalina, devido ao tamanho do seu raio iônico ser menor que de outros cátions

¹ Elementos Terras Raras: série dos Lantanídios da tabela periódica.

bivalentes, como Sr e Ba, que estabilizam melhor a estrutura (SLADE, 1974; GILKES; PALMER, 1983; SCHWAB et al., 1990).

A utilização dos fosfatos aluminosos como fertilizantes tem sido pesquisada desde a década de 60 (DOAK et al., 1965; MASON; COX, 1969) e demonstrado bons resultados para as pastagens australianas, o que desencadeou uma série de trabalhos científicos ao longo das décadas de 70 e 80 (MULLER, 1970; BUCHAN et al., 1970; LIPSETT; WILLIAMS, 1970; KARLOVSKY, 1976; GILKES; PALMER, 1979; RAIJ; DIEST, 1979; LEDGARD et al., 1981; BOLLAND; BOWDEN, 1982; BOLLAND et al., 1984). No entanto, o aproveitamento desse produto “in natura” para aplicação ao solo foi desencorajado devido a sua insolubilidade em água.

Um estudo foi conduzido por Lipsett e Williams (1970) com os fosfatos aluminosos de Christmas Island sem tratamento térmico em vários solos australianos deficientes em fósforo, a fim de testar a disponibilidade inicial de P para as plantas. Porém, os resultados não se mostraram satisfatórios em comparação com superfosfatos.

Doak et al. (1965) desenvolveram, então, um estudo submetendo esse material a tratamento térmico (calcinação) a diferentes temperaturas, tendo constatado um incremento significativo na sua solubilidade em solução de citrato neutro de amônio (70% do P solúvel), e sua avaliação a campo mostrou resultados semelhantes ao tratamento com fonte de fósforo solúvel em água.

Gilkes e Palmer (1979) desenvolveram um estudo detalhado do processo de calcinação dos fosfatos aluminosos (crandallita e milisita) encontrados em Christmas Island. Após submeterem o material a diferentes temperaturas (300 a 1050 °C) por seis horas constataram, utilizando técnicas instrumentais como difratometria de raios-x, análise termodiferencial e termogravimétrica, que temperaturas entre 450 e 600 °C promoviam a desestruturação dos minerais resultando em um material amorfo, e temperaturas acima de 650 °C conduziam à recristalização do material formando minerais diferentes como whitlockita ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e phosphocristobalita (AlPO_4). Houve a constatação de que o processo de calcinação aumentava a solubilidade daquele material em citrato neutro de amônio para valores próximos de 90%, em relação ao teor total, tendo sido este extrator considerado adequado para avaliação da disponibilidade de P nas amostras.

Câmara et al. (1984) estudaram o processo de calcinação dos fosfatos aluminosos nacionais. Os autores submeteram amostras do fosfato de Trauíra-MA às temperaturas de 400, 600, 800, 1000 e 1200 °C por uma hora e realizaram um teste agrônomico do produto utilizando plantas de milho em vasos. A análise mineralógica do produto detectou que à temperatura de 600 °C havia o desaparecimento quase que total da estrutura cristalina do material original, e o aquecimento das amostras a 800 °C resultou em recristalização do mineral phosphocristobalita (AlPO₄). O aquecimento promoveu o aumento no teor de P₂O₅ total de 31,3% no material original para 35,7% no tratamento a 600 °C, e a produção de matéria seca de plantas de milho, cultivadas com adição do produto calcinado ao solo, apresentou incremento positivo de 42% em relação ao tratamento controle.

A pesquisa agrônômica com fosfatos aluminosos calcinados esteve marcada pela sua comparação com fontes de fósforo solúveis em água (superfosfatos) e outros fosfatos de rocha (fosfatos naturais) quanto à capacidade em fornecer P para as plantas em diversos tipos de solos. Bolland e Gilkes (1987) realizaram um estudo de compilação de dados publicados em quarenta artigos científicos a respeito da eficiência agrônômica relativa (EAR²) dos fosfatos aluminosos. Os experimentos foram divididos em quatro grupos: (i) experimentos a campo com Calciphos³ (14), (ii) experimentos em vaso com Calciphos (12), (iii) experimentos a campo com Phospal⁴ (4) e (iv) experimentos em vaso com Phospal (2); e os critérios para avaliação dos dados de EAR foram o pH do solo, as espécies cultivadas, a solubilidade do fertilizante em solução de citrato neutro de amônio, a média anual de precipitação, a resposta do solo ao fósforo aplicado, os níveis de P aplicado e a lixiviação de P no solo. Os resultados indicaram que o valor médio da EAR do Calciphos em experimentos a campo e em vaso é o mesmo do Phospal em experimentos em vaso: 46%. Em experimentos a campo com Phospal o valor médio da EAR foi de 91%. A EAR de Calciphos mostrou tendência de diminuição conforme a planta se tornava mais responsiva ao P aplicado no solo. Os autores indicam que há pouca informação sobre o valor residual dos fertilizantes baseado no correto procedimento de avaliação.

Muller (1970) utilizou Calciphos, Phospal, fosfato de rocha e superfosfato aplicados anualmente por quatro anos em solos com e sem calagem cultivados com pastagem, e concluiu que nos dois primeiros anos Calciphos apresentou desempenho equivalente ao do superfosfato

² EAR: eficiência do fosfato aluminoso em relação à eficiência do superfosfato.

³ Fosfato aluminoso calcinado de Christmas Island.

⁴ Fosfato aluminoso calcinado do Senegal.

em solo submetido à calagem. Esse dado contrasta com o de Wright (1975) que demonstrou melhores resultados da aplicação de fosfatos aluminosos calcinados em solos de pH ácido. Há uma tendência de se considerar o processo de dissolução dos fosfatos aluminosos semelhante ao dos fosfatos naturais (apatíticos), ou seja, com maior intensidade em valores mais ácidos de pH do solo. Contudo, alguns trabalhos sugerem o contrário (RAIJ; DIEST, 1979; RAIJ; DIEST, 1980; PALMER; GILKES, 1983; IFDC, 1998).

Raij e Diest (1980) avaliando três tipos de fosfatos naturais (Tunísia, Patos de Minas-MG e Juquiá-SP) e um tipo de fosfato aluminoso calcinado (Maranhão) em relação ao superfosfato triplo, verificaram que o fosfato aluminoso calcinado apresentou melhor desempenho que os fosfatos naturais quando aplicados juntos com hidróxido de cálcio setenta e cinco dias antes do plantio da soja. Palmer e Gilkes (1983) realizaram um estudo com um fosfato aluminoso calcinado a 500 °C (C500), utilizando plantas de trigo (*Triticum aestivum* L. cv. Gamenya) em vasos contendo solo com valor de pH em água de 6,1, e verificaram que o C500 foi capaz de promover o mesmo rendimento máximo das plantas obtido com superfosfato. Os autores comentam que, como a solubilidade do C500 é elevada em solução de citrato alcalino de amônio, ele pode ser eficiente em solos calcários ou de pH neutro. Raij e Diest (1979) propuseram uma hipótese para explicar a diferença de reatividade entre um fosfato aluminoso calcinado e um hiperfosfato reativo utilizados em seu estudo, em que as plantas de gramíneas, para obter um ambiente ideal para absorção radicular, excretam uma substância de efeito alcalino na rizosfera podendo, assim, promover a dissolução de fosfatos aluminosos. Estudos mais detalhados devem ser realizados para verificar os parâmetros que realmente contribuem para a dissolução desses fertilizantes no solo.

A problemática da exaustão das rochas fosfáticas vem sendo considerada há alguns anos, e junto dela a utilização de rochas com elevado grau de pureza para atender a garantia mínima de fósforo solúvel em água nos superfosfatos produzidos, ocasionando o descarte de grande parte das jazidas de fósforo devido à presença de impurezas que são empecilhos no processo de acidulação. Vários estudos têm mostrado a viabilidade de utilização de superfosfatos com menor teor de P solúvel na nutrição de plantas em condições agronômicas específicas. Prochnow et al. (2003) demonstraram que superfosfatos produzidos contendo apenas 41% de P solúvel em água apresentaram eficiência relativa de 91 e 102% em condição

de arroz de sequeiro e inundado, respectivamente, comparado com uma fonte padrão com 100% de P solúvel em água.

Em publicação do IFDC (1998) mostrou-se que compostos do tipo Al-P (crandallita e milisita) calcinados, aplicados em solo de pH 7,8 cultivado com arroz, apresentaram uma eficiência de 83% comparados com superfosfato triplo. Apesar da baixa solubilidade em água dos fosfatos aluminosos calcinados, estes apresentam elevada solubilidade em solução de citrato neutro de amônio. É possível que o comportamento desses fosfatos em solos com pH próximo da neutralidade, como ocorre em solos inundados, seja favorecido, permitindo maior disponibilidade de fósforo na solução do solo.

Vang Seng et al. (1999) conduziram um estudo para comparar a produção de matéria seca e o P acumulado por plantas de arroz cultivadas em regime contínuo de inundação, regime intermitente de inundação e regime de prolongada perda de água, em solos tratados com 0 e 46 mg kg⁻¹ de P, na forma de KH₂PO₄. Os autores concluíram que o aumento na matéria seca e no valor de P acumulado pelas plantas de arroz inundado estaria relacionado ao aumento significativo na quantidade de P absorvido causado pela condição anaeróbica.

A utilização de compostos fosfáticos contendo impurezas catiônicas, indesejáveis ao processo de fabricação de superfosfatos, deve então ser avaliada sob condições agronômicas específicas que maximizem o aproveitamento de fósforo pela planta. Por isso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de fosfatos aluminosos da série da crandallita, provenientes de diversas localidades brasileiras (Tapira-MG, Catalão-GO, Juquiá-SP e Sapucaia-MA), em disponibilizar fósforo para plantas em solos sob diferentes condições de regime hídrico ou valor de pH, determinando a eficiência agronômica em comparação com uma fonte padrão e relacionando-a com as características químicas e mineralógicas desses fosfatos. As hipóteses testadas foram: (i) a solubilidade e a eficiência agronômica relativa dos fosfatos aluminosos aumenta com o aumento do valor de pH do solo, (ii) a eficiência agronômica relativa dos fosfatos aluminosos é maior em solo sob inundação do que em condição de sequeiro.

Referências

ALCOVER NETO, A.; TOLEDO, M.C.M. Evolução supérgena do carbonatito de Juquiá (SP). **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 14, n. 1, p. 31-43, jan.1993.

BOLLAND, M.D.A.; BOWDEN, J.W. Long-term availability of phosphorus from calcined rock phosphate compared with superphosphate. **Australian Journal of Agricultural Research**, Melbourne, v. 33, p. 1061-1071, 1982.

BOLLAND, M.D.A.; GILKES, R.J. How effective are Calciphos and Phospal? **Fertilizer Research**, The Hague, v. 12, p. 229-239, 1987.

BOLLAND, M.D.A.; BOWDEN, J.W.; D'ANTUONO, M.F.; GILKES, R.J. The current and residual value of superphosphate, Christmas Island C-grade ore, and Calciphos as fertilizers for a subterranean clover pasture. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 5, p. 335-354, 1984.

BRAUN, W.A.G. Os fosfatos de alumínio do Brasil, sua tecnologia e uso agrícola. **Fertilizantes**, São Paulo, v. 5, n. 1, p. 3-11, 1983.

BUCHAN, J.A.J.; MULLER, F.B.; ROGERS, J. SEAGER, R.H.; YONG, T.A. Agronomic use of calcined Christmas Island iron/aluminium phosphates. II. Pot trials. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 13, p. 465-480, 1970.

CÂMARA, L.M.J.R.; RIBEIRO, J.F.; FERNANDES, M.S. Efeito da temperatura de calcinação na eficiência de fosfatos de alumínio como fertilizante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 8, p. 345-347, 1984.

CORREIA-NEVES, J.M.; MARCIANO, V.R.R.O.; LENA, J.C.; PEDROSA-SOARES, A.C. Fosfatos do tipo crandalita (plumbogumita, goyazita, gorceixita) resultantes do intemperismo de ambligonita de pegmatitos de Coronel Murta (nordeste de Minas Gerais) e seu significado paleoclimático. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 17, n. 1, p. 42-52, 1987.

DOAK, B.W.; GALLAHER, P.J.; EVANS, L.; MULLER, F.B. Low temperature calcination of "C"-grade phosphate from Christmas Island. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 8, p. 15-29, 1965.

GILKES, R.J.; PALMER, B. Calcined Christmas Island C-grade rock phosphate fertilizers: mineralogical properties, reversion and assessment by chemical extraction. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 17, p. 467-481, 1979.

GILKES, R.J.; PALMER, B. Synthesis, properties, and dehydroxilation of members of the crandallite-goyazite series. **Mineralogical Magazine**, London, v. 47, p. 221-227, 1983.

GUARDANI, R. Transformações térmicas e solubilidade de fosfatos de alumínio dos estados do Pará e Maranhão. **Fertilizantes**, São Paulo, v. 9, n. 2, p. 6-10, 1987.

HOARE, J. Phosphate raw materials and fertilizers: Part II – A case history of marginal raw materials. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLE, E.C.; KAMPRATH, E.J. **The role of phosphorus in agriculture**. Madison: American Society of Agronomy, 1980. p. 121-128.

IFDC REPORT. Muscle Shoals: IFDC, v. 23, n. 2, Dec. 1998. 10 p.

KARLOVSKY, J. Agronomic value of Calciphos, Phospal, and red phosphorus. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 4, p. 503-510, 1976.

LEDGARD, S.F.; LUDECKE, T.E.; BLACK, A.S.; McLENAGHEN, R.D. Responses by white clover to two application methods of superphosphate, Calciphos, and a blend on two soils of contrasting phosphate-fixing capacity. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 9, p. 161-167, 1981.

LIPSETT, J.; WILLIAMS, C.H. Evaluation of Christmas Island C-grade phosphate as a fertilizer on some soils in southern New South Wales. **Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry**, East Melbourne, v. 10, p. 783-789, 1970.

MASON, M.G.; COX, W.J. Calcined rock phosphate as fertilizer for pasture and cereal production in Western Australia. **Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry**, East Melbourne, v. 9, p. 99-104, 1969.

MULLER, F.B. Agronomic use of calcined Christmas Island iron/aluminium phosphates. I. Field trials. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 13, p. 453-464, 1970.

PALMER, B.; GILKES, R.J. The fertilizer effectiveness of calcined Christmas Island C-grade aluminium-iron phosphate rock and superphosphate during the early stages of plant growth. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 4, p. 31-43, 1983.

PROCHNOW, L.I.; CHIEN, S.H.; TAYLOR, R.W.; CARMONA, G.; HENAO, J.; DILLARD, E.R. Characterization and agronomic evaluation of single superphosphates varying in iron phosphate impurities. **Agronomy Journal**, Madison, v. 95, p. 293-302, 2003.

RAIJ, B. van; DIEST, A. van. Utilization of phosphate from different sources by six plant species. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 51, p. 577-589, 1979.

RAIJ, B. van; DIEST, A. van. Phosphate supplying power of rock phosphates in an oxisol. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 55, p. 97-104, 1980.

SCHWAB, R.G.; HEROLD, H.; GÖTZ, C.; OLIVEIRA, N.P. Compounds of the crandallite type: Synthesis and properties of pure goyazite, gorceixite and plumbogummite. **Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte**, Stuttgart, v. 3, p. 113-126, 1990.

SLADE, P.G. The synthesis of crandallite $\text{CaAl}_3[(\text{OH})_6/(\text{PO}_4)_2]$. **Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte**, Stuttgart, v. 1, p. 22-27, 1974.

TOLEDO, M.C.M. Os fosfatos aluminosos da série da crandallita: uma revisão. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 20, n. 1/2, p. 49-63, 1999.

TOLEDO, M.C.M. O grupo da crandallita no manto laterítico sobre o maciço carbonatítico de Catalão I, GO – Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 71-95, 2000.

VANG SENG, R.W.B.; WILLET, I.R.; NESBITT, H.J. Phosphorus nutrition of rice in relation to flooding and temporary loss of soil-water saturation in two lowland soils of Cambodia. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 207, p. 121-132, 1999.

VIEILLARD, P.; TARDY, Y.; NAHON, D. Stability fields and aluminum phosphates: parageneses in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments. **American Mineralogist**, Lancaster, v. 64, p. 626-634, 1979.

WRIGHT, D.N. Calcined Christmas Island C-grade rock phosphate as a fertilizer. **Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry**, East Melbourne, v. 15, p. 419-423, 1975.

2 TRATAMENTO TÉRMICO DE FOSFATOS ALUMINOSOS DO GRUPO DA CRANDALLITA E SEU EFEITO NA SOLUBILIDADE

Resumo

Amostras contendo fosfatos aluminosos do grupo da crandallita foram coletadas do material de rejeito de lavra de três depósitos fosfáticos brasileiros: Tapira-MG, Catalão-GO e Juquiá-SP. As amostras foram secas ao ar e separadas por peneiramento 100 mesh. Subamostras foram submetidas ao tratamento térmico à 300, 500, 700 e 900 °C durante 2 horas em forno tipo mufla, sem adição de qualquer reagente, e resfriados à temperatura ambiente. Os materiais tratados e não-tratados foram analisados por difratometria de raios-X, observados por microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por energia dispersiva e seus teores de fósforo total e solúvel em citrato neutro de amônio (CNA) determinados. O tratamento térmico das amostras: (i) elevou, consideravelmente, a solubilidade em CNA dos materiais; (ii) promoveu a desorganização da estrutura cristalina da crandallita a temperaturas de 500 °C e superiores; e (iii) causou alterações morfológicas (fraturamento e arredondamento) nas amostras. O aumento na solubilidade das amostras após o tratamento térmico indica que a utilização agrônômica destas fontes marginais de P pode ser de interesse, uma vez que o crescimento das plantas pode ser favorecido pela maior disponibilidade de P. Estudos de avaliação desses materiais afim de determinar sua eficiência agrônômica devem ser conduzidos para o conhecimento de condições adequadas para sua utilização que favoreçam o aproveitamento pela planta.

Palavras-chave: crandallita; fósforo; tratamento térmico; fertilizante fosfatado; solubilidade

Thermal treatment of aluminum phosphates of the crandallite group and its effect on solubility

Abstract

Samples from the mine reject of three Brazilian phosphate deposits (Tapira-MG, Catalão-GO e Juquiá-SP) containing aluminous phosphates of the crandallite group were collected, air-dried, and screened to 100 meshes. Sub samples were thermal treated at 300, 500, 700, and 900 °C for 2 hours in a muffle type furnace and dried at room temperature. Treated and untreated materials were analyzed for x-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive x-ray spectrometry, and total and soluble P contents. The treatment of samples: (i) raised their solubility in neutral ammonium citrate solution; (ii) caused the disorganization of the crystalline structure of crandallite at 500 °C and above; (iii) altered their morphology (cracking and rounding). The increase in solubility of samples after the thermal

treatment indicates that agronomic utilization of these marginal P sources may be of interest whereas plant growth can be favored due to higher P availability. New studies to evaluate these materials in order to determine its agronomic effectiveness must be carried out to know the adequate conditions for its application to favor the supply of P to plants.

Keywords: crandallite; phosphorus; thermal treatment; phosphate fertilizer; solubility

2.1 Introdução

A disponibilidade de fósforo tem sido um dos fatores mais limitantes na produção agrícola em solos de exploração recente, bem como em solos há tempo utilizados e cuja fertilidade química não é mantida. Tradicionalmente, o uso de fontes de fósforo de elevada solubilidade em água, como os superfosfatos e os fosfatos amoniados, tem auxiliado no aumento da fertilidade desses solos proporcionando acréscimos na produtividade das culturas. No entanto, o processo de fabricação desses fertilizantes requer o uso de rochas fosfáticas com baixa quantidade de impurezas metálicas (20 a 40 g kg⁻¹) como ferro e alumínio (HOARE, 1980). Essa exigência tem levado as indústrias a descartarem quantidades elevadas de material fosfático que não é aproveitado no processo de acidulação para fabricação de fertilizantes de elevada solubilidade em água.

Nas jazidas fosfáticas, o material apatítico primário, mediante o processo de alteração intempérica, solubiliza-se liberando íons ortofosfato que reagem com íons presentes na solução formando minerais secundários como, por exemplo, os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita (TOLEDO, 1999). Este grupo pode ser definido como de fosfatos aluminosos hidratados com metais alcalino-terrosos ou elementos terras raras ou ainda chumbo. Blackburn e Dennen (1997) apresentam as seguintes fórmulas estruturais para os minerais do grupo: $RAI_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$, quando *R* é Ca (crandallita) ou Ba (gorceixita), $RAI_3(PO_4)_2(OH)_6$, quando *R* são os elementos terras raras, ou $RAI_3(PO_4)_2(OH)_5.H_2O$, quando *R* é chumbo (plumbogummita). Contudo, raramente esses minerais ocorrem isolados, sendo mais comum a ocorrência simultânea dos minerais do grupo.

Há grande ocorrência desses minerais nos depósitos fosfáticos na região sudeste situados nas bordas da Bacia do Paraná, Brasil, formados por intemperismo de rochas ricas em apatita de vários complexos carbonatíticos (TOLEDO, 2000) e, principalmente, nas regiões norte e

nordeste, próximos ao litoral dos estados do Maranhão e Pará (GUARDANI, 1987). Esse grupo de minerais crandallíticos, considerado impróprio para o processo de acidulação, foi comercializado no mundo como fertilizante fosfatado para aplicação direta no solo mediante seu processamento térmico (DOAK, 1965; MASON; COX, 1969).

Apesar da baixa solubilidade em água desses minerais, sua solubilidade em solução de citrato neutro de amônio, após o tratamento térmico com aquecimento, é aumentada em decorrência da desestruturação cristalina (BUCHAN, 1970; GILKES; PALMER, 1979). No Brasil, estudos agronômicos foram realizados com os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita existentes nas reservas de fosfato de Pirocaua e Trauíra, no estado do Maranhão, e apresentaram resultados agronômicos satisfatórios após a calcinação do material (CÂMARA; RIBEIRO; FERNANDES, 1984; GUARDANI, 1987). O aumento da solubilidade desses minerais é bastante vantajoso do ponto de vista agronômico por se tornar, assim, uma fonte de fósforo potencialmente utilizável em condições agrícolas.

Dessa maneira, o objetivo desse trabalho foi verificar o efeito do tratamento térmico (calcinação) em fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, presentes nos materiais provenientes de três jazidas fosfáticas brasileiras, em relação à: (i) solubilidade, (ii) modificação na estrutura cristalina e (iii) morfologia.

2.2 Desenvolvimento

2.2.1 Material e métodos

Foram estudadas amostras das jazidas fosfáticas de Tapira-MG, Catalão-GO e Juquiá-SP. Essas jazidas foram escolhidas por se tratarem de depósitos de importância nacional na exploração de minério fosfático apatítico para produção industrial de fertilizantes e ácido fosfórico. Nessas ocorrências naturais, o minério crandallítico é parte do manto de intemperismo laterítico, constituído pela camada intemperizada superior que recobre o minério apatítico, que é mais pobre em P e mais evoluído do ponto de vista das transformações naturais que sofrem os fosfatos. No processo de lavra, todo esse material intemperizado é removido e classificado como rejeito (Apêndice A).

As amostras foram coletadas principalmente do rejeito das jazidas, onde há maior concentração dos fosfatos aluminosos, e secas ao ar. Inicialmente, as amostras secas foram

separadas por peneiramento 100 mesh (0,150 mm) e submetidas ao processamento térmico em forno elétrico tipo mufla com temperatura à 300, 500, 700 e 900 °C durante 2 horas para cada tratamento, sem adição de qualquer reagente, seguido de resfriamento à temperatura ambiente de, aproximadamente, 23 °C. Na sequência, as amostras originais e calcinadas foram analisadas por difratometria de raios-X (DRX) para determinação das fases minerais presentes utilizando um difratômetro de raios-X Philips, anodo de cobre ($\text{CuK}\alpha$ 1,54Å), velocidade de varredura de $1,2^\circ 2\theta\text{min}^{-1}$, varredura de 3° a $90^\circ 2\theta$, tensão de aceleração de 40kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas foram analisados pelo programa computacional PC-APD/PHILIPS e comparados às fichas de identificação do JCPDS (1980). Posteriormente, as amostras foram analisadas quimicamente para determinação de teores de fósforo total e fósforo solúvel em solução de citrato neutro de amônio (CNA), de acordo com a metodologia oficial para fertilizantes da Embrapa (1999). Finalmente, as amostras foram observadas em microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação do estado da amostra, aglutinamento e presença de poros, morfologia, grau qualitativo de compactação e distribuição com identificação qualitativa e semi-quantitativa de elementos químicos por espectrometria por energia dispersiva (EED/NORAM) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Jeol 5600 LV.

2.2.2 Resultados e discussão

As propriedades químicas das amostras de Tapira-MG, Catalão-GO e Juquiá-SP submetidas ou não ao tratamento térmico estão mostradas na tabela 2.1. A análise química dos teores de fósforo total e solúvel em solução extratora de citrato neutro de amônio das amostras demonstrou haver incremento do teor de fósforo total após o aquecimento, em função da perda de água do material, bem como incremento da solubilidade.

A figura 2.1 mostra a solubilidade em CNA das amostras em relação ao teor total de P após o tratamento térmico. Tapira, Catalão e Juquiá apresentaram aumento da solubilidade de fósforo com o aumento da temperatura de calcinação. Pode-se observar que, para a amostra de Tapira, a solubilidade de fósforo chegou a 84%, em relação ao teor total de P da amostra, quando aquecida a 700 °C, enquanto a de Juquiá atingiu o máximo de solubilidade, 60%, ao redor de 500 °C. O material de Catalão apresentou a menor solubilidade de fósforo entre as amostras, 44%, com o aquecimento a 700 °C. Todas as amostras apresentaram redução de

solubilidade com temperaturas acima de 700 °C, o que pode estar associado ao aumento do grau de cristalinidade de minerais fosfáticos neo-formados (GUARDANI, 1987; GILKES; PALMER, 1979).

Tabela 2.1 - Propriedades químicas das amostras de Tapira-MG, Catalão-GO e Juquiá-SP antes e após o tratamento térmico à 500 °C por 2 horas

Análise	Tapira	Catalão	Juquiá
<i>Amostra não tratada</i>		g kg ⁻¹	
P total	12	24	79
P solúvel em CNA	< 1	< 1	4,6
P solúvel em água	0	0	0
<i>Amostra tratada</i>			
P total	16	25	90
P solúvel em CNA	8,7	4	48
P solúvel em água	< 1	< 1	< 1

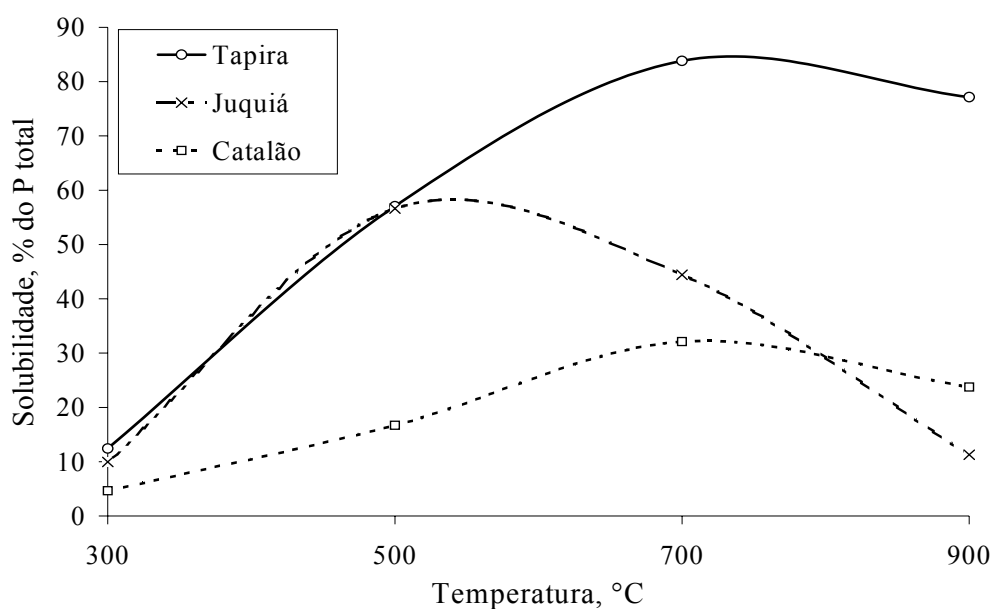


Figura 2.1 - Efeito do tratamento térmico das amostras de Tapira, Catalão e Juquiá, sob diferentes temperaturas, na solubilidade em solução extratora de citrato neutro de amônio

Os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras não tratadas de Tapira, Catalão e Juquiá são apresentados na figura 2.2. Crandallita (grupo), goethita e caolinita foram as fases minerais identificadas nas três amostras. Adicionalmente, quartzo e anatásio foram identificados em Catalão, e anatásio em Tapira. Foram observados suaves deslocamentos nas posições dos picos dos difratogramas, em relação às posições observadas na ficha 25-121 ICDD/JCPDS da crandallita com predominância de Ca no sítio cristalquímico catiônico. Toledo et al. (2002) estudaram a composição química dos membros do grupo da crandallita de Tapira, Catalão e Juquiá e encontraram que: (i) gorceixita (*R*, bário) é o membro dominante encontrado em Catalão e Juquiá; (ii) goyazita (*R*, estrôncio) e gorceixita são os membros predominantes em Tapira; e (iii) o Fe substitui o Al na estrutura cristalina da crandallita em diferentes proporções nesses materiais. Essas características podem afetar as dimensões da cela unitária, como observado por Botinelli (1976) para alguns fosfatos do tipo alunita-jarosita, o que explicaria as discrepâncias na posição dos picos da difração de raios-X (Figura 2.2).

Esses fosfatos aluminosos são resultado de neoformações durante os ciclos de desestabilização e reprecipitação de fosfatos em perfis lateríticos sobre rochas ígneas em complexos alcalino-carbonatíticos (TOLEDO, 1999) como os aqui estudados. Em decorrência das características químicas das rochas e da disponibilidade de fosfato durante o processo de alteração do perfil e formação dos fosfatos secundários, o teor total de P nesses materiais é bastante reduzido. Por exemplo, todo o material de Catalão e Tapira coletado para este estudo apresentou, em média, 20 g de P total kg⁻¹, uma vez que o objetivo inicial era selecionar amostras contendo fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, exclusivamente.

O efeito das diferentes temperaturas utilizadas no tratamento térmico na composição mineralógica da amostra de Juquiá pode ser observado na figura 2.3. A partir de 500 °C, não foi mais observada a presença dos membros da crandallita, resultado obtido para todas as amostras avaliadas. O tratamento térmico do material promoveu, também, a transformação da goethita, originalmente presente, em hematita (α -Fe₂O₃). De acordo com o estudo de Gilkes e Palmer (1979), a crandallita, quando submetida a temperaturas acima de 700 °C, assume nova estrutura cristalina tornando-se whitlockita e phosphocristobalita, o que não se constatou nas amostras avaliadas. É possível sugerir que a desorganização estrutural ocasionada pelo tratamento térmico pode ocorrer em função da perda da água de hidratação do mineral, o que promoveria o colapso da estrutura cristalina.

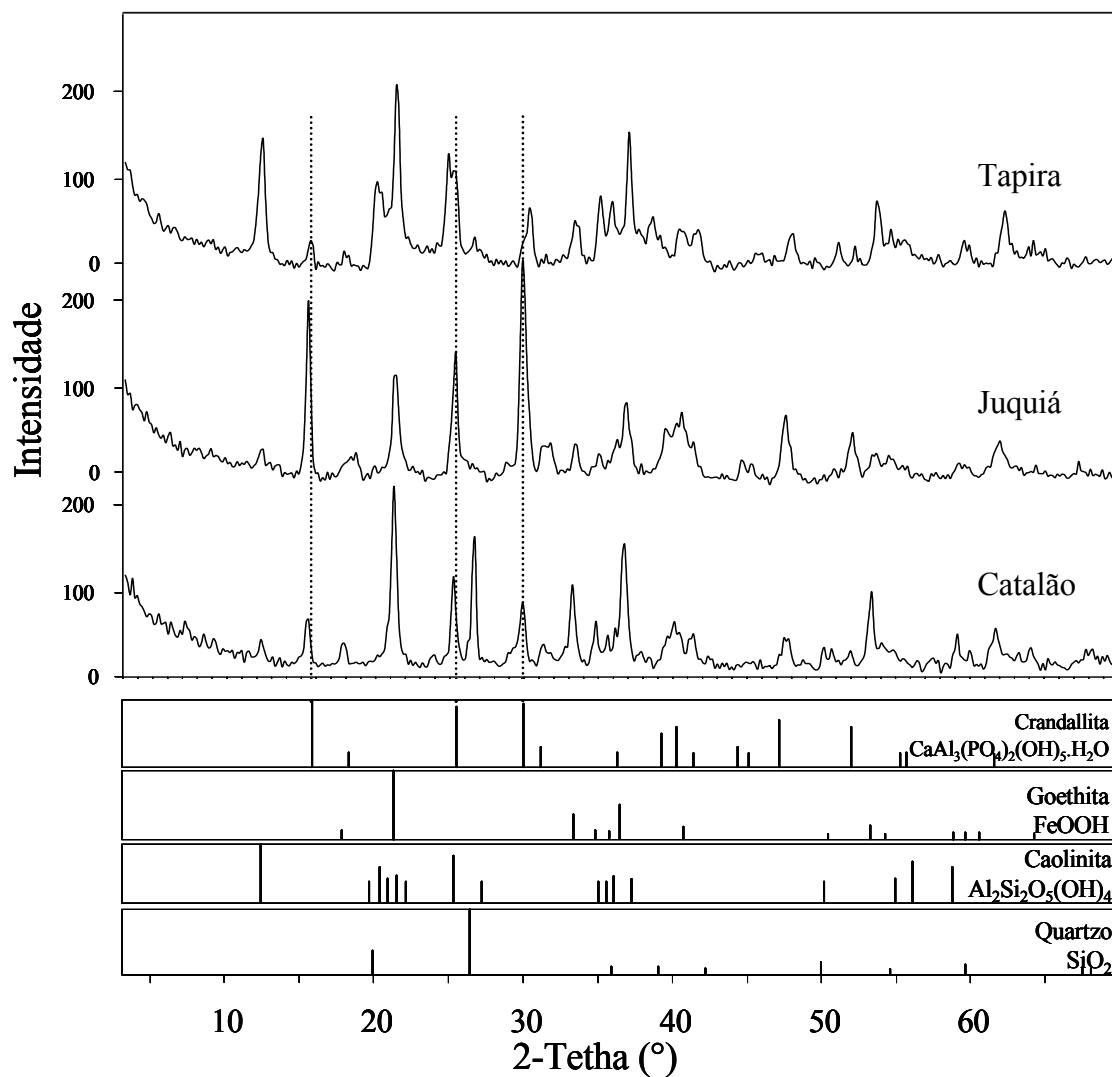


Figura 2.2 - Sobreposição dos difratogramas de raios-X das amostras não tratadas de Catalão, Juquiá e Tapira e linhas espectrais dos minerais identificados nas respectivas amostras

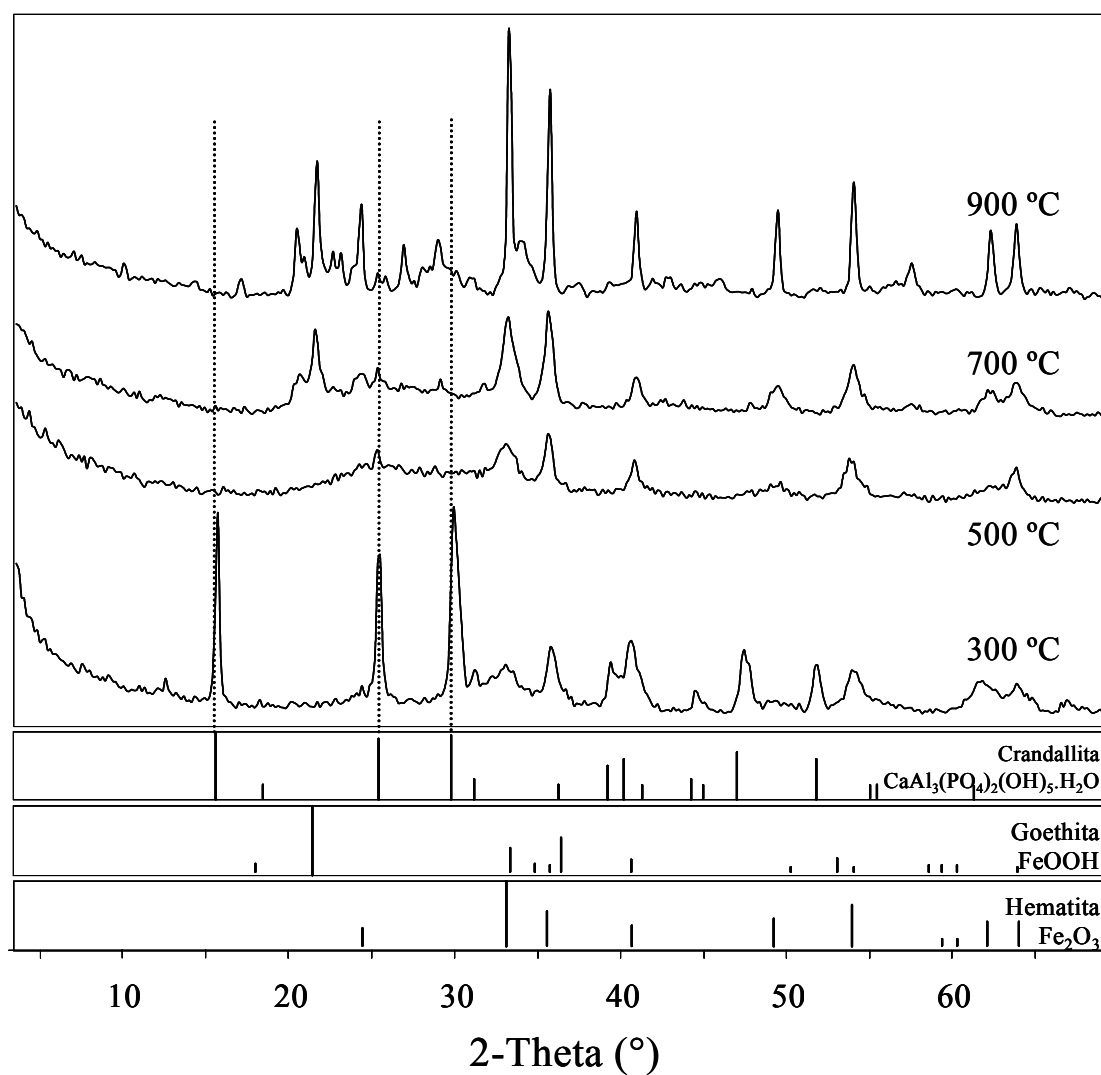


Figura 2.3 - Sobreposição dos difratogramas de raios-X das sub-amostras de Jiquiá-SP submetidas aos tratamentos térmicos com temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C por duas horas e linhas espectrais dos minerais identificados nas respectivas sub-amostras

O mesmo efeito da calcinação sobre a composição mineralógica foi observado nas amostras de Tapira e Catalão, ou seja, a goethita originalmente presente transformou-se em hematita gradativamente com o aquecimento, e a estrutura cristalina dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita foi desorganizada a partir de 500 °C (Figuras 2.4 e 2.5). No entanto, observa-se na figura 2.5 que a perda da estrutura cristalina da crandallita presente na amostra de Catalão não foi completa, a ponto de causar o desaparecimento dos picos no difratograma de raios-X, conforme ocorrido para as amostras de Juquiá e Tapira (Figuras 2.3 e 2.4, respectivamente). Possivelmente, o tempo de aquecimento das amostras (2 horas) utilizado neste estudo não foi suficiente para promover a completa desorganização da estrutura cristalina do fosfato crandallítico presente na amostra de Catalão, ou ainda, o aquecimento desta amostra não ocorreu de forma homogênea. Isso explicaria a diferença de solubilidade entre as amostras observada na figura 2.1, em que o material de Catalão tratado termicamente apresentou a mais baixa solubilidade em CNA.

A morfologia das amostras originais e as análises por EED são mostradas na figura 2.6. Nos materiais de Tapira e Juquiá, os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita apresentam-se como cristais tetraédricos ou romboédricos. No primeiro caso, é possível obter espectros EED de composição exclusiva do fosfato, por serem os cristais melhor desenvolvidos; no caso de Juquiá, os espectros indicam que os cristais estão mais estreitamente associados a produtos ferruginosos. No material de Catalão, a crandallita encontra-se também associada a produtos supérgenos que, no caso, podem incluir fases silicáticas, já que a rocha original inclui não só carbonatitos, como em Juquiá, sendo freqüente a ocorrência de argilominerais no manto de intemperismo (TOLEDO, 2000).

O tratamento térmico das amostras promoveu alterações na estrutura causando o fraturamento de regiões antes contínuas, podendo ter acarretado o aumento da superfície específica e conseqüente aumento da liberação de fósforo, como visto na figura 2.7. Na amostra de Juquiá-SP tratada termicamente é possível visualizar (Figura 2.7) o arredondamento das formas, principalmente nas regiões com elevada concentração de ferro (hematita), ocasionado pela fusão incipiente do material, resultando na aglomeração das partes e, desta forma, concorrendo, também, para a queda na solubilidade de P.

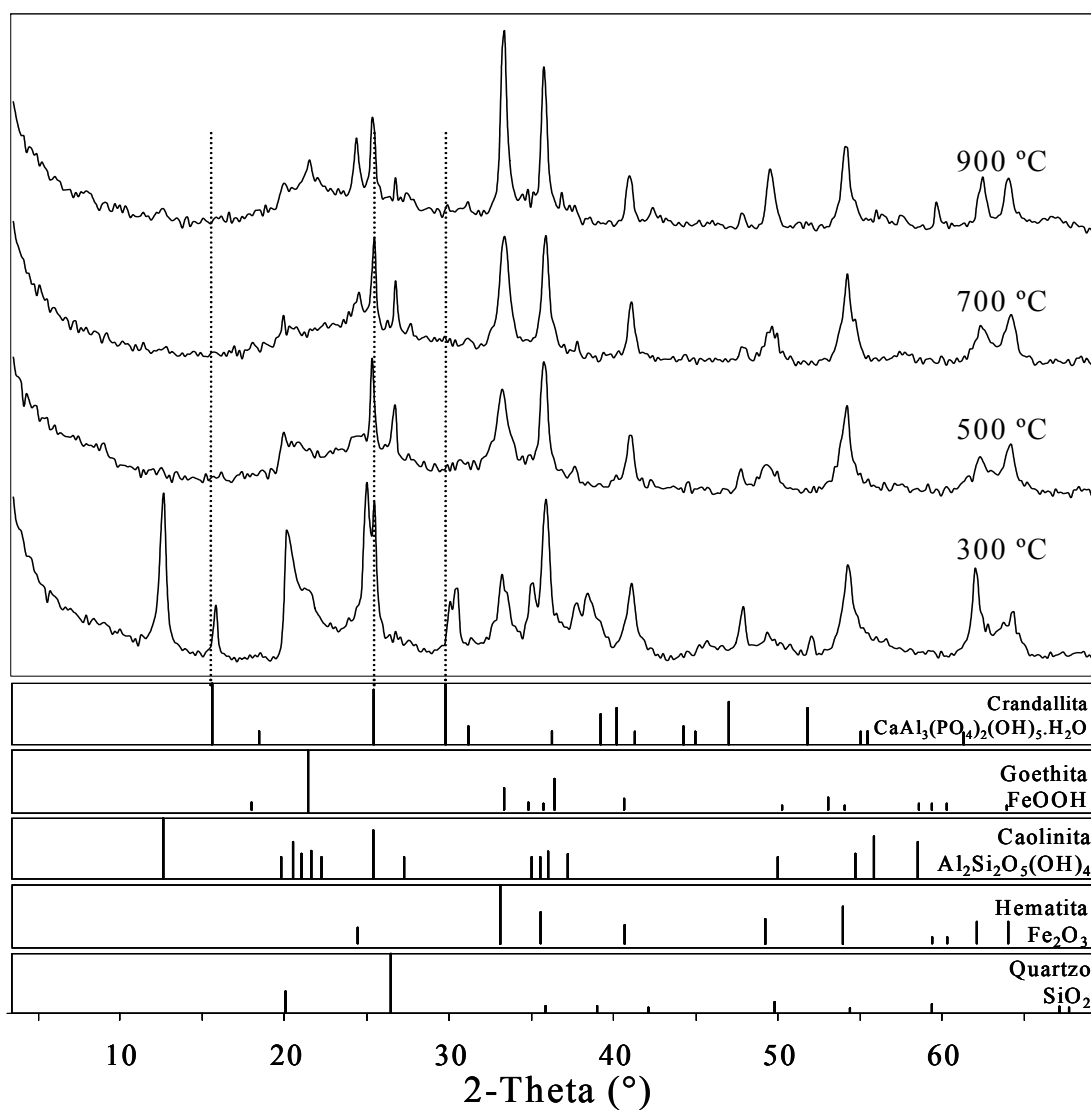


Figura 2.4 - Sobreposição dos difratogramas de raios-X das sub-amostras de Tapira-MG submetidas aos tratamentos térmicos com temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C por duas horas e linhas espectrais dos minerais identificados nas respectivas sub-amostras

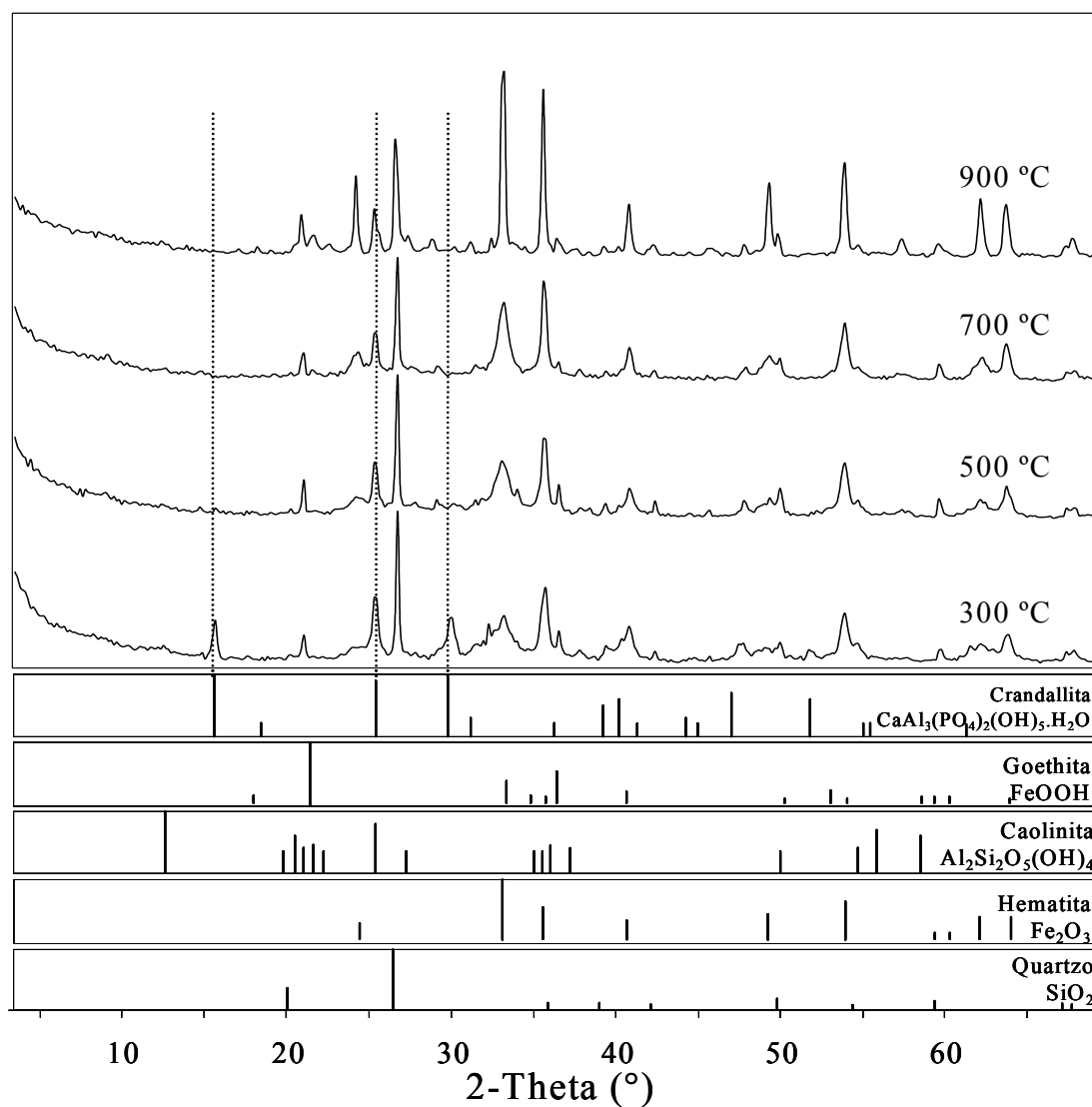


Figura 2.5 - Sobreposição dos difratogramas de raios-X das sub-amostras de Catalão-GO submetidas aos tratamentos térmicos com temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C por duas horas e linhas espectrais dos minerais identificados nas respectivas sub-amostras

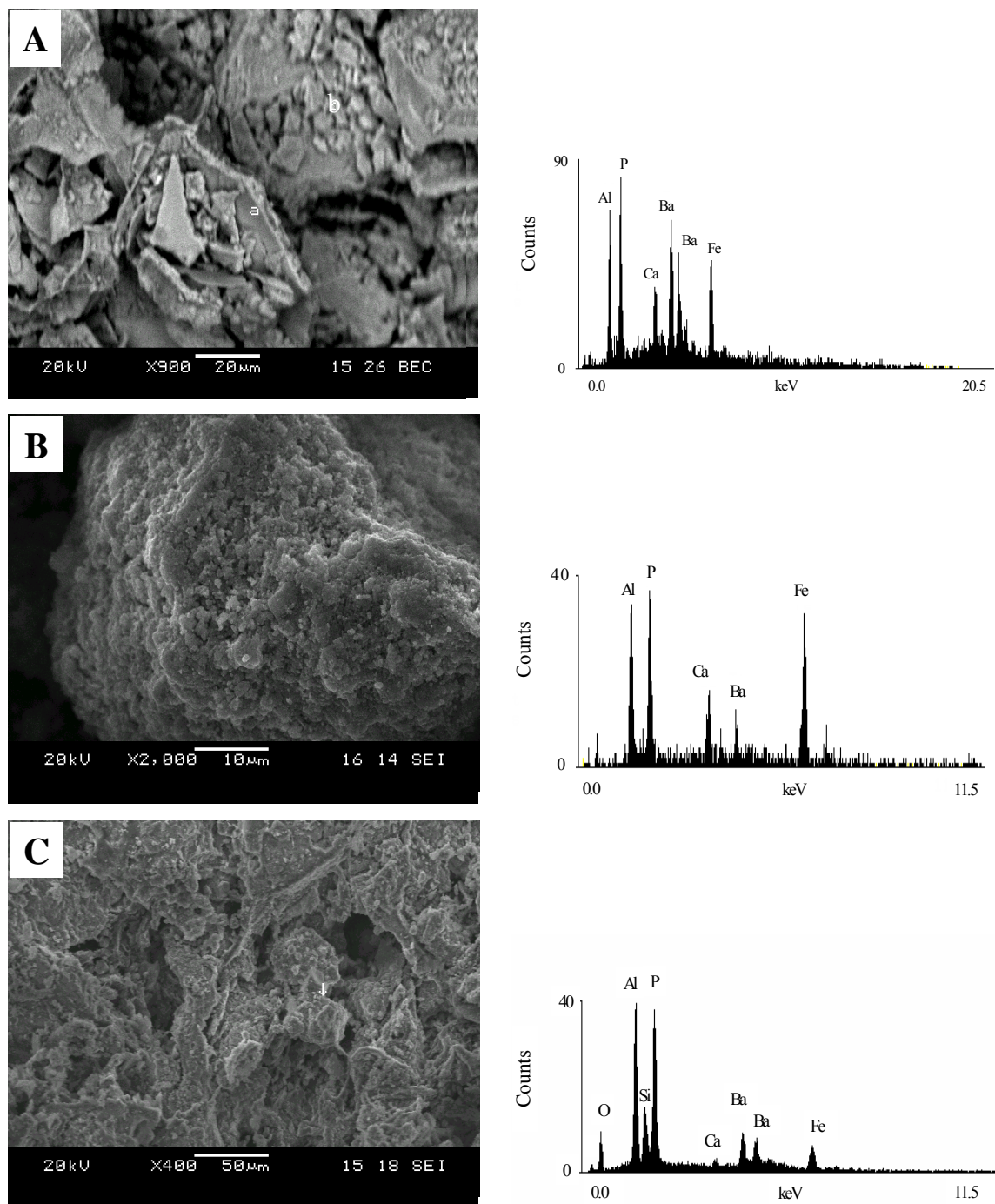


Figura 2.6 - Fosfatos aluminosos do grupo da crandallita em: (A) Tapira, detalhe do material fissural no plasma de alteração constituído por cristais romboédricos a tetraédricos com análise EED pontual da região “b”; (B) Juquiá, cristais de forma granular a trigonal recobrendo fase ferruginosa e análise EED geral; (C) Catalão, detalhe de material poroso com recobrimento de cristais de crandallita em fase silicato-ferruginosa e análise EED da região indicada

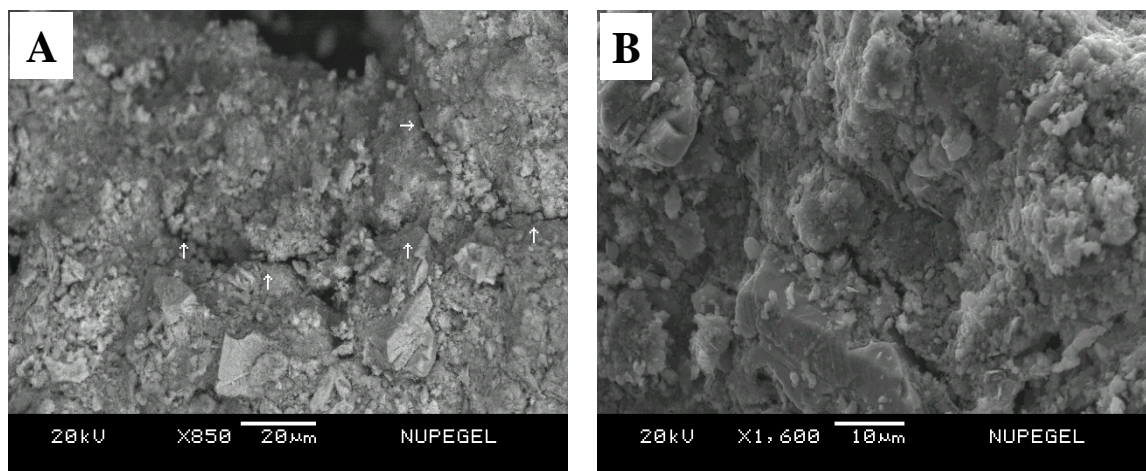


Figura 2.7 - Fosfatos aluminosos do grupo da crandallita em Juquiá-SP: alteração estrutural (fraturamento) (A) e aspecto morfológico (arredondamento) (B) ocasionados pelo tratamento térmico da amostra (500 °C)

O processo térmico de calcinação usado em materiais contendo fosfatos aluminosos do grupo da crandallita para solubilização do fósforo tem sido estudado há vários anos, inclusive no Brasil, e parece ser a opção mais viável, operacionalmente, já que o processo de acidificação por via úmida, utilizado para os fosfatos apatíticos, apresenta como impedimento a solubilização concomitante do alumínio. Outra alternativa de processamento desses materiais, de acordo com Braun (1983), era a do tratamento com um reagente alcalino, com posterior precipitação e separação do alumínio. Longhurst e O'Connor (1988) avaliaram, agronomicamente, um resíduo fosfático insolúvel resultante do tratamento do material da jazida de Christmas Island, Austrália, contendo fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, com hidróxido de sódio, e os resultados obtidos por estes autores para a produção de pastagens não foi considerado satisfatório.

A utilização de reatores industriais para o processamento térmico desses materiais é viável, operacionalmente, uma vez que há tecnologia disponível, bem como avaliações científicas já realizadas, como o estudo de Guardani et al. (1989), resultando na indicação dos reatores de fluxo circular como os de melhor eficiência na transformação do material. No entanto, nos últimos anos, pouca contribuição científica existiu para uma definição de caráter econômico visando a produção industrial de fertilizantes fosfatados derivados desses materiais.

2.3 Considerações finais

Os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, tal como ocorrem na natureza, não podem ser utilizados como fertilizantes em decorrência de sua baixa solubilidade, necessitando, portanto, de um tratamento específico. Os resultados obtidos mostram que a solubilidade desses materiais em solução de citrato neutro de amônio (CNA) pode ser aumentada mediante o tratamento térmico. A extração de materiais fosfáticos utilizando-se a solução CNA fornece boa predição da disponibilidade, o que permite dizer que o fósforo extraído das amostras calcinadas encontra-se disponível para as plantas e que esses materiais podem ser utilizados como fontes de P. O processo de calcinação é de concepção bastante simples, envolvendo temperaturas relativamente baixas (500 a 700 °C), não necessitando da adição de qualquer produto e processando um material lavrado e moído, que, atualmente, é descartado do processo industrial para fabricação de fertilizantes fosfatados solúveis em água. Os resultados da caracterização das amostras mostraram que Tapira e Catalão apresentam baixo teor de P total. Por conseguinte, um processo de beneficiamento desses materiais necessita ser testado a fim de se promover a concentração dos minerais fosfatados. Estudos de avaliação desses materiais a fim de determinar sua eficiência agrônômica devem ser conduzidos para o conhecimento de condições adequadas para sua utilização que favoreçam o aproveitamento pela planta.

Referências

BLACKBURN, W.H.; DENNEN, W.H. **Encyclopedia of mineral names**. Ottawa: Mineralogical Association of Canada, 1997. 360 p.

BOTINELLY, T. A review of the minerals of the alunite-jarosite, beudantite, and plumbogummite groups. **Journal of Research of the United States Geological Survey**, Washington, v. 4, n.2, p.213-216, 1976.

BRAUN, W.A.G. Os fosfatos de alumínio do Brasil, sua tecnologia e uso agrícola. **Fertilizantes**, São Paulo, v. 5, n. 1, p. 3-11, 1983.

BUCHAN, J.A.J.; MULLER, F.B.; ROGERS, J.; SEAGER, R.H.; YONG, T.A. Agronomic use of calcined Christmas Island iron/aluminium phosphates. II. Pot trials. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 13, p. 465-480, 1970.

CÂMARA, L.M.J.R.; RIBEIRO, J.F.; FERNANDES, M.S. Efeito da temperatura de calcinação na eficiência de fosfatos de alumínio como fertilizante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 8, p. 345-347, 1984.

DOAK, B.W.; GALLAHER, P.J.; EVANS, L.; MULLER, F.B. Low temperature calcination of "C"-grade phosphate from Christmas Island. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 8, p. 15-29, 1965.

EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1999. 372 p.

GILKES, R.J.; PALMER, B. Calcined Christmas Island C-grade rock phosphate fertilizers: mineralogical properties, reversion and assessment by chemical extraction. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 17, p. 467-481, 1979.

GUARDANI, R. Transformações térmicas e solubilidade de fosfatos de alumínio dos estados do Pará e Maranhão. **Fertilizantes**, São Paulo, v. 9, n. 2, p. 6-10, 1987.

GUARDANI, R.; DRAHOS, J.; GIULIETTI, M.; SCHUGERL, K. Studies on calcinations of aluminium phosphate rock in fluidized bed reactors. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 20, p. 181-191, 1989.

HOARE, J. Phosphate raw materials and fertilizers: Part II – A case history of marginal raw materials. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLE, E.C.; KAMPRATH, E.J. **The role of phosphorus in agriculture**. Madison: American Society of Agronomy, 1980. chap. 4, p. 121-128.

JCPDS - INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. Powder diffraction file: search manual - Hanawalt method - inorganic. Pennsylvania, 1980. 896 p.

LONGHURST, R.D.; O'CONNOR, M.B. Field evaluation of pelletised calcined and insoluble residue of Christmas Island 'C' phosphates. **New Zealand Journal of Experimental Agriculture**, Wellington, v. 16, p. 179-181, 1988.

MASON, M.G.; COX, W.J. Calcined rock phosphate as fertilizer for pasture and cereal production in Western Australia. **Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry**, East Melbourne, v. 9, p. 99-104, 1969.

MENCHETTI, S.; SABELLI, C. Crystal chemistry of the alunite series: crystal structure refinement of alunite and synthetic jarosite. **Neues Jahrbuch fur Mineralogie. Monatshefte**, Stuttgart, v.9, p.406-417, 1976.

TOLEDO, M.C.M. Os fosfatos aluminosos da série da crandallita: uma revisão. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 20, n. 1/2, p. 49-63, 1999.

TOLEDO, M.C.M. O grupo da crandallita no manto laterítico sobre o maciço carbonatítico de Catalão I, GO – Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 71-95, 2000.

TOLEDO, M.C.M.; FERRARI, V.C.; ALCOVER NETO, A.; FONTAN, F.; MARTIN, F.; SANTOS, C.N.; CARVALHO, F.M.S. Fosfatos aluminosos com ferro do grupo da crandallita nas coberturas lateríticas de Catalão I, Juquiá e Tapira, Brasil, e Chiriguelo, Paraguai. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 389-402, 2002.

3 AVALIAÇÃO AGRONÔMICA DA CRANDALLITA CALCINADA DE TRÊS DEPÓSITOS FOSFÁTICOS BRASILEIROS

Resumo

Amostras do manto de alteração intempérica contendo material crandallítico de três depósitos fosfáticos brasileiros, Tapira, Catalão e Juquiá foram caracterizadas, calcinadas e avaliadas agronomicamente a fim de investigar a capacidade de fornecer P para plantas de arroz-de-sequeiro e arroz inundado. O processo de calcinação aumentou o teor de P total e de P solúvel em citrato neutro de amônio (CNA) de todas as amostras. A solubilidade em CNA das amostras originais de Tapira, Catalão e Juquiá foi de aproximadamente 5% do teor de P total, enquanto para as amostras calcinadas foi de 54, 16 e 53%, respectivamente. Em um experimento em casa-de-vegetação aplicaram-se quantidades de 0, 10, 20, 40, 80 e 120 mg de P kg⁻¹ de terra das amostras calcinadas e de fosfato monocálcico a amostras de terra de um Planossolo Háplico e cultivou-se com arroz-de-sequeiro e arroz inundado por 65 dias. Os resultados mostraram que as amostras calcinadas aumentaram a produção de matéria seca da parte aérea e a quantidade de P acumulado com o aumento das quantidades de P adicionadas em ambas as culturas. Tapira e Juquiá foram mais eficientes para arroz inundado do que para arroz-de-sequeiro. Os valores calculados da eficiência agronômica relativa de Tapira, Catalão e Juquiá, em relação ao fosfato monocálcico, foram 57, 48 e 53% para a produção de matéria seca para o arroz-de-sequeiro e 64, 50 e 69% para o arroz inundado, respectivamente.

Palavras-chave: fertilizante fosfatado; fósforo; fosfato de alumínio; calcinação; arroz-de-sequeiro; arroz inundado

Agronomic evaluation of calcined crandallite from three Brazilian phosphate deposits

Abstract

Samples from the weathering layer containing crandallite of three Brazilian phosphate deposits, Tapira, Catalão, and Juquiá, were characterized, calcined, and agronomically evaluated to investigate their condition to provide P to plants. Calcination process increased the content of total P and neutral ammonium citrate (NAC) soluble P of all samples. The NAC solubility of original Tapira, Catalão, and Juquiá was about 5% of total P, whereas for calcined samples it was 54, 16, and 53%, respectively. In a greenhouse study, rates of P were applied at 0, 10, 20, 40, 80, and 120 mg P kg⁻¹ with the calcined materials and monocalcium phosphate to an Ultisol cropped with upland and flooded rice for 65 d. The results showed that the calcined P samples increased dry matter yield and P uptake with increasing rates of P applied for both crops. Tapira and Juquiá were more effective for flooded than upland rice. The calculated values of relative agronomic effectiveness of Tapira, Catalão, and Juquiá with respect to

monocalcium phosphate were 57, 48, and 53% in dry matter yield for upland rice and 64, 50, and 69% for flooded rice, respectively.

Keywords: phosphate fertilizer; phosphorus; aluminum phosphate; calcination; upland rice; flooded rice

3.1 Introdução

Crandallita é um grupo de fosfatos aluminosos hidratados que ocorre, geralmente, sob condições de intemperização de material fosfático primário, especialmente rochas sedimentares, como depósitos marinhos, e rochas ígneas alcalinas (TOLEDO, 1999). Sua fórmula química geral é $X Al_3 (PO_4) (PO_3OH) (OH)_6$, onde o sítio X pode ser ocupado por cátions como Ca, Sr, Ba, Pb ou ETR⁵ em proporções variadas (TOLEDO, 1999).

Apesar de ser um material impróprio para a fabricação de superfosfatos ou ácido fosfórico, devido ao elevado conteúdo de impurezas catiônicas, a crandallita foi estudada pela primeira vez como fertilizante fosfatado para aplicação direta na Austrália pela CIPC (Christmas Island Phosphate Commission) (HOARE, 1980). Doak et al. (1965) demonstraram que o aquecimento desse mineral a temperaturas de aproximadamente 500 °C resultava na solubilização de 70% do fósforo total em solução de citrato neutro de amônio (CNA), tornando-o tão eficiente quanto o superfosfato para produção de pastagem. Gilkes e Palmer (1979) estudaram a calcinação de material crandallítico do depósito de Christmas Island/Austrália. Os resultados da análise por difratometria de raios-X mostraram que a estrutura cristalina da crandallita era desorganizada quando aquecida a temperaturas em torno de 450 a 700 °C e novas fases minerais formavam-se sob temperaturas mais elevadas, por exemplo, Phosphocristoballita e Whitlockita. A desorganização cristalina, segundo os autores, ocorria devido à perda da água de hidratação resultando na solubilização de 90% do P total em CNA.

A utilização agrônômica de fertilizantes contendo material crandallítico calcinado para aplicação direta no solo foi então encorajada, e, conseqüentemente, esse material foi comercializado mundialmente sob o nome de Calciphos (Christmas Island/Austrália) e Phospal (Thies/Senegal). A eficiência agrônômica relativa (EAR) destes produtos sob diferentes condições de solo apresentaram resultados divergentes. Bolland e Gilkes (1987) compilaram

⁵ Elementos terras raras, série dos lantanídeos da tabela periódica.

dados de 194 publicações de experimentos à campo e casa-de-vegetação feitos com aqueles dois fertilizantes e encontraram que uma grande variação dos valores de EAR, em relação a superfosfatos, foi obtida com a sua utilização. Baixos valores de EAR foram observados em experimentos com solos altamente responsíveis à aplicação de fósforo, enquanto altos valores de EAR ocorreram apenas para solos arenosos nos quais o fósforo solúvel em água era rapidamente lixiviado.

No Brasil, os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita têm sido descritos em diferentes regiões brasileiras como os depósitos fosfáticos nos estados do Maranhão e Pará (OLIVEIRA; COSTA, 1984; LIMA; REYMÃO, 1983) e na região sudeste (TOLEDO, 2000; TOLEDO et al., 2002). A utilização agrônômica de fosfatos aluminosos do Maranhão foi avaliada por Braun (1983) e Câmara, Ribeiro e Fernandes (1984). Estes autores, em estudos de solubilidade em CNA do material crandallítico após a calcinação com diferentes temperaturas, obtiveram resultados semelhantes aos apresentados para o Calciphos em que o material calcinado foi capaz de aumentar a produção de matéria seca de plantas de milho cultivadas em dois solos diferentes.

É sabido que a solubilidade de fosfatos de ferro e alumínio aumenta com o aumento do valor de pH, bem como que o pH do solo aumenta com a inundação. Por conseguinte, o objetivo deste estudo foi determinar a eficiência agrônômica do material crandallítico calcinado oriundo de três depósitos fosfáticos brasileiros para as culturas do arroz-de-sequeiro e inundado.

3.2 Desenvolvimento

3.2.1 Material e métodos

Preparação e caracterização das amostras

Amostras contendo fosfatos aluminosos do grupo da crandallita foram coletadas do manto de intemperismo laterítico de três depósitos fosfáticos (Juquiá-SP, Catalão-GO e Tapira-MG) e secas ao ar. Sub amostras foram separadas por peneiramento mesh 100 (0,150 mm) e 5 gramas foram colocadas em forno elétrico tipo mufla durante 2 horas a 500 °C para ser calcinadas. Isto foi feito pois o trabalho de Gilkes e Palmer (1979) demonstrou que a calcinação

do material crandallítico nesta temperatura e tempo foi suficiente para alcançar o máximo da solubilidade do fósforo em solução de citrato neutro de amônio (CNA).

As amostras não tratadas termicamente foram analisadas por espectrometria de fluorescência de raios-X para caracterização química e as amostras tratadas e não tratadas foram analisadas utilizando-se a técnica de difratometria de raios-X. Sub amostras foram passadas em pó em um difratômetro de raios-X, anodo de cobre ($\text{CuK}\alpha$ 1,54Å), velocidade de varredura de $1,2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, varredura de 3° a $90^\circ 2\theta$, tensão de aceleração de 40kV e corrente de 40 mA. Os dados foram analisados utilizando o programa computacional PC-APD/PHILIPS e comparados às fichas de identificação do JCPDS (1980).

Os teores de fósforo (P) total e solúvel em CNA ou água foram determinados pelo método gravimétrico (EMBRAPA, 1999). Para o conteúdo de P total, 1 grama da amostra foi digerida usando uma mistura de ácidos HNO_3/HCl concentrados na relação 3:1 em volume. A solubilidade foi avaliada extraíndo-se 1 grama da amostra com 100 mL de água destilada ou de solução CNA a 65°C , sob agitação constante por uma hora seguida de filtração, e a concentração de P no filtrado foi determinada por precipitação do íon ortofosfato com molibdato de quinolina.

Avaliação agronômica em casa-de-vegetação

Um estudo em casa-de-vegetação foi conduzido com amostras de terra de um Planossolo Háplico contendo 204, 347 e 449 g kg^{-1} de argila, silte e areia, respectivamente. A análise química da amostra apresentou 3 mg de P-resina kg^{-1} , 1,3; 0,8; 0,1; 0,2 e 1,2 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} , e H+Al, respectivamente, e pH em água 5,6 (1:2, relação solo:água) (RAIJ; QUAGGIO, 2001). As amostras do material crandallítico foram inicialmente separadas por peneiramento 100 mesh ($<150 \mu\text{m}$) e calcinadas durante 2 horas com temperatura de 500°C antes de ser misturadas às amostras de terra. As fontes de P foram misturadas com 3 kg de terra nas quantidades de 0, 10, 20, 40, 80 e 120 mg de P kg^{-1} de terra como P total. O fosfato monocálcico (FMC) foi utilizado como fonte padrão de P solúvel em água. Outros nutrientes foram adicionados nas quantidades de 200 mg de N kg^{-1} como uréia e 200 mg de K kg^{-1} como KCl, e uma solução de nutrientes foi adicionada para fornecer 96 mg de Mg, 135 mg de S, 5 mg de Cu, 11 mg de Zn, 8 mg de Mn, 2 mg de B e 0,2 mg de Mo por kilograma de terra. Os vasos

foram arranjados em um esquema de blocos completos casualizados com três repetições (Tabela 1 do apêndice B). Dez sementes de arroz-de-sequeiro (cultivar IAC 202) foram colocadas em cada vaso a uma profundidade média de 1 cm e desbastadas para duas plantas 15 dias após a emergência. Água deionizada foi adicionada aos vasos a fim de manter a umidade em 75 % da capacidade de campo durante todo o experimento. Plântulas de arroz inundado (cultivar Epagri-109) foram cultivadas em uma mistura de areia e vermiculita expandida (50:50) por 15 dias e então 2 plântulas foram transplantadas por vaso. A terra dos vasos foi inundada com uma lâmina d'água de 0,5 cm por 2 semanas antes do transplântio. Após o transplântio, a lâmina d'água foi elevada para 2 cm até a colheita das plantas.

As plantas foram colhidas cortando-se a parte aérea 65 dias após a germinação para o arroz-de-sequeiro e após o transplântio para o arroz inundado, em seguidas secas em estufa com circulação de ar forçada a 65 °C até peso constante. A concentração de P em amostras do tecido moído da parte aérea foi determinada após digestão da amostra com HNO₃-HClO₄ pelo método do molibdovanadato (EMBRAPA, 1999). Após a colheita, coletou-se uma amostra de 25 gramas da terra de cada vaso de arroz-de-sequeiro e arroz inundado, que foram secas ao ar e separadas por peneiramento de 2 mm, e o teor de P foi determinado por extração com resina trocadora de íons (P-resina) (RAIJ; QUAGGIO, 2001).

Análise dos dados

As relações entre a produção de matéria seca ou a quantidade de P acumulado e a quantidade de P aplicada, a quantidade de P-resina e a quantidade de P aplicada, e produção de matéria seca ou P acumulado e a quantidade de P-resina foram avaliadas utilizando-se procedimentos de regressão (SAS INSTITUTE, 1996)

Exceto para as relações entre a produção de matéria seca ou P acumulado e a quantidade de P-resina, uma análise de regressão múltipla usando uma variável modelo foi utilizada para todas as fontes de P, como descrito por Chien, Friesen e Hamilton (1988). Isto resultou em um intercepto comum e um único valor de desvio padrão da resposta e coeficiente de determinação (R^2) para as quatro equações de regressão (uma para cada fonte de P). Três funções de resposta (linear, semilogarítmica e raiz quadrada) foram testadas para descrever a relação entre os

parâmetros estudados, e aquela apresentando o maior coeficiente de determinação e com o menor desvio padrão da média foi escolhido. Os modelos testados foram os seguintes:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_i X + \varepsilon_i, X \geq 0, \quad [1]$$

$$Y_i = \beta_0 + \beta_i \ln X + \varepsilon_i, X \geq 1, \quad [2]$$

$$Y_i = \beta_0 + \beta_i X^{1/2} + \varepsilon_i, X \geq 0, \quad [3]$$

onde Y_i é a produção de matéria seca, P acumulado ou P extraído pela resina obtidos com a fonte i , X é a quantidade de P aplicada, β_i é o coeficiente angular da regressão para a fonte i , β_0 é o ponto comum de intercepção das regressões com o eixo Y, e ε_i o termo de erro para a regressão proposta.

A eficiência agrônômica relativa (EAR) foi calculada para cada fonte de P e definida como a razão entre dois coeficientes angulares:

$$EAR_i = \beta_i / \beta_{FMC} \times 100 \quad [4]$$

onde β_i é o coeficiente angular da regressão para as fontes de P testadas e β_{FMC} o coeficiente angular da regressão para a fonte padrão de P, o FMC. Essa expressão permite classificar as fontes de P com relação ao FMC de acordo com o potencial agrônômico para produzir resposta (CHIEN; SALE; FRIESEN, 1990). Com o uso da EAR foi possível comparar a eficiência das fontes de P entre o arroz-de-sequeiro e inundado, mesmo tendo sido utilizados diferentes cultivares e métodos de cultivo.

3.2.2 Resultados e discussão

Caracterização e solubilidade

As características químicas e a composição mineralógica das amostras originais e calcinadas são mostradas na tabela 3.1. Óxidos de silício, alumínio e ferro em diferentes

proporções compõem mais de 50% das amostras, o que está de acordo com as fases minerais detectadas pela análise de difratometria de raios-X. O teor de P total das amostras variou de 12 a 79 g de P kg⁻¹ e aumentou com o processo de calcinação. O efeito mais importante ocorreu na solubilidade das amostras avaliada pela extração da amostra com solução de citrato neutro de amônio (CNA). Tapira, Catalão e Juquiá apresentaram aumento nos valores do teor de P solúvel em CNA de menos de 5% do P total, nas amostras originais, para 54, 16 e 53% do P total nas amostras calcinadas, respectivamente. De acordo com a análise por difratometria de raios-X, a crandallita foi o único mineral fosfático presente nas amostras originais.

Após o processo de calcinação, os picos de identificação desse mineral não foram mais detectados pela análise, indicando ter havido a desestruturação cristalina do material, enquanto picos de hematita substituíram os picos de goethita (Figura 3.1). A mesma alteração foi observada em amostras de Christmas Island contendo material crandallítico (GILKES; PALMER, 1979; BOLLAND; GILKES, 1987). Os autores concluíram que a transformação desse mineral após o aquecimento a 500 °C durante 2 horas, devido à perda de água de hidratação, foi o fator responsável pelo aumento na solubilidade em CNA.

Tabela 3.1 - Propriedades químicas¹ e composição mineralógica² das amostras originais e calcinadas de Tapira-MG, Catalão-GO, and Juquiá-SP

Análises	Tapira	Catalão	Juquiá
		g kg ⁻¹	
<i>Amostra original</i>			
SiO ₂	273	204	25
TiO ₂	55	118	26
Al ₂ O ₃	266	56	199
Fe ₂ O ₃	212	399	280
MgO	1,5	9,5	0,7
CaO	6,2	17,7	26,9
Na ₂ O	0,1	0,1	3,6
K ₂ O	2,1	0,8	<0,1
MnO	1,3	5,9	8,8
Perda ao fogo	121,2	72,7	138,4
P total	12	24	79
P solúvel em CNA ³	< 1	< 1	4,6
P solúvel em água	0	0	0
Fases minerais	Quartzo, caolinita, goethita, anatásio, crandallita	Quartzo, goethita, caolinita, anatásio, crandallita	Goethita, caolinita, crandallita
<i>Amostra calcinada</i>			
P total	16	25	90
P solúvel em CNA	8,7	4	48
P solúvel em água	< 1	< 1	< 1

¹ Conteúdo de óxidos de cátions foi determinado por espectrometria de fluorescência de raios-x; P total e solúvel foram determinados pelo método do molibdato de quinolina (EMBRAPA, 1999).

² Composições mineralógicas foram definidas por difratometria de raios-x.

³ CNA, solução de citrato neutro de amônio.

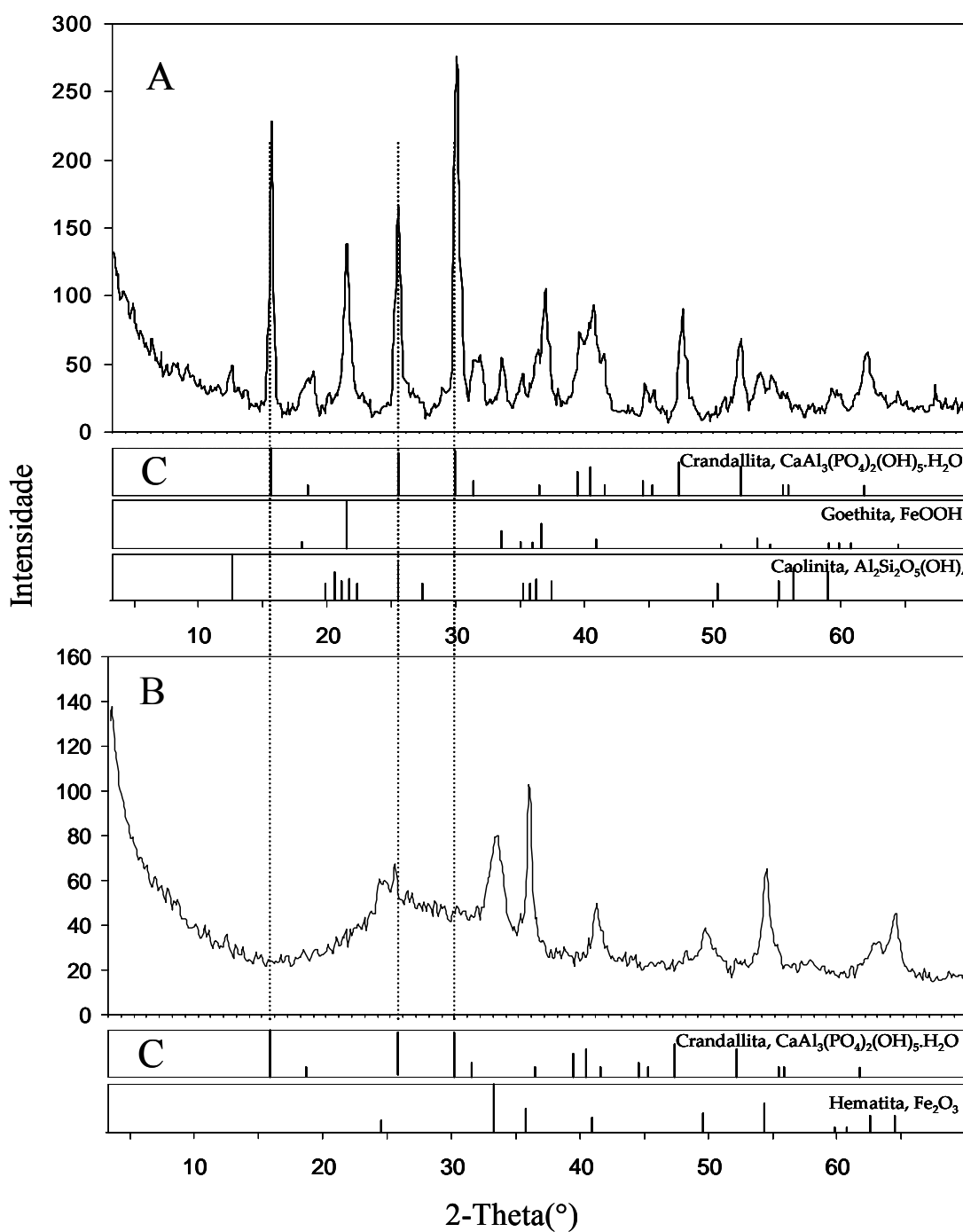


Figura 3.1 - Difrátogramas de raios-X da (A) amostra original de Jiquiá-SP e (B) após a calcinação (2 horas, 500 °C), e (C) as linhas espectrais 2-Theta (°) dos minerais identificados com o programa computacional PC-APD/PHILIPS nas respectivas amostras

Avaliação agronômica

Os dados originais de matéria seca produzida, P acumulado pela parte aérea das plantas e P disponível nas amostras de terra para as culturas do arroz-de-sequeiro e arroz inundado estão apresentados nas tabelas 2, 3, 4, 5, 6 e 7 do apêndice B, respectivamente. A relação entre a produção de matéria seca (PMS) ou a quantidade de P acumulado pelo arroz-de-sequeiro e a dose de P aplicada foi melhor descrita pelo modelo da raiz quadrada (Figura 3.2 e Tabela 3.2). Tapira, Catalão e Juquiá foram semelhantes mas não tão eficientes quanto o FMC em aumentar a produção de matéria seca ou P acumulado pelo arroz-de-sequeiro. Os valores de EAR calculados foram Tapira = 57%, Catalão = 48% e Juquiá = 53% para a PMS. Para a quantidade de P acumulado, os valores calculados de EAR foram Tapira = 43%, Catalão = 42% e Juquiá = 40% (Tabela 3.2).

O modelo linear ($R^2 = 0,93$) foi o que melhor explicou a relação entre a quantidade de P extraído pela resina e a dose de P aplicada (Figura 3.3). O fósforo disponível medido pela resina mostrou que o FMC foi a fonte de P mais eficiente, Juquiá e Tapira foram semelhantes, mas Catalão não foi tão eficiente quanto Juquiá em fornecer P para as plantas de arroz-de-sequeiro. O P extraído pela resina das amostras de solo coletadas após a colheita das plantas correlacionou significativamente com a PMS (modelo semilogarítmico, $R^2 = 0,83$) ou com o P acumulado (modelo linear, $R^2 = 0,85$) (Figura 3.4).

Tabela 3.2 - Parâmetros estimativos das regressões ajustadas para os modelos que descrevem a relação entre a produção de matéria seca ou fósforo acumulado por plantas de arroz-de-sequeiro e arroz inundado em função da dose de P, e eficiência agrônômica relativa das fontes com relação ao fosfato monocálcico (FMC) para plantas de arroz-de-sequeiro e arroz inundado

Fonte de P	Parâmetros de regressão†		EAR‡	
	PMS	P acumulado	PMS	P acumulado
			%	
	<u>Arroz-de-sequeiro</u>			
Intercepto	β_0	14,8		
FMC	β_1	2,07**	6,89**	100
Tapira	β_2	1,18**	2,94**	57
Catalão	β_3	1,00**	2,92**	48
Juquiá	β_4	1,11**	2,74**	53
No. de observações		63		63
Sy^{\wedge}		3,13		9,50
SE(β)		0,11		0,33
	<u>Arroz inundado</u>			
Intercepto	β_0	13,9	10,12	
FMC	β_1	2,79**	0,86**	100
Tapira	β_2	1,77**	0,41**	64
Catalão	β_3	1,40**	0,36**	50
Juquiá	β_4	1,66**	0,51**	69
No. de observações		63		63
Sy^{\wedge}		2,78		9,86
SE(β)		0,10		0,04

† Arroz-de-sequeiro – modelo para PMS e P acumulado: $Y = \beta_0 + \beta X^{1/2}$; Arroz inundado – modelo para PMS: $Y = \beta_0 + \beta X^{1/2}$ e P acumulado: $Y = \beta_0 + \beta X$.

‡ $EAR = (\beta_i/\beta_{FMC}) \times 100$, $i =$ outras fontes de P.

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

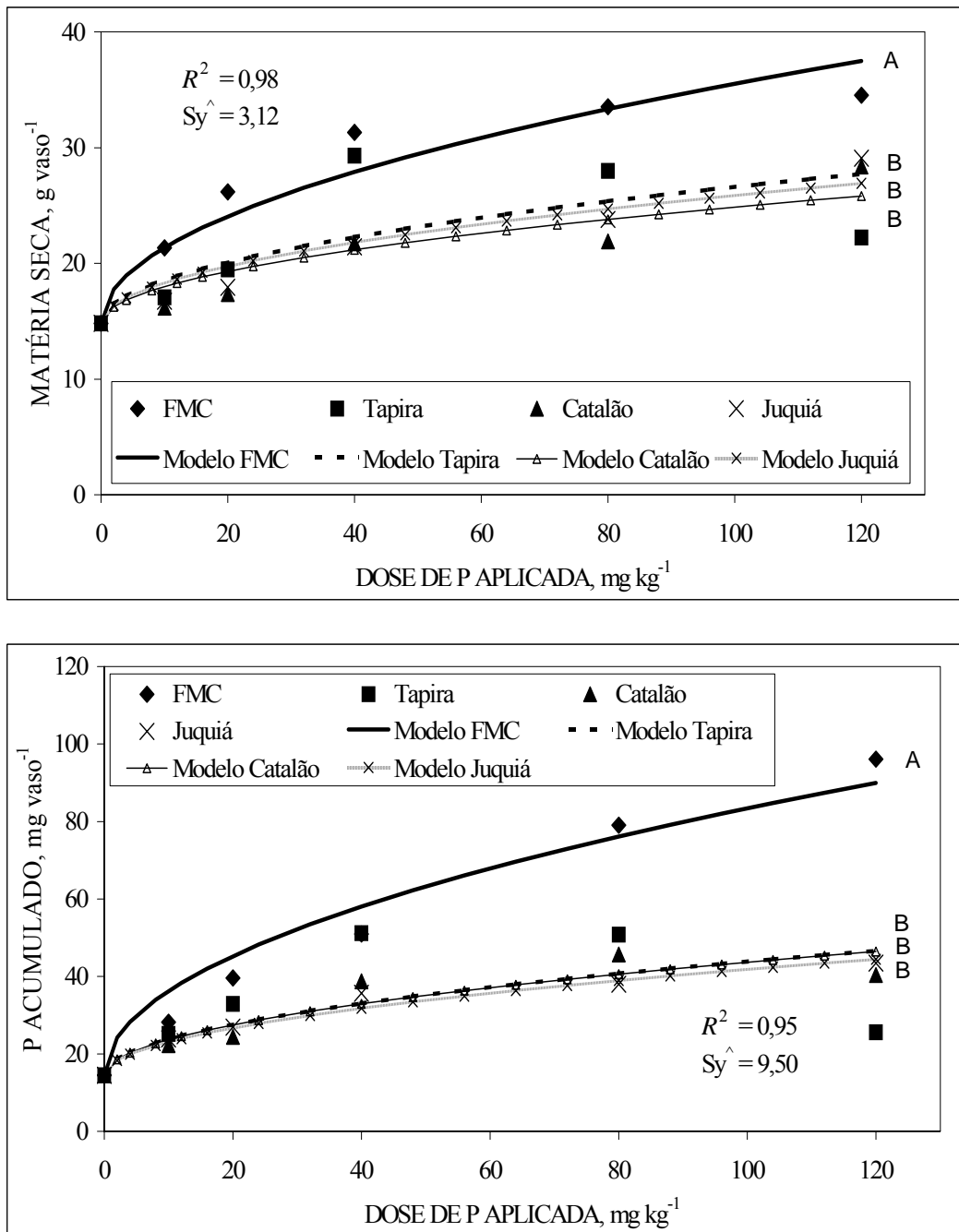


Figura 3.2 - Efeito das fontes e doses de fósforo na produção de matéria seca ou quantidade de P acumulado por plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra de um Planossolo Háplico. Modelos seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente entre si ($p \leq 0,05$). FMC, fosfato monocálcico

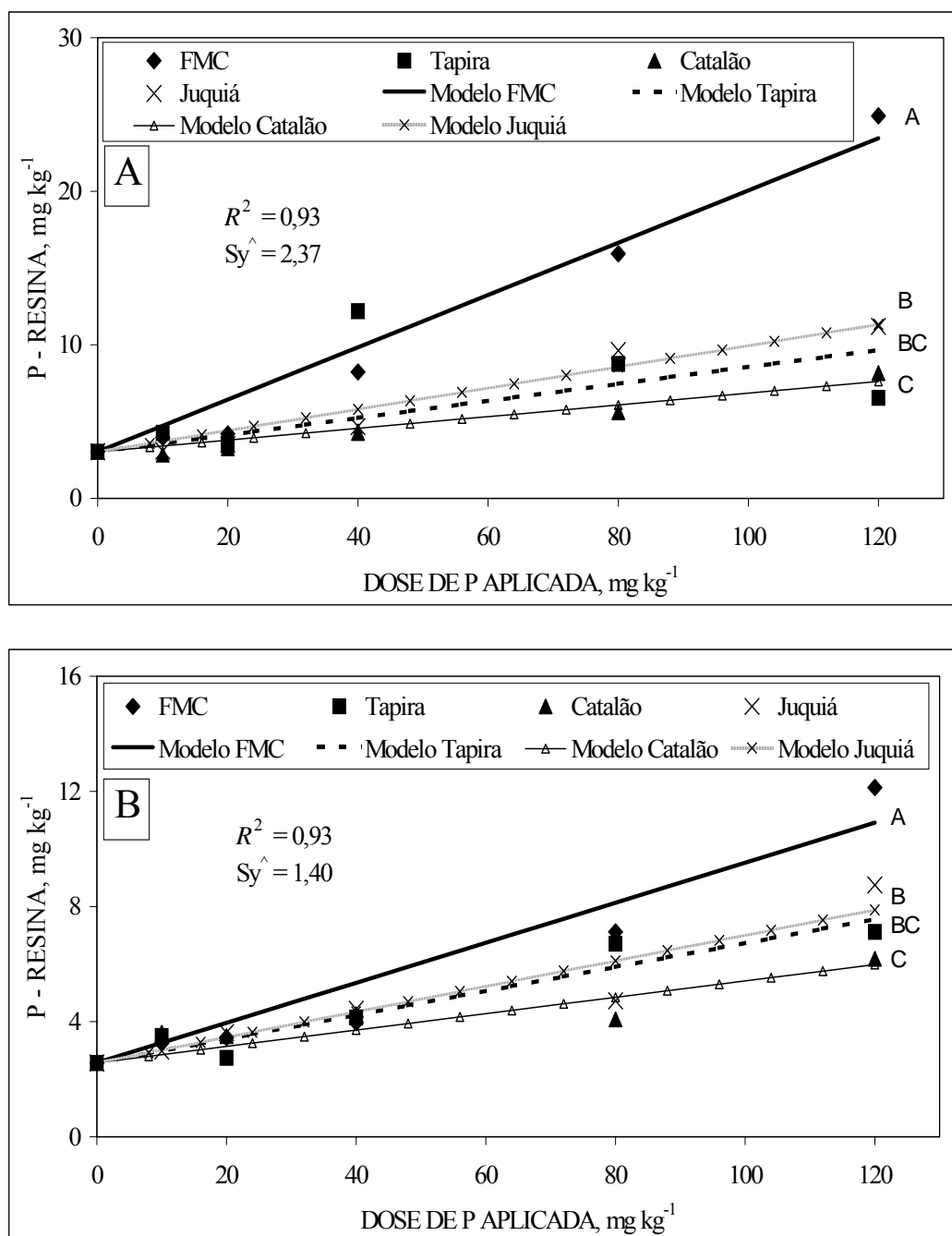


Figura 3.3 - Efeito das fontes e doses de fósforo nos teores de P extraído pela resina trocadora de íons (P-resina) de amostras de terra de um Planossolo Háplico coletadas após a colheita de (A) arroz-de-sequeiro e (B) arroz inundado. Modelos seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente entre si ($p \leq 0,05$). FMC, fosfato monocalcico

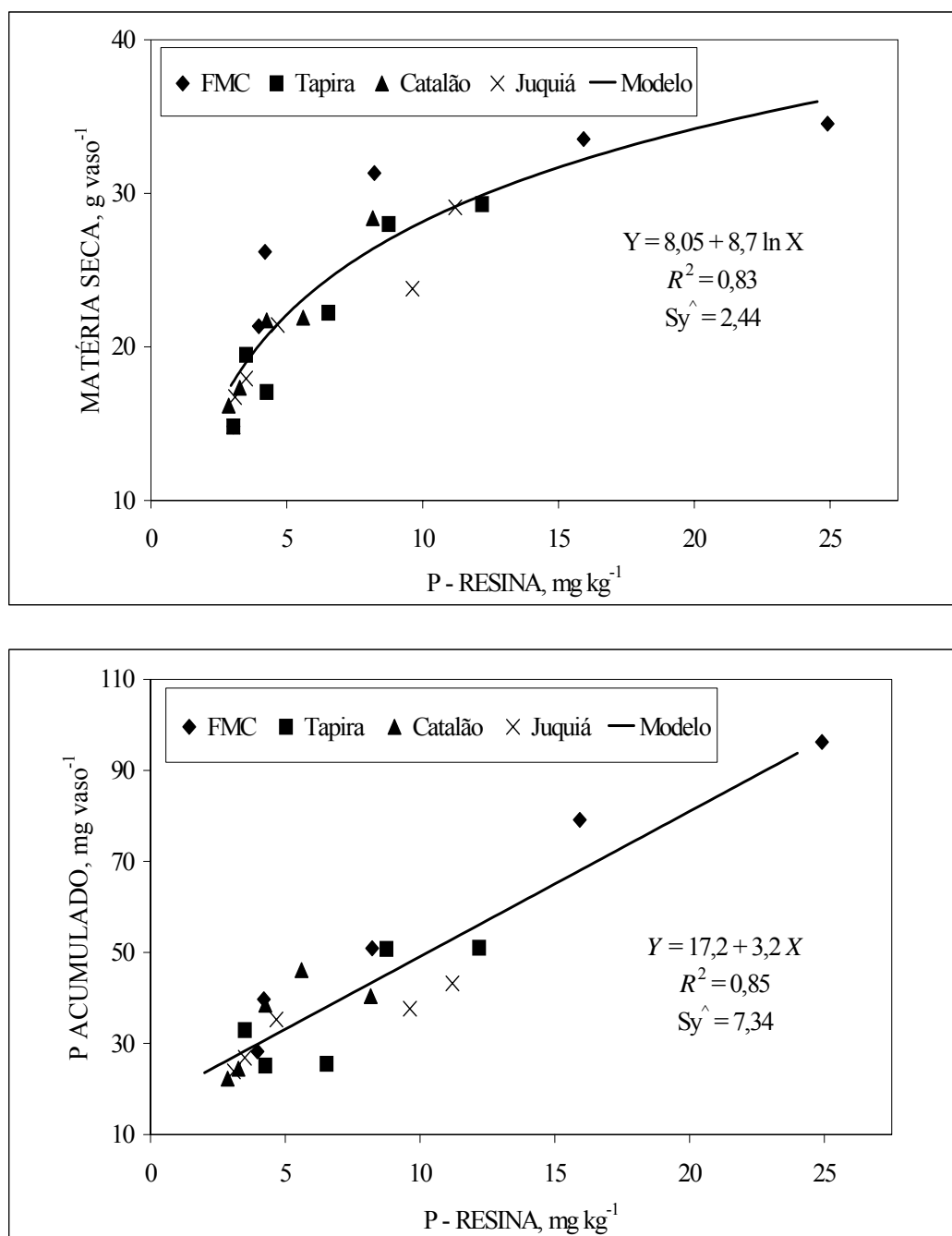


Figura 3.4 - Relação entre o P extraído pela resina trocadora de íons (P-resina) e a produção de matéria seca ou a quantidade de P acumulado por plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra de um Planossolo Háplico. FMC, fosfato monocálcico

Para o arroz inundado, os modelos da raiz quadrada e linear foram os que melhor descreveram a relação entre a produção de matéria seca ou a quantidade de P acumulado e a dose de P, respectivamente (Figura 3.5 e Tabela 3.2). O FMC foi a fonte de P mais eficiente no aumento da PMS ou P acumulado do arroz inundado. Para a produção de matéria seca, Tapira e Juquiá foram semelhantes mas Catalão não foi tão eficiente quanto Tapira. Tapira e Juquiá foram igualmente eficientes mas Catalão não foi semelhante a Juquiá em aumentar o P acumulado para o arroz inundado (Tabela 3.2). Os valores de EAR calculados foram Tapira = 64%, Catalão = 50% e Juquiá = 69% para a PMS do arroz inundado. Para a quantidade de P acumulado, os valores calculados de EAR foram Tapira = 48%, Catalão = 42% e Juquiá = 59%.

A relação entre o P extraído pela resina e a dose de P aplicada foi melhor explicada pelo modelo linear ($R^2 = 0,93$) (Figura 3.3). Assim como para o arroz-de-sequeiro, o FMC foi a fonte de P mais eficiente, Juquiá e Tapira foram semelhantes, mas Catalão não foi tão eficiente quanto Juquiá em disponibilizar P para o arroz inundado. O fósforo extraído pela resina das amostras de terra coletadas após a colheita do arroz inundado correlacionou significativamente com a PMS (modelo linear, $R^2 = 0,68$) ou com o P acumulado (modelo raiz quadrada, $R^2 = 0,82$) (Figura 3.6). O método da resina trocadora de ânions mostrou-se ser adequado para avaliar a disponibilidade de P para ambas as culturas do arroz-de-sequeiro e inundado, como também observado por Teo, Beyrouy e Bgur (1995).

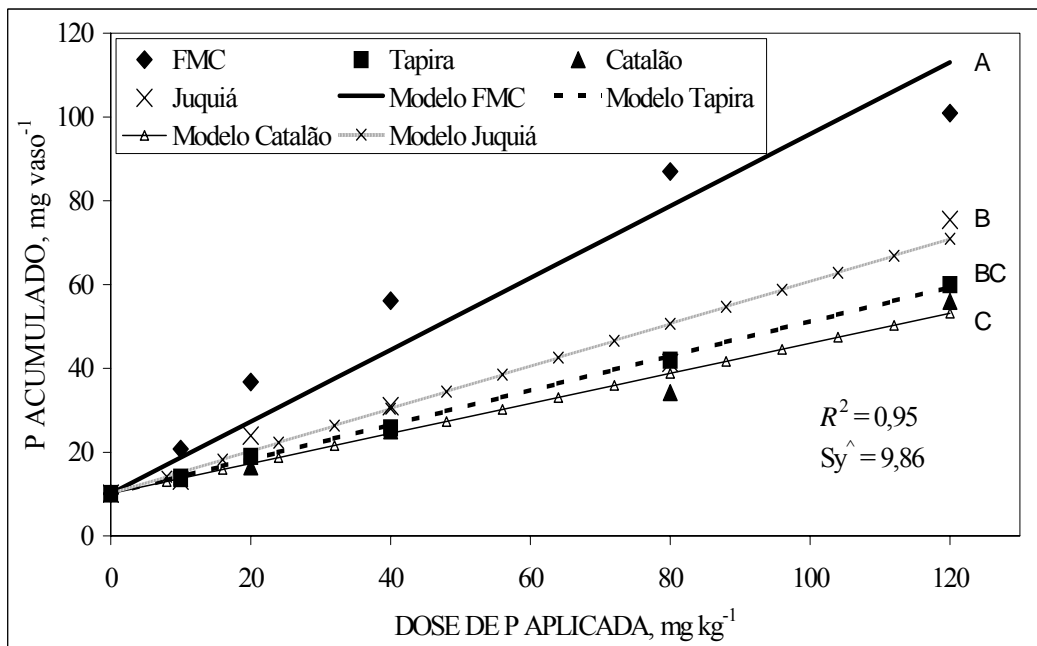
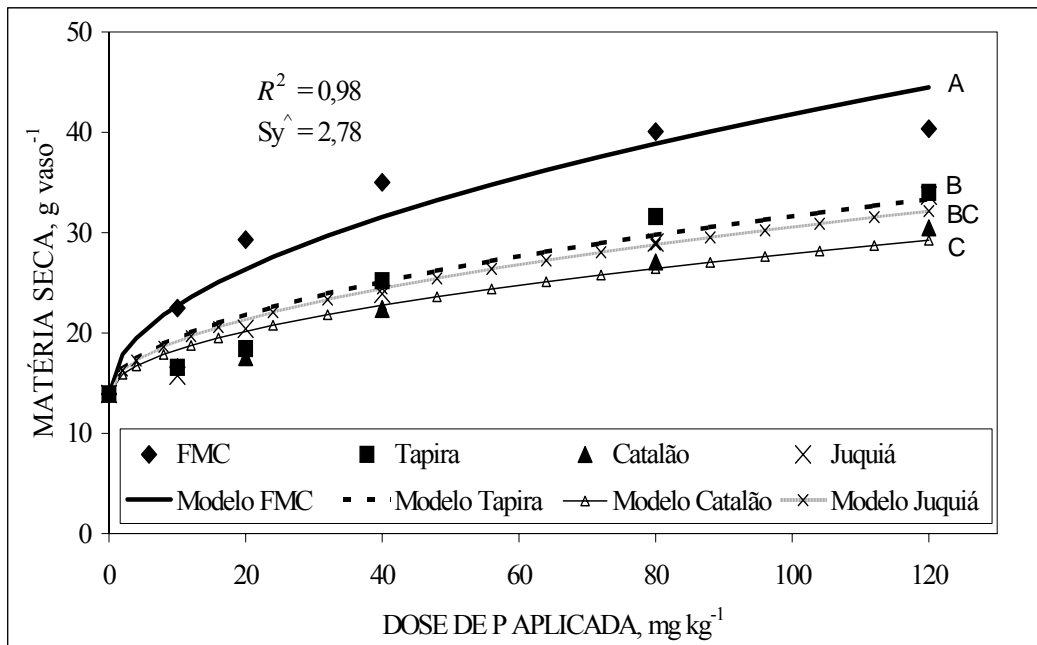


Figura 3.5 - Efeito das fontes e doses de fósforo na produção de matéria seca ou quantidade de P acumulado por plantas de arroz inundado cultivadas em amostras de terra de um Planossolo Háplico. Modelos seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente entre si ($p \leq 0,05$). FMC, fosfato monocálcico

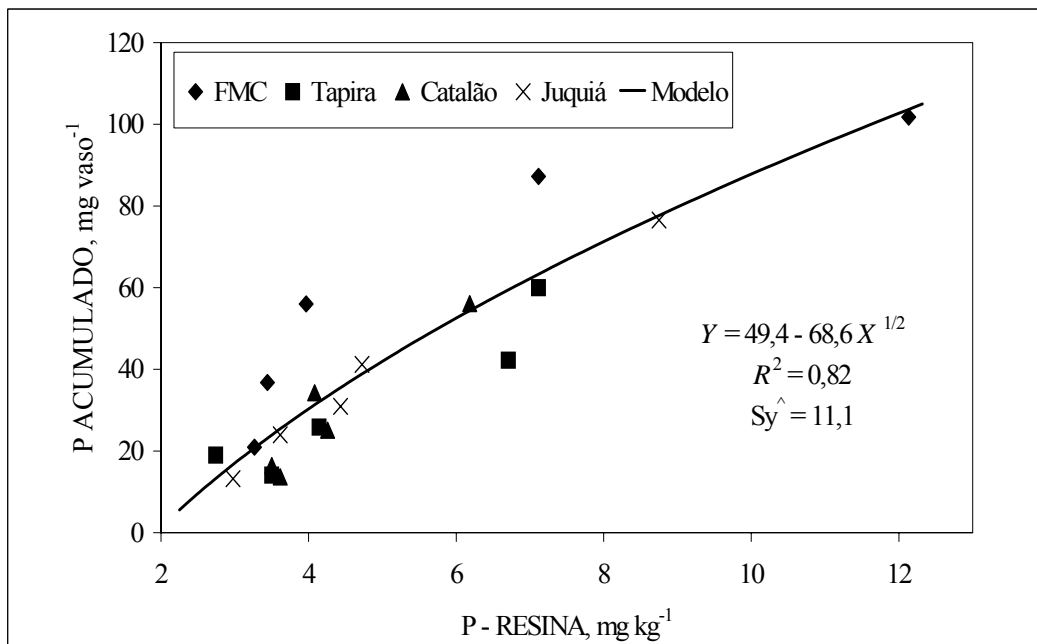
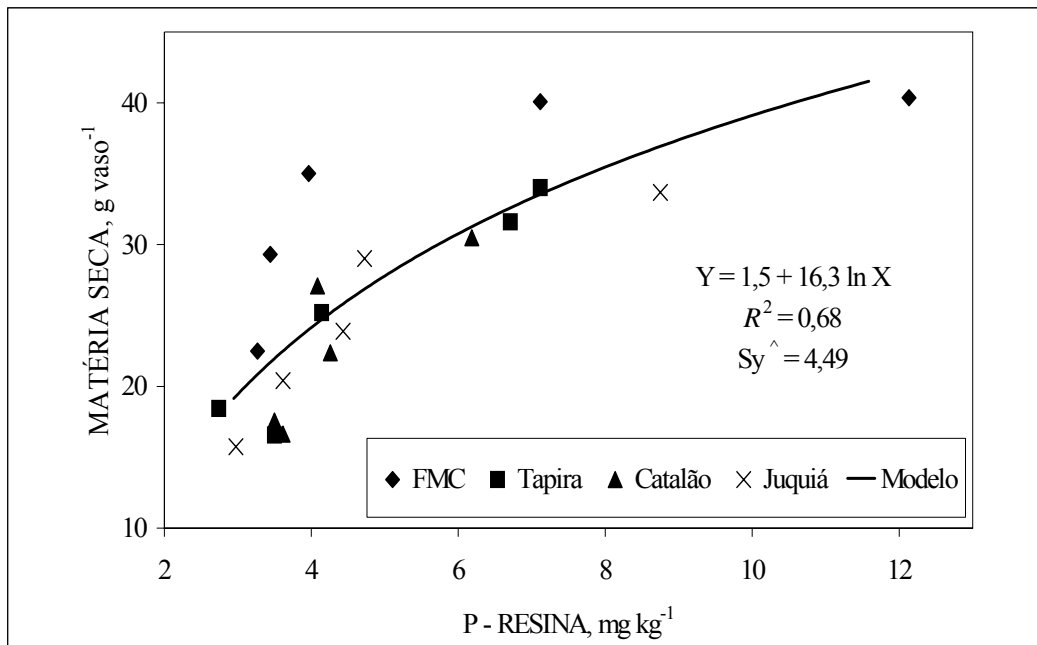


Figure 3.6 - Relação entre o P extraído pela resina trocadora de íons (P-resina) e a produção de matéria seca ou a quantidade de P acumulado por plantas de arroz inundado cultivadas em amostras de terra de um Planossolo Háplico. FMC, fosfato monocálcico

Devido à menor quantidade de P solúvel em CNA, em comparação com Juquiá e Tapira (Tabela 3.1), Catalão apresentou menores valores de EAR para a PMS ou P acumulado para arroz-de-sequeiro e para o arroz inundado. Esse menor valor para a solubilidade de P pode estar associado à não completa desestruturação cristalina do mineral com o processo de aquecimento, uma vez que apenas 16% do P total presente na amostra de Catalão foi solúvel em CNA após a calcinação, enquanto para Tapira e Juquiá os valores foram 54 e 53%, respectivamente.

A produção de matéria seca e o P acumulado pelo arroz-de-sequeiro cultivado com adição da amostra calcinada de Tapira foram deprimidos quando altas doses de P foram aplicadas, por exemplo 80 e 120 mg de P kg⁻¹ de solo (Figura 3.2). A possível explicação pode ser o elevado conteúdo de alumínio presente nessa amostra, 266 g de Al₂O₃ kg⁻¹ (Tabela 3.1). Como a quantidade aplicada das fontes ao solo foi baseada no teor de P total, consequentemente, a quantidade da amostra de Tapira aplicada foi muito alta. Dessa maneira, valores calculados de 1.300 e 1.950 mg de Al kg⁻¹ de terra foram aplicadas indiretamente, o que pode ter afetado o desenvolvimento das plantas, embora nenhum sintoma visual de toxidez por alumínio tenha sido verificado na parte aérea das plantas.

As amostras calcinadas apresentaram desempenho semelhante, com valores de EAR de 53% em média para arroz-de-sequeiro. Esses valores foram maiores do que os obtidos por Palmer, Bolland e Gilkes (1979) para a PMS de trigo durante os estádios iniciais cultivado em solo arenoso (30% em relação ao superfosfato simples). No entanto, IFDC (1998) avaliou o desempenho de amostras de material crandallítico calcinadas de Christmas Island, Austrália, com arroz-de-sequeiro cultivado em um solo de textura franco-argilosa mostrando que a fonte alternativa foi tão eficiente quanto o superfosfato triplo em aumentar a PMS. O desempenho de materiais calcinados contendo fosfatos aluminosos do grupo da crandallita parece ser favorecido pelo conteúdo de argila do solo, funcionando como um efeito dreno, ajudando a solubilizar P das amostras.

Para o arroz inundado, os valores de EAR, 61% em média com relação ao FMC, foram aumentados em comparação com arroz-de-sequeiro. Isto pode estar relacionado às alterações físico-químicas ocorridas sob condição de inundação do solo, que beneficiariam o desempenho de fosfatos aluminosos: redução de Fe³⁺ para Fe²⁺, hidrólise do alumínio e mineralização da matéria orgânica do solo (PONNAMPERUMA, 1972). Esses fatores podem ter ocorrido simultaneamente e favorecido a dissolução desses materiais.

A utilização de fontes alternativas de P, não solúveis em água, tem sido investigada em decorrência do breve futuro disponível para o uso de rochas fosfáticas de elevada pureza apatítica para a produção de fertilizantes solúveis. Prochnow et al. (2003) investigaram o desempenho agrônomico de impurezas fosfáticas do tipo Fe-P, presentes em superfosfatos como impurezas catiônicas, com baixa solubilidade em água. Esses autores observaram para a impureza H-14 ($\text{Fe}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) valores de EAR de 72 e 73% para a PMS e P acumulado, respectivamente, em relação ao FMC, para arroz-de-sequeiro e 102 e 104% para a PMS e P acumulado, respectivamente, em relação ao FMC, para o arroz inundado. Os autores concluíram que fertilizantes acidulados com apenas 11 a 17% de P solúvel em água (PSA) eram capazes de produzir 90% da produção de matéria seca máxima para arroz inundado enquanto que para o arroz-de-sequeiro o requerimento foi de 35 a 43% de PSA.

Resultados como este mostram que rochas fosfáticas de qualidade marginal para a produção industrial de fertilizantes não são utilizadas apropriadamente como fontes de P. No caso dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, sua presença no manto de alteração intempérica de jazidas fosfáticas é incômoda, tanto que o processo de lavra rejeita esse material. Como apresentado neste trabalho, os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita podem ser utilizados como fertilizante fosfatado para plantas sob condições de sequeiro ou inundação mas novas investigações precisam ser feitas para determinar as melhores condições agrônomicas e econômicas para sua utilização.

3.3 Considerações finais

A calcinação das amostras por 2 horas a 500 °C provou ser um método eficiente para aumentar a solubilidade da crandallita em solução extratora de citrato neutro de amônio devido à perda de cristalinidade do material. Tapira, Catalão e Juquiá foram capazes de aumentar a produção de matéria seca e a quantidade de P acumulado por arroz-de-sequeiro e arroz inundado. Todas as amostras de material crandallítico calcinadas foram mais eficientes quando aplicadas em condição de inundação do que de sequeiro, muito provavelmente devido às condições de redução do solo e o aumento do pH que favoreceram a dissolução das amostras.

Os resultados da caracterização das amostras mostraram que Tapira e Catalão apresentaram baixo teor de P total. Por conseguinte, um processo de beneficiamento destas amostras deveria ser testado a fim de permitir maior concentração de P.

Como este foi um trabalho preliminar com resultados promissores, novos estudos são necessários para avaliar as condições agronômicas que favorecem a dissolução da crandallita calcinada.

Referências

BLOUNT, A.M. The crystal structure of crandallite. **American Mineralogist**, Lancaster, v. 59, p. 41-47, 1974.

BOLLAND, M.D.A.; GILKES, R.J. How effective are Calciphos and Phospal? **Fertilizer Research**, The Hague, v. 12, p. 229-239, 1987.

BRAUN, W.A.G. Os fosfatos de alumínio do Brasil, sua tecnologia e uso agrícola. **Fertilizantes**, São Paulo, v. 5, p. 3-11, 1983.

CÂMARA, L.M.J.R.; RIBEIRO, J.F.; FERNANDES, M.S. Efeito da temperatura de calcinação na eficiência de fosfatos de alumínio como fertilizante. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Campinas, v. 8, p. 345-347, 1984.

CHIEN, S.H.; FRIESEN, D.K.; HAMILTON, B.W. Effect of application method on availability of elemental sulfur in cropping sequences. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 52, p. 165-169, 1988.

CHIEN, S.H.; SALE, P.W.G.; FRIESEN, D.K. A discussion of the methods for comparing the relative effectiveness of phosphate fertilizers varying in solubility. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 24, p. 149-157, 1990.

DOAK, B.W.; GALLAHER, P.J.; EVANS, L.; MULLER, F.B. Low temperature calcination of "C"-grade phosphate from Christmas Island. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 8, p. 15-29, 1965.

EMBRAPA, **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1999. 372 p.

GILKES, R.J.; PALMER, B. Calcined Christmas Island C-grade rock phosphate fertilizers: mineralogical properties, reversion and assessment by chemical extraction. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 17, p. 467-481, 1979.

HOARE, J. Phosphate raw materials and fertilizers, Part II—A case history of marginal raw materials. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLE, E.C.; KAMPRATH, E.J. **The role of phosphorus in agriculture**. Madison: American Society of Agronomy, 1980. chap. 4 p.121-128.

IFDC REPORT. Muscle Shoals: IFDC, v. 23, n. 2, Dec. 1998. 10 p.

JCPDS - INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file: search manual - Hanawalt method - inorganic**. Pennsylvania, 1980. 896 p.

LIMA, W.N.; REYMÃO, M.F.F. Estudo termodinâmico teórico aplicado à gênese e às alterações de hidroxifosfatos naturais: fosfatos lateríticos de Jandiá (PA) e Pirocaua (MA). **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 13, p. 41-51, 1983.

LOUGHLIN, G.F.; SCHALLER, W.T. Crandallite, a new mineral. **American Journal of Science**, New Haven, v. 43, p. 69-74, 1917.

OLIVEIRA, N.P.; COSTA, M.L. Os fosfatos aluminosos do Pará e do Maranhão: estágio atual de conhecimentos e estratégia para o aproveitamento econômico. **Ciências da Terra**, Salvador, v. 10, p. 16-19, 1984.

PALMER, B.; BOLLAND, M.D.A.; GILKES, R.J. A re-evaluation of the effectiveness of calcined Christmas Island C-grade rock phosphate. **Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry**, East Melbourne, v. 19, p. 605-610, 1979.

PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. **Advances in Agronomy**, New York, v. 24, p. 29-96, 1972.

PROCHNOW, L.I.; CHIEN, S.H.; DILLARD, E.F.; AUSTIN, E.R.; CARMONA, G.; HENAO, J.; SINGH, U.; TAYLOR, R.W. Synthesis, characterization, and agronomic evaluation of iron phosphate impurities in superphosphates. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 67, p. 1551-1563, 2003.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. Determinação de fósforo, cálcio, magnésio e potássio extraídos com resina trocadora de íons. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 2001. cap. 11, p. 189-199.

SAS INSTITUTE. **SAS user's guide: statistics**. 4th ed. Cary, 1996.

TEO, Y.H.; BEYROUTY, C.A.; BGUR, E.E. Relating soil test P to P uptake by paddy rice. **Soil Science**, New Brunswick, v. 159, p. 409-414, 1995.

TOLEDO, M.C.M. Os fosfatos aluminosos da série da crandallita: uma revisão. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 20, p. 49-63, 1999.

TOLEDO, M.C.M. O grupo da crandallita no manto laterítico sobre o maciço carbonatítico de Catalão I, GO - Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 14, p. 71-95, 2000.

TOLEDO, M.C.M.; FERRARI, V.C.; ALCOVER NETO, A.; FONTAN, F.; MARTIN, F.; SANTOS, C.N.; CARVALHO, F.M.S. Fosfatos aluminosos com ferro do grupo da crandallita nas coberturas lateríticas de Catalão I, Juquiá e Tapira, Brasil, e Chiriguelo, Paraguai. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 32, p. 389-402, 2002.

4 TRATAMENTO TÉRMICO E LIBERAÇÃO DE FÓSFORO POR HIDRÓLISE DE FOSFATOS ALUMINOSOS DO GRUPO DA CRANDALLITA

Resumo

Vários estudos foram realizados acerca da solubilidade de fosfatos aluminosos do grupo da crandallita em soluções extratoras como o citrato neutro de amônio ou o ácido cítrico em função do tratamento térmico empregado. No entanto, muito pouco se sabe sobre a solubilidade desses materiais em solução aquosa com diferentes valores de pH. Amostras de fosfatos aluminosos do grupo da crandallita foram finamente moídas e submetidas ao tratamento térmico (calcinação) com diferentes temperaturas: 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 e 800 °C, a fim de se avaliar o efeito sobre a solubilidade em solução de citrato neutro de amônio (CNA) e selecionar a menor temperatura que proporcionasse o maior valor de solubilidade. Após a seleção da temperatura de calcinação (500 °C), sub-amostras não tratadas foram calcinadas por quatro horas e submetidas à agitação constante em solução aquosa 0,01 mol L⁻¹ de KCl com valores de pH 3, 4, 5, 6, 7 e 8 até obtenção do equilíbrio químico, a fim de se avaliar a liberação de fósforo das amostras em função do valor de pH da solução. O tratamento térmico das amostras elevou a solubilidade em solução CNA gradativamente até a temperatura de 500 °C, mantendo-se constante até 700 °C, a partir da qual observou-se a redução da solubilidade. A liberação de fósforo das amostras calcinadas em solução aquosa foi nula na faixa de valores de pH de 4 a 8. No entanto, a liberação de fósforo das amostras calcinadas aumentou com o abaixamento do pH da solução de 4 para 3, em virtude da instabilidade química dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita sob condição de elevada acidez.

Palavras-chave: fertilizante fosfatado; fosfato de alumínio; calcinação; solubilidade

Thermal treatment and release of P by hydrolysis of aluminum phosphates of the crandallite group

Abstract

Several studies were carried out concerning the solubility of aluminous phosphates of the crandallite group in extracting solutions as neutral ammonium citrate or citric acid in response to the thermal treatment applied. However, very little is known about the solubility of these materials in aqueous solutions with different pH values. Samples of aluminous phosphates of the crandallite group were finely ground (0.150 mm) and thermal treated (calcination) using a range of temperatures: 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 e 800 °C, in order to evaluate the effect on the solubility of samples in neutral ammonium citrate solution (NAC) and select the lowest temperature that promoted the highest solubility. After the temperature was

selected (500 °C), uncalcined sub samples were thermal treated for four hours in an electric furnace, and continuously shaken in 0.01 mol L⁻¹ KCl aqueous solutions with pH values of 3, 4, 5, 6, 7, and 8 until a chemical equilibrium was reached. Thermal treatment of samples increased their NAC solubility gradually until 500 °C, kept constant until 700 °C, and decreased beyond that. Phosphorus released from calcined samples in aqueous solutions were nil in the pH range from 4 to 8. However, P released of calcined samples rose with decreasing of pH from 4 to 3 due to the chemical instability of aluminous phosphates of the crandallita group under high acidity conditions.

Keywords: phosphate fertilizer; aluminous phosphates; calcination; solubility

4.1 Introdução

Sabe-se que a solubilidade de fosfatos aluminosos do grupo da crandallita é muito baixa em água ou outro extrator químico para avaliação de fertilizantes, como o citrato neutro de amônio (CNA) ou o ácido cítrico a 2% (AC). No entanto, quando submetidos ao tratamento térmico (calcinação) o fósforo desses minerais torna-se solúvel em solução CNA (DOAK et al., 1965). É conhecido que a solubilidade de fosfatos de ferro e alumínio aumenta com o incremento do pH da solução (LINDSAY; VLEK; CHIEN, 1989). No entanto, pouco se conhece a cerca do equilíbrio de solubilidade de fosfatos aluminosos do grupo da crandallita em função do valor de pH da solução.

A utilização de fosfatos de rocha contendo crandallita como fonte de P para culturas tem sido relatada na literatura científica há décadas (DOAK et al., 1965; BOLLAND; BOWDEN, 1984; BOLLAND; GILKES, 1991), tendo ocorrido inclusive a comercialização desse material calcinado como fertilizante, por exemplo o Calciphos (Christmas Island, Australia) e o Phospal (Thies, Senegal). Esses produtos foram comercializados para utilização em pastagens na Austrália e alguns países da África apresentando desempenhos contrastantes em vários casos relatados na literatura científica.

O conhecimento do comportamento químico dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita em solução aquosa sob diferentes valores de pH é, evidentemente, vantajoso para o entendimento da resposta agrônômica obtida com a utilização desses minerais como fonte de fósforo, uma vez que o grupo da crandallita representa uma grande porção dos fosfatos aluminosos encontrados nos solos e nas jazidas fosfáticas, podendo ser aproveitados para a

fabricação de fertilizantes. Por isso, objetivou-se neste estudo (i) investigar o efeito de diferentes temperaturas de calcinação na solubilidade em solução CNA de duas amostras de fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, com o intuito de selecionar a menor temperatura de calcinação para obtenção da maior solubilidade, uma vez que há grande dispêndio de energia no processo de aquecimento, e (ii) investigar o comportamento da solubilidade dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita tratados termicamente após o equilíbrio químico com soluções aquosas de diferentes valores de pH.

4.2 Desenvolvimento

4.2.1 Material e métodos

Tratamento térmico e solubilidade

Duas amostras de fosfatos aluminosos do grupo da crandallita foram utilizadas: Juquiá-SP e Sapucaia-MA. Para tanto, estas foram moídas e separadas por peneiramento 100 mesh (0,150 mm). Em seguida, 3 g de cada amostra foram pesadas em cadinho de porcelana, colocadas em forno elétrico tipo mufla durante 4 horas, retiradas e resfriadas à temperatura ambiente de, aproximadamente, 23 °C. Diferentes temperaturas de calcinação foram aplicadas: 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, and 800 °C. As amostras foram, então, submetidas à análise química para determinação dos teores de fósforo total e solúvel em solução de citrato neutro de amônio de acordo com procedimentos do IFDC, que seguem as normas de AOAC (1999). Esse procedimento baseou-se na extração de 1 g da amostra com 100 mL da solução de citrato neutro de amônio (CNA) à temperatura constante de 65 °C por 1 hora, em agitador mecânico horizontal a 160 oscilações por minuto.

Liberação de fósforo em solução através da hidrólise

Para esta avaliação, as amostras de Juquiá e Sapucaia e uma amostra de fosfato natural reativo de Gafsa/Tunísia foram finamente moídas e separadas por peneiramento 100 mesh

(0,150 mm). As amostras de Juquiá e Sapucaia foram, então, calcinadas utilizando-se a temperatura de 500 °C durante 4 horas.

A quantidade de 100 mg de cada amostra foi colocada em tubo de plástico (capacidade volumétrica de 50 mL) e 30 mL de uma solução KCl 0,01 mol L⁻¹ foram adicionados a cada tubo. Ajustou-se, então, o pH das soluções contendo as amostras para 3, 4, 5, 6, 7 e 8, mediante a adição de soluções de HCl ou KOH de concentrações 0,1 e 0,01 mol L⁻¹. A faixa de pH avaliada neste estudo foi selecionada para servir de subsídio comparativo às condições de pH dos solos agrícolas. Os tubos foram tampados e submetidos à agitação contínua em agitador mecânico horizontal com 80 oscilações por minuto. O pH das soluções foi ajustado diariamente pela adição de gotas de soluções HCl ou KOH (0,1 e 0,01 mol L⁻¹) até que o equilíbrio fosse alcançado. As quantidades de OH⁻ ou H⁺, em mmol, adicionadas para atingir o pH desejado no equilíbrio em cada amostra encontram-se na tabela 4.1. Em seguida, as soluções foram filtradas em filtro de papel tipo 1 e a concentração de fósforo no filtrado foi determinada pelo método de Murphy e Riley (1962). As concentrações de Al, Fe e Ca foram determinadas em espectrômetro de emissão de plasma Thermal Elemental IRIS/CIP-OES.

Tabela 4.1 - Quantidades de OH⁻ ou H⁺ adicionadas como KOH e HCl, respectivamente, às soluções de pH desejado e pH final de equilíbrio em solução 0,01 mol L⁻¹ de KCl

pH desejado	Juquiá			Sapucaia			Gafsa		
	OH ⁻	H ⁺	pH final	OH ⁻	H ⁺	pH final	OH ⁻	H ⁺	Ph final
	mmol			mmol			mmol		
3,0		0,315	2,99		0,335	2,96		0,723	2,97
4,0		0,036	4,01		0,059	3,97		0,287	4,05
5,0		0,010	5,02		0,028	5,03		0,095	5,03
6,0		0,006	5,96		0,021	5,99		0,066	6,01
7,0	0,021		7,03	0,013		7,01		0,036	7,00
8,0	0,109		8,01	0,074		7,99	0,02		7,95

4.2.2 Resultados e discussão

Efeito do tratamento térmico na solubilidade

A figura 4.1 apresenta os resultados da solubilidade das amostras em função da temperatura de calcinação. Após o tratamento térmico, a solubilidade aumentou de 1% de P_2O_5 , em média, a 300 °C para 9,9 e 27% de P_2O_5 a 700 °C das amostras de Juquiá e Sapucaia, respectivamente. A solubilidade das amostras decresceu a partir de temperatura superior a 700 °C. Esse fato pode estar associado à reorganização da estrutura cristalina e formação de novos minerais pouco solúveis como whitlockita e fosfocristobalita (GILKES; PALMER, 1979).

As amostras estudadas apresentaram os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita como a única fonte de fósforo presente. Associados, na amostra de Juquiá, há outros minerais de ferro e alumínio como goethita (α -FeOOH) e caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) (Figura 2.2, página 27). Quando minerais do grupo da crandallita são aquecidos a temperaturas próximas de 500 °C, a água de hidratação presente na estrutura molecular é perdida e o mineral perde sua estrutura cristalina tornando-se amorfo (Figura 4.2). Essa transformação, comprovada por meio da análise por difração de raios-X e observada por outros autores (DOAK et al., 1965; GUARDANI, 1987; GUARDANI et al., 1989), explica o incremento de solubilidade do mineral em solução de citrato neutro de amônio.

A tabela 4.2 apresenta o teor total de P e a solubilidade em água, solução CNA e AC 2% das amostras na temperatura de calcinação selecionada (500 °C). Nota-se que a solubilidade das amostras determinada pela extração com solução CNA é elevada após o processo de calcinação, enquanto a extração com água e solução AC 2% não mostraram diferenças significativas na solubilidade, exceto para a amostra Sapucaia-MA que apresentou 5,7 % P_2O_5 solúvel em AC 2%. Uma explicação para o fato da solubilidade das amostras calcinadas em solução CNA ser elevada é seu forte poder quelatizante, favorecendo a solubilidade do íon fosfato pela redução da presença de cátions em solução (ALCARDE; PONCHIO, 1980).

Uma vez que há dispêndio de energia no processo de calcinação, selecionou-se a menor temperatura que proporcionava a maior solubilidade em CNA, ou seja, 500 °C, que foi utilizada no processamento das amostras para a próxima etapa deste estudo.

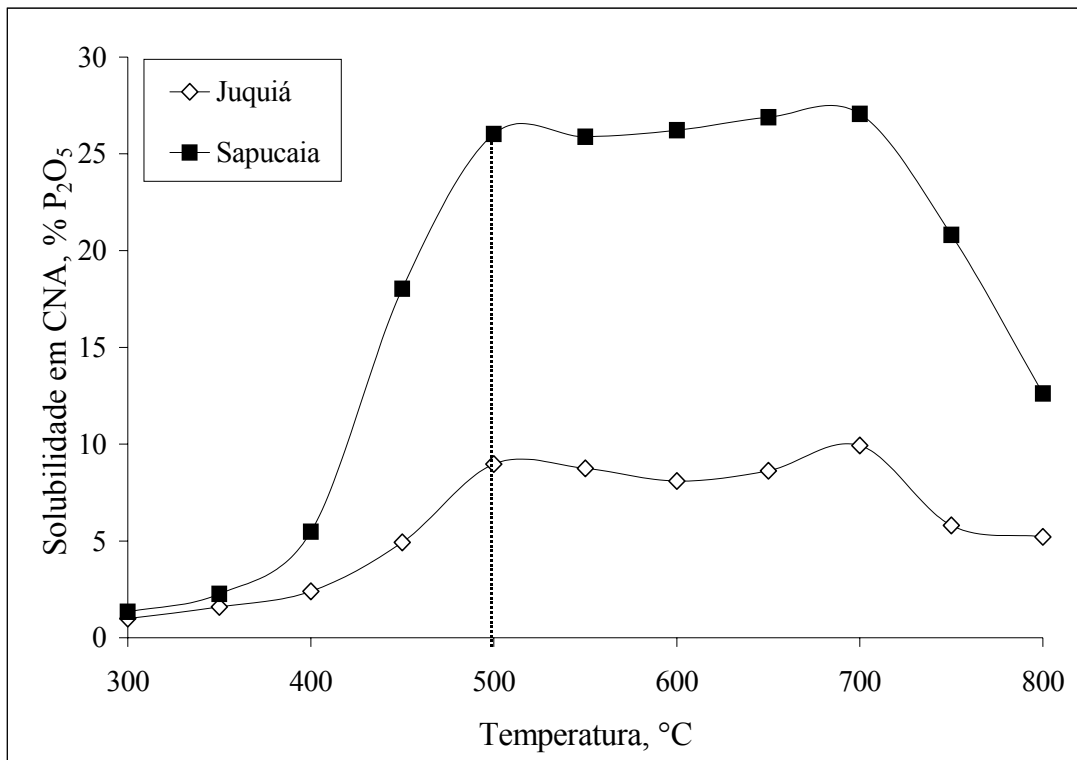


Figura 4.1 - Efeito do tratamento térmico a diferentes temperaturas (4 horas) na solubilidade em citrato neutro de amônio (CNA) das amostras de Juquiá-SP e Sapucaia-MA

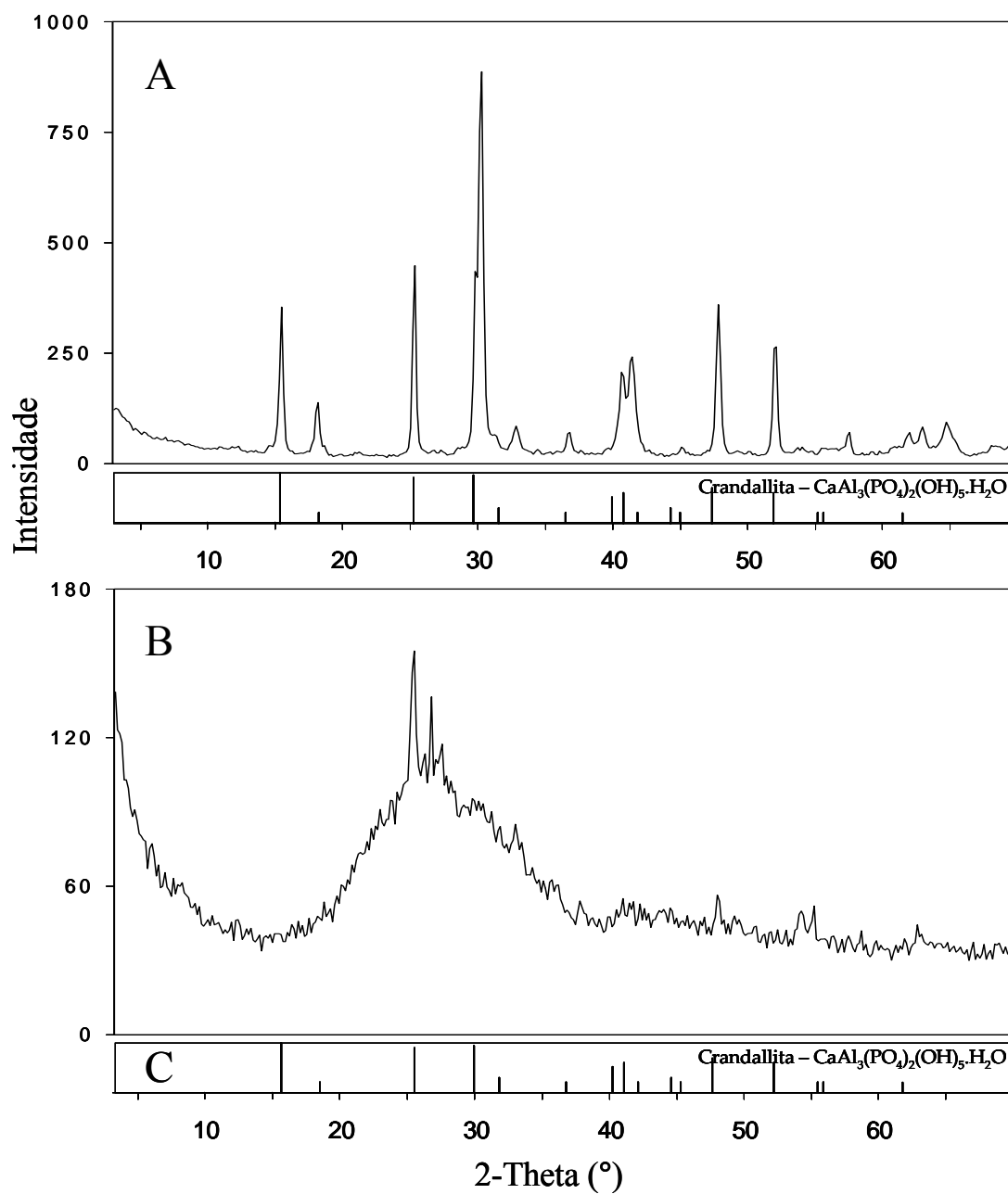


Figura 4.2 - Difratoogramas de raios-X da amostra original de Sapucaia-MA (A) e após o tratamento térmico (4 horas, 500 °C) (B), e as linhas espectrais 2-Theta (°) (C) do mineral identificado pelo programa computacional PC-APD/PHILIPS nas respectivas amostras

Tabela 4.2 - Teor total de P e solubilidade das amostras de Juquiá-SP e Sapucaia-MA submetidas a temperatura de 500 °C para calcinação

Parâmetro	Juquiá-SP		Sapucaia-MA	
	Natural	Calcinação ¹	Natural	Calcinação ¹
	% P ₂ O ₅			
P total	14,8	17,7	25,6	29,3
P solúvel Água	0,0	0,0	0,0	0,01
P solúvel AC 2%	0,0	0,3	0,1	5,7
P solúvel CNA	0,2	9,0 (51%) ²	0,3	26,0 (89%) ²

¹ 500 °C por 4 horas.

² (P solúvel CNA / P total) × 100.

Liberação de fósforo em solução através da hidrólise

As quantidades de fósforo, cálcio, alumínio e ferro liberadas após a obtenção do equilíbrio químico das soluções com diferentes valores de pH são mostradas nas figuras 4.3 e 4.4. As três fontes de fósforo avaliadas, Juquiá, Sapucaia e Gafsa, demonstraram um comportamento definido de diminuição na liberação de P com o aumento do pH de equilíbrio (Figura 4.3 - A). Para Gafsa, um fosfato de rocha (FR) apatítico, isto está de acordo com estudos de solubilidade conduzidos para outros FR's, que também indicaram a diminuição na solubilidade com o aumento do pH (CHIEN; WIER; BLACK, 1975). Isso se deve ao fato do fósforo estar presente na forma Ca-P que é bastante instável em presença de acidez e estável sob condição de alcalinidade.

No valor de pH 3, a quantidade de fósforo solubilizado de Juquiá e Sapucaia ficou entre 0 e 1 mg de P, o que representou menos de 10% do teor total de P das amostras (Tabela 4.2), enquanto que ao longo do restante da faixa de pH avaliada essa quantidade foi praticamente nula. Juquiá e Sapucaia contêm fosfatos na forma de Al-Fe-P que são estáveis em pH baixo e neutro (4 a 7) e, teoricamente, instáveis em pH alto (> 8). Isto pode ser verificado nos resultados obtidos por Prochnow et al. (2003) que estudando a solubilidade dos compostos sintéticos H8 e

H14, $\text{Fe}_3\text{KH}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, do tipo Fe-P, encontraram aumento da quantidade de P liberado, de 1 e 25% para 11 e 50% para H8 e H14, respectivamente, com o aumento do pH da solução KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de 3 para 7.

Para os demais elementos avaliados, cálcio, alumínio e ferro, o comportamento apresentado foi o mesmo, ou seja, baixa solubilidade em função do pH de equilíbrio da solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl na faixa de pH avaliada (Figuras 4.3-B e 4.4), com exceção para o pH 3 onde houve o aumento da solubilidade de cálcio, na amostra de Gafsa, e alumínio e ferro, nas amostras de Jiquiá e Sapucaia. O aumento da quantidade de fósforo e cátions em solução de pH 3 é resultado da ação solubilizadora dos íons H^+ presentes em elevada concentração, indicando a desestruturação dos minerais devido à acidez.

O comportamento da solubilidade de Jiquiá e Sapucaia aqui descritos corrobora com os dados obtidos por Savenko, Baturin e Golubev (2005), que estudaram a solubilidade de uma amostra de crandallita de uma ilha no Oceano Índico em solução aquosa $0,008 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 submetida a valores de pH variando de 2 a 4. Esses autores constataram que a concentração de P e Al na solução, após o equilíbrio, aumentou de maneira não linear com o decréscimo do pH de 4 para 2, tendo a concentração de alumínio sido maior que a do fósforo, e que, 75% do alumínio na solução de menor valor de pH estava na forma de íon livre. Aqueles autores concluíram que a crandallita é instável em meio ácido e que, ao se elevar o pH da solução, formas estáveis de Al-Ca hidroxifosfatos se formavam e que o aumento do pH não levaria à liberação de P, a não ser sob condições de pH básico (> 8) onde os íons fosfatos seriam substituídos por íons hidroxilas.

A quantidade de fósforo liberada de Jiquiá e Sapucaia ao pH 7 (Figura 4.3 - A) mostrou-se bastante baixa, ao passo que a extração com solução de citrato neutro de amônio com o mesmo valor de pH apresentou grande quantidade de P solúvel (9 e 26% de P_2O_5 solúvel para Jiquiá e Sapucaia, respectivamente - Tabela 4.2). Essa diferença na quantidade de fósforo solúvel deve-se ao poder quelatizante do íon citrato na solução CNA, que ao formar quelatos com os cátions favorece a dissolução da crandallita e, conseqüentemente, o aumento de P em solução.

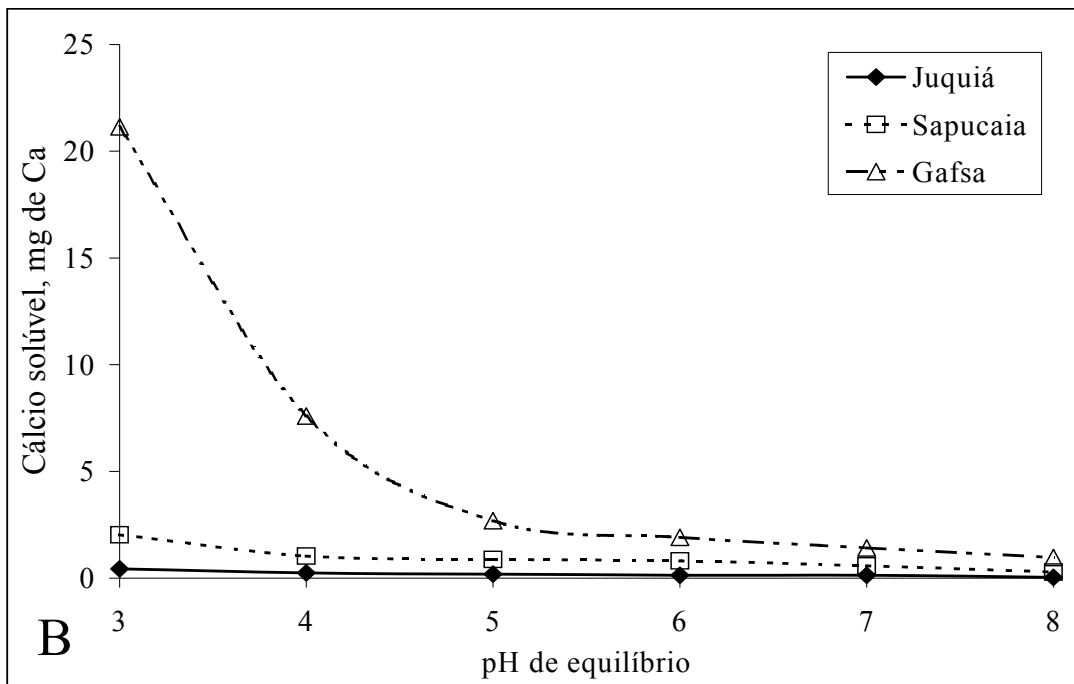
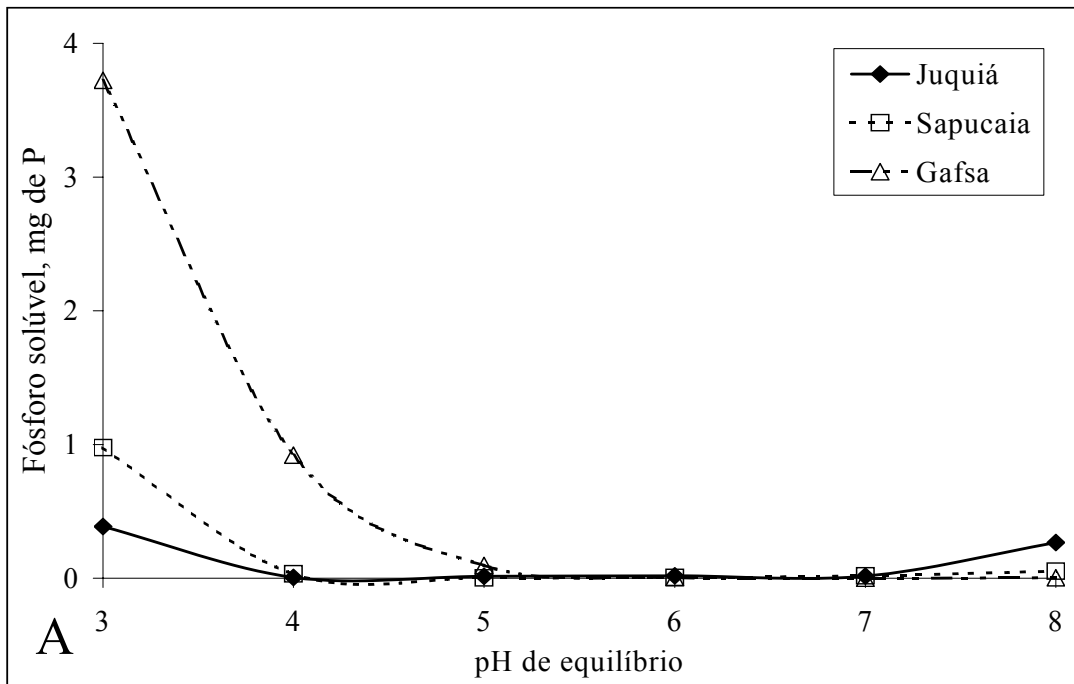


Figura 4.3 - Quantidades de fósforo (A) e cálcio (B) solubilizadas das amostras de Juquiá, Sapucaia e Gafsa em função do pH de equilíbrio de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl

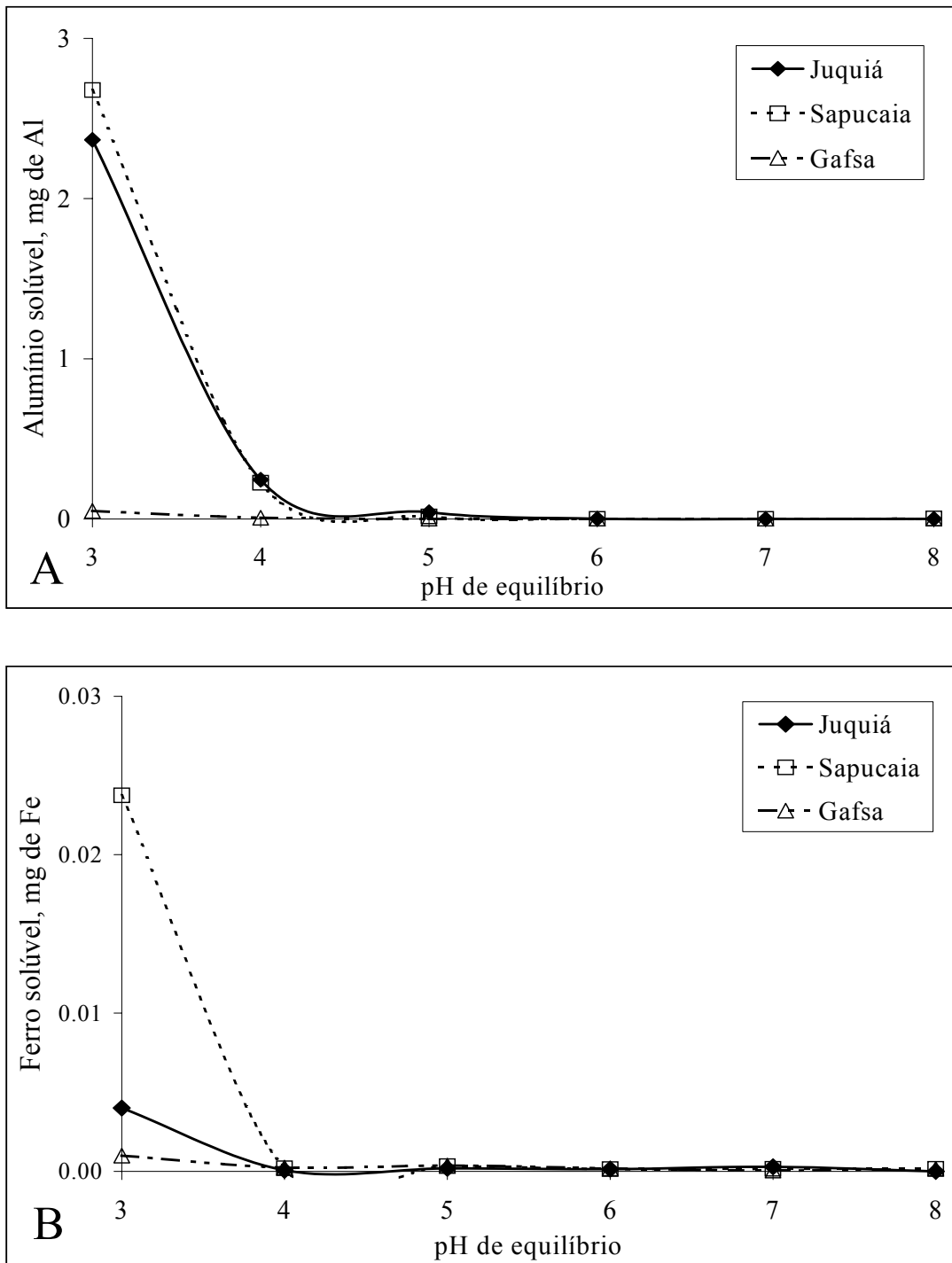


Figura 4.4 - Quantidades de alumínio (A) e ferro (B) solubilizadas das amostras de Juquiá, Sapucaia e Gafsa em função do pH de equilíbrio de solução 0,01 mol L⁻¹ de KCl

4.3 Considerações finais

O tratamento térmico de calcinação dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita foi capaz de elevar a solubilidade do material em solução extratora de citrato neutro de amônio e incrementar seu teor de P total, como anteriormente descrito, e a temperatura de 500 °C foi a menor temperatura que proporcionou o maior valor de solubilidade.

O comportamento do equilíbrio de solubilidade dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita calcinados em soluções aquosas de diferentes valores de pH mostrou haver reduzida liberação de P em soluções com valor de pH levemente ácido ou neutro (pH entre 4 e 7), em decorrência de grande estabilidade desses minerais sob essas condições. No entanto, mostrou-se que a solubilidade das amostras calcinadas em solução CNA, que apresenta valor de pH de 7, foi elevada, indicando liberação de P para a solução em decorrência do poder quelatizante do íon citrato nessa condição. Por conta disso, espera-se que, em condição de solo, a solubilidade de um material calcinado contendo fosfatos aluminosos do grupo da crandallita seja favorecida pelas condições físico-químicas existentes, diferentes da solução aquosa na qual as amostras foram avaliadas, sugerindo que os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita pudessem ser utilizados como fontes potenciais de fósforo para plantas.

Referências

ALCARDE, J.C.; PONCHIO, C.O. Caracterização das solubilidades das rochas fosfatadas brasileiras e termofosfatos em diferentes extratores químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 4, p. 196-200, 1980.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 16th ed. Arlington: AOAC, 1999. 2000 p.

BOLLAND, M.D.A.; GILKES, R.J. Evaluation of two rock phosphates and a calcined rock phosphate as maintenance fertilizers for crop - pasture rotations in Western Australia. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 28, p. 11-24, 1991.

BOLLAND, M.D.A.; BOWDEN, J.W.; D'ANTUONO, M.F.; GILKES, R.J. The current and residual value of superphosphate, Christmas Island C-grade ore, and Calciphos as fertilizers for a subterranean clover pasture. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 5, p. 335-354, 1984.

CHIEN, S.H.; WIER, D.R.; BLACK, C.A. Supersaturation phenomena and the formation of fluorapatite in aqueous suspensions of phosphate rock. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 39, p. 43-47, 1975.

DOAK, B.W.; GALLAHER, P.J.; EVANS, L.; MULLER, F.B. Low temperature calcination of "C"-grade phosphate from Christmas Island. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 8, p. 15-29, 1965.

GILKES, R.J.; PALMER, B. Calcined Christmas Island C-grade rock phosphate fertilizers: mineralogical properties, reversion and assessment by chemical extraction. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 17, p. 467-481, 1979.

GUARDANI, R. Transformações térmicas e solubilidade de fosfatos de alumínio dos estados do Pará e Maranhão. **Fertilizantes**, São Paulo, v. 9, n. 2, p. 6-10, 1987.

GUARDANI, R.; DRAHOS, J.; GIULIETTI, M.; SCHUGERL, K. Studies on calcination of aluminium phosphate rock in fluidized bed reactors. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 20, p. 181-191, 1989.

LINDSAY, W.L.; VLEK, P.L.G.; CHIEN, S.H. Phosphate minerals. In: SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. **Minerals in soil environments**. Madison: SSSA, 1989. chap. 22, p. 1089-1130.

MURPHY, J.; RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 27, p. 31-36, 1962.

PROCHNOW, L.I.; CHIEN, S.H.; DILLARD, E.F.; AUSTIN, E.R.; CARMONA, G.; HENAO, J.; SINGH, U.; TAYLOR, R.W. Synthesis, characterization and agronomic evaluation of iron phosphate impurities in superphosphates. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 67, p. 1551-1563, 2003a.

SAVENKO, A.V.; BATURIN, G.N.; GOLUBEV, S.V. Crandallite solubility in aqueous solutions. **Geochemistry International**, Moscow, v. 43, n. 11, p. 1135-1137, 2005.

5 DISSOLUÇÃO DE FOSFATOS ALUMINOSOS DO GRUPO DA CRANDALLITA EM FUNÇÃO DO pH E DO REGIME HÍDRICO DO SOLO

Resumo

Fosfatos de ferro e alumínio presentes no solo ou em compostos fertilizantes têm sido estudados como fontes de fósforo para plantas devido à crescente preocupação com a escassez futura de fosfatos de rocha utilizados para fabricação de fontes solúveis de P. Pouca informação, no entanto, encontra-se disponível sobre a dissolução de fosfatos aluminosos do grupo da crandallita no solo em função de suas condições físico-químicas. O objetivo deste estudo foi avaliar a dissolução de fosfatos aluminosos do grupo da crandallita no solo sob as condições de inundação e elevação do pH. Para tanto, amostras de terra de um Argissolo Vermelho distrófico (thermic Rodhic Kanhapludults) foram tratadas com CaCO_3 ou K_2CO_3 a fim de elevar o pH para 6,0; 6,5 e 7,0. Duas amostras de fosfato aluminoso do grupo da crandallita calcinadas e uma amostra de fosfato de rocha de Gafsa foram misturadas com porções de terra sem e com correção do pH. Dois gramas da mistura fonte de P-terra foram colocadas em tubos plásticos e adicionada água destilada em quantidades representativas da umidade na capacidade de campo e inundação do solo. Os tubos foram hermeticamente tampados e mantidos em incubadora com temperatura constante de 30 °C por 7, 14, 21, 42 e 70 dias, uma subamostra para cada intervalo. Após cada período, as amostras foram analisadas para determinação do P disponível utilizando-se as metodologias da resina trocadora de ânions e do papel impregnado com óxido de ferro. Os resultados obtidos mostraram que a elevação do pH das amostras de terra com aplicação do agente modificador favoreceu a dissolução dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita calcinados, reduziu a dissolução do fosfato de rocha de Gafsa e que houve interferência do íon cálcio na dissolução das fontes de P quando o agente modificador do pH utilizado foi o CaCO_3 .

Palavras-chave: fertilizante fosfatado; fosfato de alumínio; fosfato de rocha; fósforo; química do solo; fontes de P

Dissolution of aluminous phosphate of the crandallite group as affected by soil pH and moisture regime

Abstract

Iron and aluminum phosphates present in the soil or in the fertilizer have been studied as P sources to plants due to the raising concern with future shortage of phosphate rock to manufacture water-soluble P fertilizers. Little information is available on the dissolution of aluminous phosphates of the crandallite group in soil under distinct chemical characteristics. This work aimed to evaluate the dissolution of aluminous phosphates of the crandallite group

under flooding and liming of soil. Samples of a Hiwassee soil (thermic Rodhic Kannapludults) were treated with CaCO_3 or K_2CO_3 in order to raise soil pH to 6.0, 6.5, and 7.0. Two samples of aluminous phosphate of the crandallite group and one sample of Gafsa phosphate rock were mixed with portions of limed and unlimed soil. Two grams of the mixture P source-soil were placed in plastic tubs and distilled water was added in quantities to represent moisture at field capacity or flooding. Tubs were stopped and kept in an incubator at constant temperature for 7, 14, 21, 42, and 70 days, one sub sample for each period. The mixture was then analyzed for P availability through two methods: anion exchange resin or Pi-paper. The results showed that increasing pH of the soil samples with application of a lime agent benefited the dissolution of calcined aluminous phosphates of the crandallite group, reduced the dissolution of Gafsa phosphate rock, and calcium from the CaCO_3 applied to raise soil pH interfered at all P sources dissolution.

Keywords: phosphate fertilizer; aluminum phosphate; phosphate rock; phosphorus; soil chemistry; P sources

5.1 Introdução

Para que um material fosfático seja considerado um fertilizante eficaz ele deve, primeiramente, solubilizar-se na solução do solo. A extensão a qual um fertilizante fosfatado se dissolve é dependente das características do material em si e daquelas do solo no qual ele é aplicado. Conhecidamente, as propriedades do solo que têm grande influencia na eficiência agrônômica de rochas fosfáticas contendo material apatítico são o pH do solo, o teor de Ca trocável, a textura do solo, a capacidade de fixação de fósforo e o teor de matéria orgânica (CHIEN; MENON, 1995). Enquanto, a relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ e o tamanho da cela unitária da apatita constituinte das rochas fosfáticas são as principais propriedades associadas com a solubilidade do material (HUGHES; GILKES, 1986). No entanto, para os materiais fosfáticos contendo elevado conteúdo de ferro e alumínio, por exemplo os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, há poucos estudos neste sentido.

Alguns poucos estudos na literatura sugerem que o processo de dissolução dos fosfatos aluminosos é semelhante ao dos fosfatos naturais (apatíticos), ou seja, com maior intensidade em valores mais ácidos de pH do solo, por exemplo o de Wright (1975). Contudo, alguns trabalhos mostram o contrário (RAIJ; DIEST, 1980; PALMER; GILKES, 1983; IFDC, 1998).

Raij e Diest (1980) avaliando três tipos de fosfatos naturais (Tunísia, Patos de Minas-MG e Juquiá-SP) e um tipo de fosfato aluminoso calcinado (Maranhão) em relação ao superfosfato triplo, verificaram que o fosfato aluminoso calcinado apresentou melhor

desempenho que os fosfatos naturais quando aplicados juntos com hidróxido de cálcio setenta e cinco dias antes do plantio da soja. Palmer e Gilkes (1983) realizaram um estudo com um fosfato aluminoso calcinado a 500 °C (C500), utilizando plantas de trigo (*Triticum aestivum* L. cv. Gamenya) em vasos contendo solo com valor de pH em água de 6,1, e verificaram que o C500 foi capaz de promover o mesmo rendimento máximo das plantas obtido com superfosfato.

Sabe-se que os fosfatos de ferro e alumínio, strengita e variscita, respectivamente, apresentam solubilidade crescente com a elevação do pH (LINDSAY; VLEK; CHIEN, 1989). A correção da acidez com calagem e a inundação são situações que alteram as condições físico-químicas do solo, promovendo a elevação do pH, e, direta ou indiretamente, conduzem ao aumento do teor de fósforo disponível (CURTIN; SYERS, 2001; PONNAMPERUMA, 1972). É possível que os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita também apresentem comportamento semelhante no solo, uma vez que sua estrutura química é composta de fosfatos do tipo Al-Fe-P.

Por isso, objetivou-se avaliar a dissolução de fosfatos aluminosos do grupo da crandallita no solo sob as condições de inundação e variação do pH original. O efeito da interferência do íon Ca, como constituinte do agente modificador do pH, na disponibilidade de fósforo pela precipitação de compostos do tipo Ca-P e a metodologia para avaliação da disponibilidade de P também foram avaliados.

5.2. Desenvolvimento

5.2.1 Material e métodos

Os tratamentos utilizados neste estudo objetivaram avaliar os efeitos dos fatores (i) fonte de P, (ii) pH do solo, (iii) agente modificador do pH do solo, (iv) regime hídrico do solo, (v) tempo de incubação e (vi) método de avaliação do P disponível, sem, no entanto, seguirem um esquema fatorial. A tabela 5.1 mostra, de forma resumida, como os tratamentos foram aplicados (detalhes na Tabela 1 do apêndice C).

Faz-se necessário ressaltar que:

- a) a alteração do pH do solo com um agente modificador só foi realizada para o regime hídrico aeróbico (umidade na capacidade de campo do solo).

b) as amostras que tiveram o pH do solo modificado pela adição de carbonato de potássio foram analisadas somente no tempo de incubação zero e 70 dias.

A razão pela qual os tratamentos foram assim dispostos foi para obter uma condição comparável com o estudo de avaliação agronômica do material crandallítico calcinado (página 89) em que se realizaram tratamentos para avaliar a performance das fontes de P para o arroz-de-sequeiro cultivado em amostras de terra com diferentes valores de pH. A inclusão do agente modificador de pH do solo K_2CO_3 deu-se com a finalidade de avaliar a possível interferência do íon Ca pela precipitação de compostos do tipo Ca-P.

Esse estudo foi conduzido utilizando-se amostras de terra de Argissolo Vermelho distrófico (thermic Rhodic Kanhapludults) contendo 340, 250 e 410 g kg^{-1} de argila, silte e areia, respectivamente; pH em água 5,4 (1:2 relação solo:água); e capacidade de fixação de fósforo (FASSBENDER; IGUE, 1967) de 310 $\mu g g^{-1}$ de terra. Inicialmente, a uma parte da amostra de terra foram adicionadas e misturadas quantidades de agentes modificadores do pH do solo, de acordo com os respectivos tratamentos, respeitando-se um período de incubação de 15 dias. As quantidades de $CaCO_3$ e K_2CO_3 utilizadas foram definidas em estudo prévio em que se obteve a curva de resposta de pH do solo para aplicação desses agentes. Após esse período, o pH da amostra de terra foi determinado. Em seguida, adicionaram-se às amostras de terra, com pH do solo modificado e com pH original, as fontes de fósforo, Juquiá e Sapucaia, calcinadas à 500 °C por 4 horas, e Gafsa, na dose de 400 mg de P kg^{-1} de terra, como P total, e promoveu-se a mistura por uma hora utilizando-se um misturador mecânico rotativo operando a 20 oscilações por minuto para completa homogeneização.

Dois gramas da mistura terra-fonte de P foram colocadas em um tubo de plástico com capacidade volumétrica de 30 mL e água destilada adicionada ao tubo conforme os tratamentos: 0,6 mL de água para regime aeróbico, umidade na capacidade de campo (amostras de terra com pH original e modificado para 6,0; 6,5 e 7,0), e 2 mL de água para regime anaeróbico, umidade de inundação (amostras de terra com pH original). Os tubos foram tampados e mantidos em câmara incubadora à temperatura constante de 30 °C por todo o período de incubação. Havia uma subamostra para cada período de incubação e todo o experimento foi conduzido em duplicata. Ao término de cada período de incubação, os tubos contendo os tratamentos foram retirados da incubadora e as amostras submetidas à análise química para determinação do P disponível de acordo com os procedimentos previstos. O valor de pH do solo ao final de cada

período de incubação foi determinado (1:2 relação solo:água) utilizando-se um conjunto adicional de frascos (tipo “snap-cap”) contendo os mesmos tratamentos.

Tabela 5.1 - Fatores avaliados no estudo de dissolução das fontes de fósforo em função do pH e do regime hídrico do solo

Fonte de P ¹	Regime hídrico ²	pH do solo ³	Agente modificador	Tempo de incubação ⁴	Método ⁵
Controle Juquiá Sapucaia Gafsa	aeróbico	original e corrigido	CaCO ₃ e K ₂ CO ₃	0, 7, 14, 21, 42 e 70 e 0 e 70	P-Pi e P-resina
Controle Juquiá Sapucaia Gafsa	anaeróbico	inundado	-	0, 7, 14, 21, 42 e 70	P-Pi e P-resina

¹ Fontes de P: amostras finamente moídas (0,150 mm) e calcinadas (500 °C por 4 horas) de fosfatos aluminosos do grupo da crandallita de Juquiá-SP e Sapucaia-MA; amostra finamente moída (0,150 mm) de fosfato de rocha de Gafsa/Tunísia.

² Regime hídrico: aeróbico, solo na capacidade de campo (30% de umidade); anaeróbico, solo inundado (100% de umidade).

³ pH do solo: original (pH 5,4); corrigido para 6,0; 6,5 e 7,0; e inundado (pH 6,3).

⁴ Tempo de incubação em dias.

⁵ Método de avaliação do P disponível: papel impregnado com óxido de ferro (P-Pi) e resina trocadora de ânions (P-resina).

Os métodos para avaliação da disponibilidade de fósforo nas amostras de terra foram: (i) o papel impregnado com óxido de ferro, “P-Pi strip” e (ii) a resina trocadora de ânions, P-resina (KUO, 1996). Ambos os métodos baseiam-se na agitação da fita (P-Pi strip) ou da membrana (P-resina), que foram adicionadas aos tubos contendo dois gramas da mistura logo após o término de cada período de incubação, com amostra de terra por 16 horas consecutivas com subsequente extração do fósforo retido na fita ou membrana com solução ácida por 1 hora sob

agitação. O extrato foi filtrado e a concentração de fósforo determinada pela metodologia de Murphy e Riley (1962), utilizando-se o sistema de fluxo contínuo SKALAR, com os resultados finais expressos em mg de P kg⁻¹ de terra.

5.2.2 Resultados e discussão

Os dados originais de P disponível em função dos fatores avaliados estão apresentados na tabela 1 do apêndice C. Os resultados da quantidade de fósforo extraída das amostras de terra em função dos tratamentos empregados foram submetidos a uma análise de variância geral (Tabela 5.2). Não houve efeito significativo dos parâmetros umidade do solo, pH do solo e método de extração de P sobre a quantidade de fósforo extraída das amostras de terra. A análise indicou uma interação significativa dos parâmetros (i) agente modificador do pH do solo, (ii) fonte de P e (iii) tempo de incubação. A partir disso, fez-se a comparação das médias dos resultados baseada no valor do desvio padrão obtido da análise em função da interação entre os parâmetros significativos.

A extração de fósforo pelo método da resina trocadora de ânions (P-resina) das amostras de terra com pH 5,4 (aeróbico) tratadas com as fontes de P apresentou valores crescentes em função do tempo de incubação (Figura 5.1 - A). Nessa condição, as amostras de terra tratadas com as fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita de Jiquiá e Sapucaia calcinadas apresentaram 16 e 10 mg de P kg⁻¹, respectivamente, para o tempo zero de incubação, ou seja, momento inicial da instalação do estudo e subsequente análise (16 horas de agitação). Após 70 dias de incubação, os valores médios de fósforo disponível das amostras de Jiquiá e Sapucaia aumentaram para 34 e 30 mg de P kg⁻¹, respectivamente, demonstrando ter havido a dissolução dessas fontes e liberação de P. Para o fosfato de rocha de Gafsa a tendência apresentada foi a mesma uma vez que essa fonte de fósforo teve sua dissolução favorecida pela condição de acidez original do solo (pH 5,4).

Tabela 5.2 - Análise da variância dos resultados obtidos para o estudo de dissolução das fontes de fósforo em função do pH e do regime hídrico do solo

Causa de variação	Grau de liberdade	Quadrado médio	Valor de F	
Repetição	1	2,145	0,02	
Umidade do solo ¹	1	213,6	1,56	
pH do solo ²	2	309,3	2,27	
Agente modificador do pH do solo ³	1	2543,9	18,64	**
Fonte de P ⁴	3	17096,7	125,26	**
Método de extração de P ⁵	1	29,93	0,22	
Tempo de incubação ⁶	5	547,8	4,01	*
Agente modificador do pH do solo × Fonte de P	6	2235,6	16,38	**
Fonte de P × Tempo de incubação	15	214,4	1,57	
Agente modificador do pH do solo × Fonte de P × Tempo de incubação	24	420,6	3,08	**

¹ Capacidade de campo do solo (30% de umidade) e solo saturado (100% de umidade).

² pH 6,0; 6,5 e 7,0.

³ CaCO₃ e K₂CO₃.

⁴ Controle, Juquiá, Sapucaia e Gafsa.

⁵ P-Pi e P-resina.

⁶ Zero, 7, 14, 21, 42 e 70 dias.

* significativo ao nível de 5% de probabilidade.

** significativo ao nível de 1% de probabilidade.

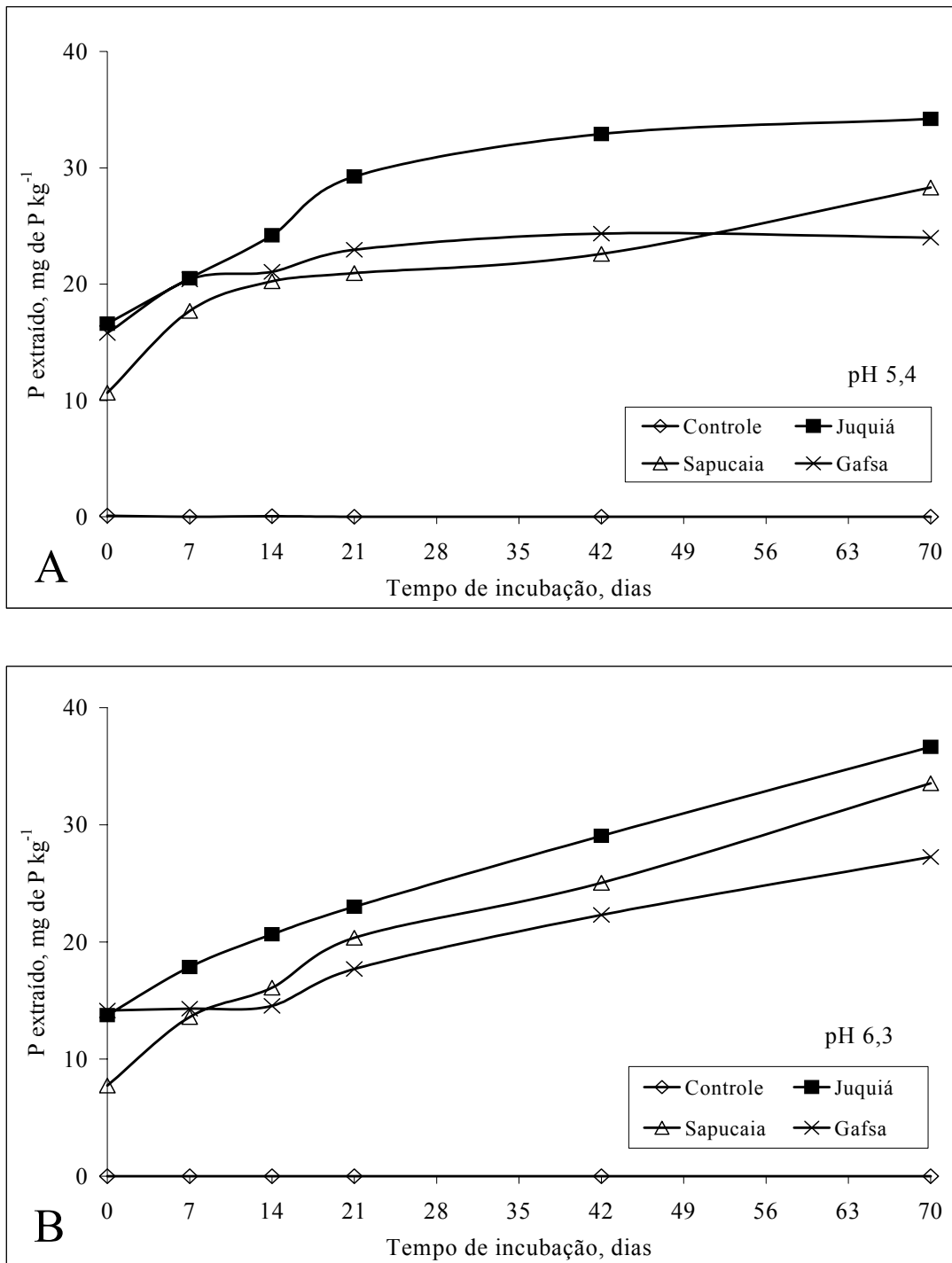


Figura 5.1 - Quantidade de P extraída pelo método da resina trocadora de ânions de amostras de terra tratadas com fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita calcinado (Juquiá e Sapucaia) e de fosfato de rocha apatítico (Gafsa), mantidas em condições aeróbica (A) e anaeróbica (B), em função do tempo de incubação

Para a condição de anaerobicidade (inundação do solo) das amostras de terra tratadas com as fontes de P, os valores de P-resina apresentaram o mesmo comportamento da condição anterior (Figura 5.1-B). Nesta condição, a fonte de fosfato apatítico de Gafsa teve sua dissolução favorecida pelo pH original (5,4) da amostra de terra quando iniciado o estudo, já que o processo de elevação do pH devido à inundação da amostra levaria certo tempo para causar modificação no seu valor. A comparação das médias dos resultados utilizando o desvio padrão obtido com a análise de variância dos dados não detectou diferença significativa entre as fontes avaliadas nas condições mencionadas acima.

O efeito do aumento do pH da amostra de terra, utilizando-se o carbonato de cálcio, na quantidade de P-resina em função do tempo de incubação pode ser visto na figura 5.2. A elevação do pH para 7,0 aumentou a quantidade de P extraída das fontes Juquiá e Sapucaia e diminuiu da fonte Gafsa, no tempo zero de incubação, havendo diferença significativa dos valores das fontes entre as condições de pH 5,4 e 7,0 (Figuras 5.1-A e 5.2). A partir da primeira semana de incubação ocorreu a redução drástica no valor de P-resina de Juquiá e Sapucaia, mostrando pequeno aumento após a terceira semana (Figura 5.2). Esse fato pode ter ocorrido pela imobilização do fósforo liberado pelas fontes devido à ação biológica favorecida pelo aumento no valor de pH da amostra de terra, uma vez que nenhum inibidor de crescimento microbiano foi utilizado. Por isso, as amostras referentes ao tempo de incubação zero, 7 e 14 dias com valor de pH 7,0 foram repetidas aplicando-se tolueno para inibir a atividade biológica. A repetição das amostras (Figura 5.2) mostrou que os valores de P-resina, quando da aplicação de tolueno, das amostras de Juquiá e Sapucaia aumentaram no período avaliado, sugerindo ter havido interferência da atividade microbiana no resultado anterior.

A hipótese deste estudo foi formulada a fim de se avaliar a dissolução das fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita quando da elevação do pH do solo seja pela inundação (aqui referida como condição anaeróbica) ou pela adição de agentes modificadores do pH, já que, teoricamente, a solubilidade dos fosfatos de alumínio e ferro variscita e strengita, respectivamente, é maior com o aumento do valor de pH (LINDSAY; VLEK; CHIEN, 1989). Os resultados obtidos não foram favoráveis a hipótese testada para a condição anaeróbica (Figura 5.1-A), no entanto, os valores de P extraído das amostras de terra submetidas aos tratamentos com adição de um agente modificador do pH do solo para valores de 6,0; 6,5 e 7,0 no tempo zero de incubação (Tabela 5.3) mostraram que a quantidade de P extraída das

amostras de terra tratadas com as fontes Juquiá e Sapucaia foi maior para pH 7,0 do que para pH 6,0. Por exemplo, a quantidade de P extraída das amostras de terra com pH 7,0, modificado pela adição de CaCO_3 , tratada com Sapucaia foi de $73,4 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto que para a amostra de terra com pH 6,0 a quantidade de P extraída foi de $37,9 \text{ mg kg}^{-1}$. A mesma tendência aconteceu para a quantidade de P extraída das amostras de terra tratadas com a fonte Juquiá. A quantidade de P extraída das amostras de terra tratadas com todas as fontes de P foi maior quando se usou K_2CO_3 , em relação ao CaCO_3 para modificação do valor de pH da amostra de terra (Tabela 5.3). Pode-se notar também que a quantidade de P extraída das amostras de terra tratadas com a fonte Gafsa foi maior para pH 6,0 do que para pH 7,0.

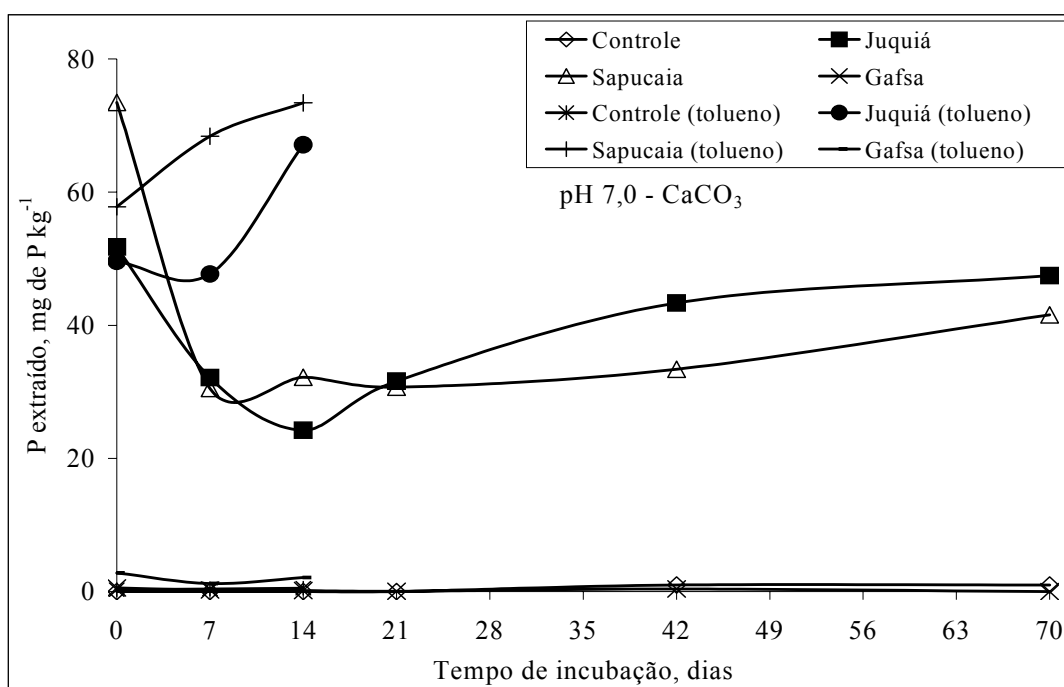


Figura 5.2 - Quantidade de P extraída pelo método da resina trocadora de ânions de amostras de terra com pH 7,0 tratadas com fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita calcinado (Juquiá e Sapucaia) e de fosfato de rocha apatítico (Gafsa), em função do tempo de incubação

Tabela 5.3 - Quantidade de P extraída¹ de amostras de terra de um Argissolo Vermelho distrófico tratadas com adição de fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita calcinado² e fosfato de rocha apatítico³, em função do valor do pH e do agente modificador do pH no tempo zero de incubação

Fonte de P	Agente modificador do pH do solo	P extraído em miligramas por kilograma de solo					
		Valor de pH do solo					
		6,0		6,5		7,0	
JUQUIÁ							
	CaCO ₃	38,2	Bb*	55,4	Ab	51,7	Ab
	K ₂ CO ₃	49,7	Ba	68,2	Aa	82,9	Aa
SAPUCAIA							
	CaCO ₃	37,9	Cb	63,7	Bb	73,4	Ab
	K ₂ CO ₃	49,7	Ca	92,7	Ba	116,5	Aa
GAFSA							
	CaCO ₃	33,6	Ab	2,8	Bb	0,5	Cb
	K ₂ CO ₃	44,1	Aa	30,7	Ba	21,3	Ca

¹ Metodologia da resina trocadora de ânions.

² Juquiá e Sapucaia.

³ Gafsa.

* Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si para os fatores valor de pH do solo, maiúscula na linha, ou agente modificador do pH do solo, minúscula na coluna, para cada fonte de P individualmente.

Os resultados obtidos para Gafsa demonstraram o comportamento já conhecido das fontes de fosfato apatítico que têm sua solubilidade dependente do valor do pH do solo e das quantidades de íon cálcio e fosfato presentes (CHIEN, 1977). A solubilidade de Gafsa foi mais suprimida quando se elevou o pH das amostras de terra para 7,0 utilizando-se o CaCO₃, em

relação ao K_2CO_3 . Já os resultados obtidos para as fontes Juquiá e Sapucaia demonstraram um comportamento inverso para a condição de elevação do pH do solo, significando que (i) a solubilidade das fontes de P contendo fosfatos aluminosos do grupo da crandallita calcinadas foi favorecida com o aumento do pH do solo e (ii) que houve redução da quantidade de P extraído quando se utilizou o $CaCO_3$, em relação ao K_2CO_3 , em consequência da possível precipitação de fosfato de cálcio formado nessa condição. Esses resultados indicam que os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita calcinados têm sua solubilidade favorecida pelo aumento do valor de pH do solo e que a adição ao solo de um agente modificador do pH contendo cálcio em sua composição interfere na disponibilidade do fósforo.

Os resultados obtidos para a extração do P disponível com o método do papel impregnado com óxido de ferro estão apresentados nas figuras 5.3 e 5.4. Para a condição de aerobicidade do solo (pH original de 5,4), a quantidade de P extraída das amostras de terra tratadas com as fontes Juquiá, Sapucaia e Gafsa manteve uma tendência constante para todo o período de incubação, sendo, porém, maior do que a quantidade extraída pela metodologia da resina trocadora de ânions, especialmente para a fonte de Gafsa (Figuras 5.1-A e 5.3-A). Para a condição de anaerobicidade (inundação do solo, pH de 6,3), a quantidade de P extraída das amostras de terra tratadas aumentou com o tempo de incubação, seguindo a mesma tendência dos valores obtidos com a metodologia da resina trocadora de ânions (Figuras 5.1-B e 5.3-B).

Nota-se que os valores obtidos para a quantidade de P extraída das amostras de terra tratadas com a fonte Gafsa, para a condição de aerobicidade, foram distintos, de acordo com a metodologia utilizada. Uma possível explicação para este fato poderia estar associada à solução utilizada durante o processo de extração das amostras nos dois métodos. No método da resina, as amostras de terra foram submetidas à agitação por 16 horas com água destilada, enquanto que a metodologia do papel impregnado com óxido de ferro prevê a utilização de uma solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl para extração junto com o papel. Essa solução pode ter provocado um efeito salino ocasionando leve redução no pH da amostra, porém de maneira suficiente para favorecer a dissolução da fonte de Gafsa sem, no entanto, interferir na dissolução das fontes de Juquiá e Sapucaia. Isso resultaria em maior quantidade de P extraída das amostras de terra tratadas com Gafsa, conforme resultado obtido (Figura 5.3-A). Outro fator possivelmente associado à isto é a interferência de partículas de fosfato de rocha ou solo aderidas ao papel que, ao ser agitado com a solução ácida de H_2SO_4 para extração do P fixado, são solubilizadas e,

dessa forma, o P total é contabilizado como P disponível, como observado por Chardon, Menon e Chien (1996).

A diferença da avaliação da quantidade de P extraída pelos dois métodos empregados pode, também, ser observada no comportamento dos valores de P extraído ao longo do período de incubação para a condição de aerobicidade. Com o método da resina trocadora de ânions (Figura 5.1-A), observou-se o aumento da quantidade de P extraída de 0 até 70 dias de incubação, enquanto que para o método do papel impregnado com óxido de ferro (Figura 5.3-A) os valores são relativamente constantes para o mesmo período de incubação.

Uma possível explicação para esta diferença pode ser relacionada com o princípio de extração envolvido em cada método. De acordo com Menon, Hammond e Sissingh (1988), o método do papel impregnado com óxido de ferro utiliza o efeito dreno para o P, em uma suspensão de terra e solução cloreto de potássio, sem depender da dissolução destrutiva dos componentes do solo ou produtos de reação e, conseqüentemente, avalia a quantidade de P que pode adentrar a solução independentemente da fonte. O efeito dreno de P pode então, neste caso, ter favorecido a dissolução das fontes à medida que precipitava o fósforo presente na suspensão terra-solução. Dessa maneira, essa metodologia estaria avaliando a quantidade de P extraída, preferencialmente, das fontes de fósforo avaliadas, resultando em um comportamento constante como observado na figura 5.3-A.

Em contrapartida, a metodologia da resina trocadora de ânions baseia-se na troca iônica do íon HCO_3^- com o fósforo da suspensão terra-água. Neste caso, haveria a troca do íon bicarbonato com o íon fosfato proveniente da dissolução das fontes mas já adsorvido à superfície dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio do solo. Dessa maneira, o aumento da quantidade de P extraída ao longo do período de incubação observado na figura 5.1-A é o resultado do aumento na quantidade de P adsorvido aos oxihidróxidos de Fe e Al proveniente da dissolução das fontes.

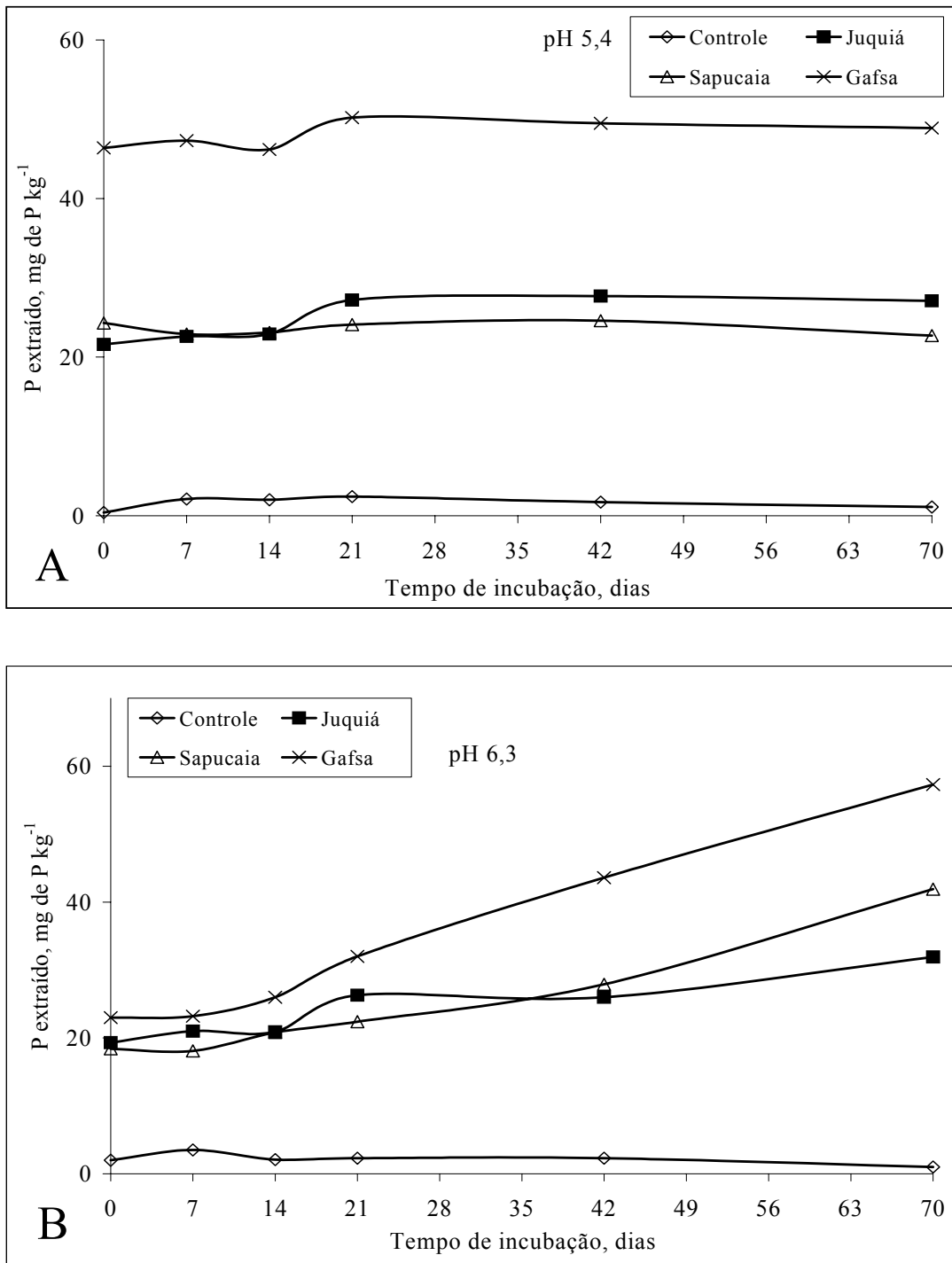


Figura 5.3 - Quantidade de P extraída pelo método do papel impregnado com óxido de ferro de amostras de terra tratadas com fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita calcinado (Juquiá e Sapucaia) e fosfato de rocha apatítico (Gafsa), mantidas em condições aeróbica (A) e anaeróbica (B), em função do tempo de incubação

Para a condição de anaerobicidade (Figura 5.3-B), a quantidade extraída de P das amostras tratadas aumentou ao longo do período de incubação, de maneira similar ao resultado obtido com a metodologia da resina trocadora de ânions (Figura 5.1-B). O comportamento das fontes de Juquiá e Sapucaia nessas condições demonstrou que a dissolução de fosfatos aluminosos do grupo da crandallita calcinados foi favorecida pelas transformações físico-químicas ocorridas em decorrência da anaerobiose como a elevação do pH, a hidrólise de Fe e Al e a redução de cátions como Fe e Mn, como observado por Ponnampertuma (1972). No entanto, Gafsa mostrou comportamento não esperado para uma fonte de fosfato apatítico nessas condições. O aumento da quantidade de P extraída, ao longo do período de incubação, das amostras de terra tratadas com esta fonte pode ser resultado da dissolução inicial, zero até 14 dias de incubação, favorecida por condições químicas do solo antes da elevação do pH. Com isso, a quantidade de P dissolvido da fonte de Gafsa e adsorvida pelos óxidos de ferro e alumínio seria solubilizada, posteriormente, com o avanço do processo de redução do solo.

Os resultados da quantidade extraída de P das amostras de terra com pH corrigido para 7,0 e tratadas com as fontes Gafsa, Juquiá e Sapucaia, utilizando-se a metodologia do papel impregnado com óxido de ferro, estão apresentados na figura 5.4. Novamente, pôde-se constatar a imobilização de P pela atividade biológica, favorecida pela condição de pH 7,0 com a repetição de amostras tratadas com tolueno, uma vez que inicialmente não se aplicou nenhum procedimento para inibir o crescimento microbiano. Pode-se observar que houve aumento na quantidade de P extraído das amostras de terra tratadas com as fontes de Juquiá e Sapucaia em função da condição de elevação do pH da amostra de terra (Figura 5.4). Esse fato vai de encontro ao objetivo inicial deste estudo que era avaliar o efeito da elevação do pH do solo na dissolução das fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita calcinado.

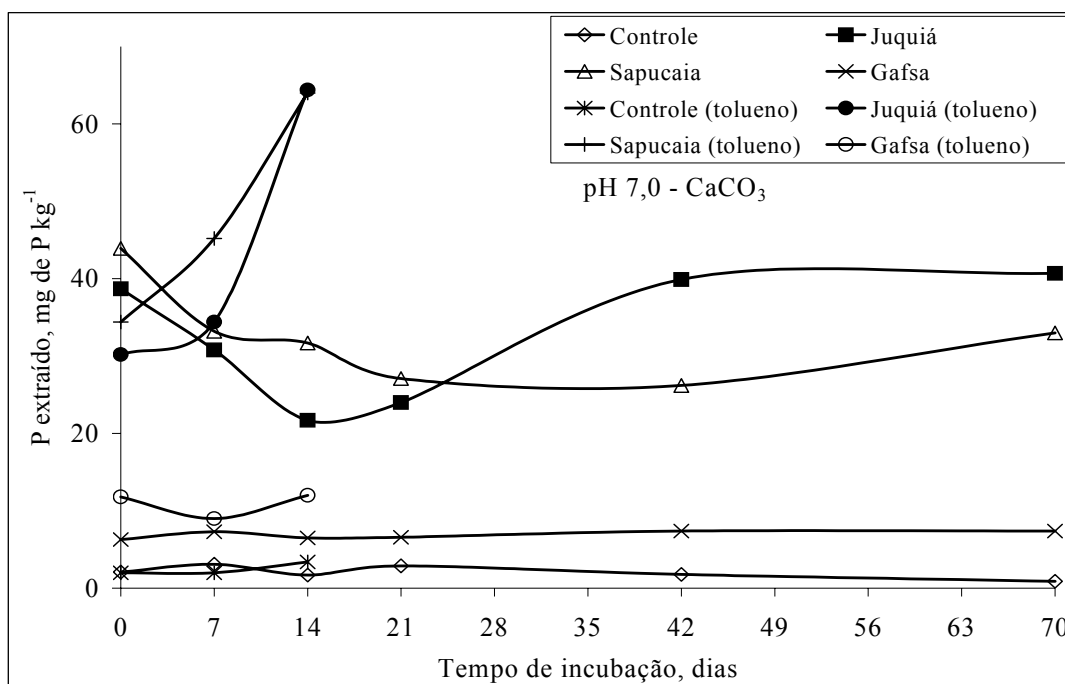


Figura 5.4 - Quantidade de P extraída pelo método do papel impregnado com óxido de ferro de amostras de terra com pH 7,0 tratadas com fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita calcinado (Juquiá e Sapucaia) e fosfato de rocha apatítico (Gafsa), em função do tempo de incubação

5.3 Considerações finais

A dissolução de fosfatos aluminosos do grupo da crandallita calcinados foi favorecida com a elevação do pH das amostras de solo para 7,0, em comparação com a condição de pH original de 5,4, tendo sido mais pronunciada quando o modificador do pH utilizado foi o K₂CO₃. Ambas as metodologias empregadas para determinação da quantidade de P disponível nas amostras de terra submetidas aos tratamentos mostraram esse efeito. A disponibilidade de P das amostras de terra tratadas com o fosfato de rocha de Gafsa (apatita) apresentou comportamento esperado e contrário ao obtido das amostras de terra tratadas com as fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita calcinadas. Por conta disso, a aplicação de fontes de P contendo fosfatos aluminosos do grupo da crandallita calcinados pode ser mais vantajosa que de fontes de P contendo material apatítico em condições cujo pH do solo esteja próximo da

neutralidade. Na perspectiva de se buscar conhecer as condições agronômicas que favoreçam a otimização do uso do fósforo presente em fontes alternativas para as plantas, pode-se dizer que o objetivo deste estudo foi alcançado.

Referências

CHARDON, W.J.; MENON, R.G.; CHIEN, S.H. Iron oxide impregnated filter paper (Pi test): a review of its development and methodological research. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 46, p. 41-51, 1996.

CHIEN, S.H. Dissolution rates of phosphate rocks. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 41, p. 656-657, 1977.

CHIEN, S.H.; MENON, R.G. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 41, p. 227-234, 1995.

CURTIN, D. SYERS, J.K. Lime-induced changes in indices of soil phosphate availability. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p.147-152, 2001.

FASSBENDER, H.; IGUE, Y. Comparación de métodos radiométricos y colorimétricos em estúdios sobre retención y transformación de fosfatos en el suelo. **Turialba**, San Jose, v. 17, p. 284-287, 1967.

HUGHES, J.C.; GILKES, R.J. The effect of rock phosphate properties on the extent of fertilizer dissolution in soils. **Australian Journal Soil Research**, Melbourne, v. 24, p. 209-217, 1986.

IFDC REPORT. Muscle Shoals: IFDC, v. 23, n. 2, Dec. 1998. 10 p.

KUO, S. Phosphorus. In: BIGHAM, J.M. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 3 - chemical methods. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. chap. 32, p. 869-920.

LINDSAY, W.L.; VLEK, P.L.G.; CHIEN, S.H. Phosphate minerals. In: SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. **Minerals in soil environments**. Madison: SSSA, 1989. chap. 22, p. 1089-1130.

MENON, R.G.; HAMMOND, L.L.; SISSINGH, H.A. Determination of plant-available phosphorus by the iron-hydroxide-impregnated filter paper (P_i) soil test. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 52, p.110-115, 1988.

MURPHY, J.; RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 27, p. 31-36, 1962.

PALMER, B.; GILKES, R.J. The fertilizer effectiveness of calcined Christmas Island C-grade aluminium-iron phosphate rock and superphosphate during the early stages of plant growth. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 4, p. 31-43, 1983.

PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. **Advances in Agronomy**, New York, v. 24, p. 29-96, 1972.

RAIJ, B. van; DIEST, A. van. Phosphate supplying power of rock phosphates in an oxisol. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 55, p. 97-104, 1980.

WRIGHT, D.N. Calcined Christmas Island C-grade rock phosphate as a fertilizer. **Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry**, East Melbourne, v. 15, p. 419-423, 1975.

6 AVALIAÇÃO AGRONÔMICA DE FOSFATOS ALUMINOSOS DE JUQUIÁ E SAPUCAIA EM FUNÇÃO DO pH E DO REGIME HÍDRICO DO SOLO

Resumo

Fontes alternativas de fósforo para a produção agrícola precisam ser estudadas a fim de se otimizar a utilização de recursos minerais existentes e viabilizar o aproveitamento de materiais fosfáticos de baixa pureza apatítica, mas com potencial agronômico elevado, descartados no processo de acidulação. Em um estudo em casa-de-vegetação, avaliou-se a eficiência agronômica de fosfatos aluminosos do grupo da crandallita para a cultura do arroz inundado e arroz-de-sequeiro. Para o arroz inundado, amostras de terra de um Argissolo Vermelho distrófico (thermic Rhodic Kanhapludults) com pH em água 5,4 foram inundadas em vasos por duas semanas e, então, as fontes de P (fosfatos aluminosos do grupo da crandallita calcinados de Juquiá e Sapucaia, fosfato de rocha de Gafsa e superfosfato triplo) e demais nutrientes foram misturados com auxílio de uma espátula. Em seguida, plântulas de arroz foram transplantadas para os vasos e cultivadas até a colheita dos grãos. Para o arroz-de-sequeiro, amostras de terra do mesmo solo foram misturadas com quantidades diferentes de carbonato de cálcio para elevar o pH para 6,0 e 7,0 e incubadas em vasos por duas semanas. Em seguida, as fontes de P e demais nutrientes foram misturadas às amostras de terra dos vasos e o arroz foi semeado, cultivando-se até a colheita. Em ambas as culturas foram avaliados os parâmetros: rendimento de grãos, P acumulado e P disponível no solo pelos métodos da resina trocadora de ânions e do papel impregnado com óxido de ferro. A eficiência agronômica relativa (EAR) das fontes Juquiá e Sapucaia para a cultura do arroz inundado foram em média 70%, em relação ao superfosfato triplo. Para o arroz-de-sequeiro, a EAR das fontes Juquiá e Sapucaia foram em média 85 e 50%, em relação ao superfosfato triplo, em condição de pH não corrigido e corrigido para 7,0, respectivamente. Os métodos para avaliação da disponibilidade de P no solo apresentaram correlação significativa com os valores de P acumulado e rendimento de grãos.

Palavras-chave: fósforo; fertilizante fosfatado; crandallita; calcinação; arroz-de-sequeiro; arroz inundado

Agronomic evaluation of aluminous phosphates from Juquiá and Sapucaia as related to soil pH and moisture regime

Abstract

Alternative sources of P to agriculture need to be studied in order to optimize the use of existing mineral resources and make viable the use of phosphate materials with low apatitic quality, with high agronomic potencial, discarded in the acidulation process. In a greenhouse study, the agronomic effectiveness of aluminous phosphates of the crandallite group was

evaluated for flooded and upland rice. For flooded rice, samples of a Hiwassee soil (thermic Rhodic Kanhapludults) with original water pH of 5,4 were flooded in pots for two weeks and, then, P sources (calcined aluminous phosphates of the crandallite group from Juquiá and Sapucaia, phosphate rock from Gafsa and triple superphosphate) and other nutrients were mixed using a spatula. After that, rice seedlings were transplanted to the pots and grown until harvest. For upland-rice, samples of the same soil were limed with different amounts of calcium carbonate in order to raise pH to 6.0 and 7.0 and incubated for two weeks. Then, P sources and other nutrients were mixed with samples and rice was seeded and cultivated till harvest. For both crops, the following parameters were evaluated: grain yield, P uptake, and soil available P using resin and Pi test. The relative agronomic effectiveness (RAE) of Juquiá and Sapucaia for flooded rice was in average 70%, as compared to triple superphosphate. For upland rice, RAE of Juquiá and Sapucaia was 85 and 50%, compared to triple superphosphate, under unlimed and limed (pH 7,0) condition, respectively. Both methods used to evaluate P availability showed significant correlation with P uptake and grain yield.

Keywords: phosphorus; phosphate fertilizer; crandallite; calcination; upland rice; flooded rice

6.1 Introdução

A produção agrícola brasileira tem estado condicionada há vários anos à utilização de fertilizantes fosfatados para a manutenção da fertilidade dos solos, bem como para a fertilização daqueles situados na nova fronteira agrícola nacional. A via de aplicação de fósforo aos solos agrícolas tem sido, de maneira geral, as fontes solúveis, quer por exigência da legislação nacional em vigor, quer pela conveniência de manuseio e eficiência agrônômica desses materiais. Os dados estatísticos do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2006), referentes à safra agrícola brasileira do ano de 2004, mostram que foram produzidos 7,38 milhões de toneladas de fertilizantes fosfatados, incluindo MAP, DAP, superfosfatos simples e triplo e termofosfato, e importadas mais 3,91 milhões de toneladas das mesmas fontes solúveis. Comparativamente, apenas 135 mil toneladas de fosfato natural para aplicação direta ao solo foram produzidas e mais 376 mil toneladas importadas.

Vários estudos têm demonstrado a eficiência agrônômica de fontes de fósforo menos solúveis (GILKES; MANGANO, 1983; CHIEN; MENON, 1995; PROCHNOW et al., 2004), inclusive daquelas com elevado conteúdo de impurezas catiônicas (PROCHNOW et al., 2003a; PROCHNOW et al., 2003b).

Os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita foram inicialmente estudados no Brasil com a finalidade de uso agrícola durante a década de 1980 (BRAUN, 1983; OLIVEIRA;

COSTA, 1984; GUARDANI, 1987; GUARDANI et al., 1989), com alguns resultados satisfatórios, sem, no entanto, ter-se dado prosseguimento nas pesquisas. Mundialmente, esses fosfatos foram (DOAK et al., 1965; WRIGHT, 1975; BOLLAND; BOWDEN, 1982; BOLLAND et al, 1984) e continuaram a ser estudados (LOGANATHAN; HEDLEY; BRETHERTON, 1994; BOLLAND; GILKES, 1995; BOLLAND; CLARKE; YEATES, 1995; IFDC, 1998) como fontes alternativas de P para culturas agrícolas.

A utilização de fontes de fósforo menos solúveis tem papel estratégico ao visar a otimização do aproveitamento de recursos minerais, bem como o aproveitamento racional de materiais com baixa pureza apatítica, mas com potencial agrônomo elevado, que são descartados no processo de acidulação. Dessa maneira, o objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência agrônomo relativa de fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, ocorrentes em jazidas fosfáticas brasileiras, e submetidos ao tratamento térmico, para as culturas do arroz-de-sequeiro e arroz inundado.

6.2 Desenvolvimento

6.2.1 Material e métodos

Para este estudo foi utilizada amostra de terra da camada de 0 a 20 cm de um Argissolo Vermelho distrófico (thermic Rhodic Kanhapludults) contendo 340, 250 e 410 g kg⁻¹ de argila, silte e areia, respectivamente. O teor de P disponível da amostra de terra utilizando-se o método do papel impregnado com óxido de ferro (MENON; CHIEN; HAMMOND, 1989) era de 1,3 mg kg⁻¹. A capacidade de troca catiônica efetiva era de 2,48 cmol_c kg⁻¹ e o pH em água 5,4 (1:2 relação solo:água).

Foram avaliadas as seguintes fontes de fósforo: (1) fosfato aluminoso do grupo da crandallita de Jiquiá-SP, calcinado à 500 °C por 4 horas (< 150 µm), (2) fosfato aluminoso do grupo da crandallita de Sapucaia-MA, calcinado à 500 °C por 4 horas (< 150 µm), (3) fosfato de rocha (apatítico) de Gafsa (como comercializado) e (4) o superfosfato triplo granulado (TSP). O teor de fósforo total e solúvel das fontes de fósforo utilizadas é apresentado na tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Teores de fósforo total, solúvel em CNA¹, AC² e CNA+água das fontes de P utilizadas neste estudo³

Fonte de P	Teor de fósforo			
	Total	CNA	AC	CNA + água
	g de P kg ⁻¹ da fonte			
TSP	195	-	-	193
Gafsa	124	-	47	-
Juquiá	77	39	0,8	-
Sapucaia	127	113	25	-

¹ CNA, citrato neutro de amônio.

² AC, ácido cítrico a 2%.

³ Metodologia adaptada de AOAC (1999).

Para a avaliação agronômica das fontes de P foram utilizadas as culturas do arroz-de-sequeiro e arroz inundado. No experimento com arroz inundado, os vasos contendo 3,5 kg de terra foram mantidos sob condição de inundação com uma lâmina de água de 0,5 cm por 15 dias. Após esse período as fontes de P foram misturadas à terra em doses de 0, 10, 25, 50 e 100 mg de P total por quilograma de terra. As quantidades de 200 mg kg⁻¹ dos nutrientes N e K foram adicionadas como uréia e KCl, respectivamente, e uma solução de nutrientes foi adicionada para fornecer 96 mg de Mg, 135 mg de S, 5 mg de Cu, 11 mg de Zn, 8 mg de Mn, 2 mg de B e 0,2 mg de Mo por quilograma de terra, de forma que P era o único fator limitante. A adição das fontes de nutrientes realizou-se com a terra inundada e o auxílio de uma espátula misturando-as a uma profundidade de 10 cm. As fontes e doses de P foram arrançadas em um esquema de blocos casualizados com três repetições (Tabela 1 do apêndice D).

Mudas de arroz inundado (*Oriza sativa* cultivar IR-36) foram crescidas por quatro semanas e transplantadas, sendo um maço de três plantas por vaso. A lâmina de água de 0,5 cm foi mantida por mais 20 dias, e depois adicionada água destilada para elevar a lâmina até 2 cm acima da superfície da terra e mantida até a colheita das plantas. A avaliação da disponibilidade de P no solo foi realizada como em Prochnow et al. (2003a). Dez tiras de papel impregnado com óxido de ferro foram introduzidas “*in situ*”, com a ajuda de uma espátula, nos vasos após a colheita das plantas. As tiras foram mantidas por 24 h, retiradas, lavadas cuidadosamente com

água deionizada, divididas em duas porções e colocadas em frascos plásticos de 100 mL. O fósforo das tiras de papel foi extraído adicionando-se 40 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ ao frasco, agitando-se por 1 hora e filtrando a solução em filtro de papel tipo 1. Os teores de P no filtrado foram determinados de acordo com Murphy e Riley (1962) utilizando-se o sistema de fluxo contínuo SKALAR com os resultados finais expressos em µg de P por dez fitas.

No experimento utilizando a cultura do arroz-de-sequeiro, objetivou-se avaliar o efeito do pH do solo na eficiência agrônômica das fontes testadas. Para tanto, os vasos contendo 4 kg de terra foram incubados por 3 semanas com diferentes quantidades de CaCO₃ a fim de elevar o pH das amostras de terra para 6,0 e 7,0. Após o período de incubação, as fontes de P foram misturadas à terra em doses de 0, 10, 25, 50 e 100 mg kg⁻¹ de P total. As quantidades de 200 mg kg⁻¹ dos nutrientes N e K foram adicionadas como uréia e KCl, respectivamente, e uma solução de nutrientes foi adicionada para fornecer 96 mg de Mg, 135 mg de S, 5 mg de Cu, 11 mg de Zn, 8 mg de Mn, 2 mg de B e 0,2 mg de Mo por kilograma de terra, de forma que P era o único fator limitante. As fontes e doses de P foram arranjadas em um esquema de blocos casualizados com três repetições (Tabela 2 do apêndice D). Seis sementes de arroz-de-sequeiro (cultivar IR-36) foram semeadas por vaso e desbastadas para duas plantas por vaso 10 dias após a emergência. A terra dos vasos foi mantida úmida com água destilada a 75% da capacidade de campo durante o experimento. Após a colheita das plantas, sub amostras de terra foram coletadas, secas ao ar, separadas por peneiramento de 2 mm e o teor de P determinado utilizando-se as metodologias do papel impregnado com óxido de ferro e da resina trocadora de ânions descritas por Kuo (1996).

Em ambos os experimentos, no ponto de maturação fisiológica dos grãos as plantas foram colhidas, secas a 65 °C e pesadas. Os grãos, separados da parte aérea, foram secos a 105 °C e pesados. Grãos e parte aérea foram então moídos e o teor de P determinado, separadamente, pela digestão de subamostras com H₂SO₄-H₂O₂ e quantificação do P em sistema de fluxo contínuo SKALAR.

As relações entre o rendimento de grãos ou P acumulado e dose de P aplicada, P extraído com papel impregnado com óxido de ferro ou resina trocadora de ânions e dose de P aplicada, foram avaliadas utilizando-se procedimentos de regressão (SAS INSTITUTE, 1996). Uma análise de regressão múltipla usando uma variável modelo foi utilizada para todas as fontes de P, como descrito por Chien, Friesen e Hamilton (1988). Isto resultou em um

intercepto comum e um único valor de desvio padrão da resposta e coeficiente de correlação para as quatro equações de regressão (uma para cada fonte de P). Três funções de resposta (linear, semilogarítmica e raiz quadrática) foram testadas para descrever a relação entre os parâmetros estudados, e aquela apresentando o maior coeficiente de correlação com o menor desvio padrão da média foi escolhida. Os modelos testados foram os seguintes:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_i X + \varepsilon_i, X \geq 0, \quad [1]$$

$$Y_i = \beta_0 + \beta_i \ln X + \varepsilon_i, X \geq 1, [2]$$

$$Y_i = \beta_0 + \beta_i X^{1/2} + \varepsilon_i, X \geq 0, \quad [3]$$

onde Y_i é a produção de grãos, P acumulado ou P extraído pela resina ou papel impregnado com óxido de ferro obtidos com a fonte i , X é a quantidade de P aplicada, β_i é o coeficiente angular da regressão para a fonte i , β_0 é o ponto comum de intercepção das regressões com o eixo Y, e ε_i o termo de erro para a regressão proposta.

A eficiência agrônômica relativa (EAR) foi calculada para cada fonte de P e definida como a razão entre dois coeficientes angulares:

$$EAR_i = \beta_i / \beta_{TSP} \times 100 \quad [4]$$

onde β_i é o coeficiente angular da regressão para as fontes de P testadas e β_{TSP} o coeficiente angular da regressão para a fonte padrão de P, o TSP. Essa expressão permite classificar as fontes de P com relação ao TSP de acordo com o potencial agrônômico para produzir resposta (CHIEN; SALE; FRIESEN, 1990). Com o uso da EAR foi possível comparar a eficiência das fontes de P entre o arroz-de-sequeiro e inundado, mesmo tendo sido utilizados diferentes métodos de cultivo.

A fim de se avaliar a necessidade de calcinação dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita para solubilização do P e absorção pelas plantas, um teste preliminar foi conduzido em casa-de-vegetação com a cultura do arroz-de-sequeiro. Sementes de arroz foram semeadas em vasos com 1 kg da amostra de terra do Argissolo Vermelho distrófico, tratada com as

amostras de fosfato aluminoso do grupo da crandallita de Juquiá-SP e Sapucaia-MA não calcinadas e calcinadas (500 °C por 4 horas) na dose de 100 mg kg⁻¹ de P total. Ao final de 45 dias, colheram-se as plantas e determinou-se a quantidade de matéria seca produzida. O teste foi conduzido em esquema de blocos casualizados com três repetições.

6.2.2 Resultados e discussão

O teste preliminar com arroz-de-sequeiro

A necessidade de calcinação das amostras de fosfato aluminoso do grupo da crandallita para elevação da disponibilidade do P foi demonstrada pela realização de um experimento conduzido paralelamente onde o arroz-de-sequeiro foi cultivado por 45 dias em amostras de terra com pH 5,4 do mesmo solo com adição dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita de Juquiá e Sapucaia não calcinados e calcinados, cujos resultados são apresentados na tabela 6.2. A diferença significativa entre a produção de matéria seca das plantas de arroz-de-sequeiro comprova que há necessidade de se tratar termicamente o material a fim de permitir a disponibilização de P.

Tabela 6.2 - Efeito da condição de tratamento térmico (calcinação) das amostras de fosfato aluminoso do grupo da crandallita na produção de matéria seca de plantas de arroz-de-sequeiro (cultivar IR-36) após 45 dias de cultivo em amostras de terra com pH original (5,4) do Argissolo Vermelho distrófico

Fonte de P	Condição de calcinação	Dose de P	Matéria seca ¹
		mg kg ⁻¹	g vaso ⁻¹
Controle	-	0	0,4 B
Juquiá	não calcinada	100	0,5 B
Maranhão	não calcinada	100	0,5 B
Juquiá	calcinação	100	7,8 A
Maranhão	calcinação	100	8,2 A

¹ Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si estatisticamente (p ≤ 0,01).

Experimento em casa-de-vegetação com arroz inundado

O dados originais de rendimento de grãos, P acumulado pela parte aérea das plantas e P extraído com papel impregnado com óxido de ferro estão apresentados nas tabelas 4, 5, e 6 do apêndice D, respectivamente. A relação entre o rendimento de grãos ou P acumulado pelas plantas de arroz inundado e as doses de P aplicadas foi melhor explicada pelas regressões logarítmica e linear, respectivamente (Tabela 6.3 e Figura 6.1). A eficiência das fontes na amplitude das doses avaliadas, comparativamente ao superfosfato triplo (TSP), seguiu a ordem TSP > Sapucaia = Juquiá > Gafsa para o rendimento de grãos e o P acumulado (Tabela 6.4). O procedimento estatístico utilizado para determinar a existência de diferença significativa no rendimento de grãos ou P acumulado entre as fontes de P, na amplitude de doses testadas, mostrou que Sapucaia e Juquiá foram semelhantes, porém menos eficientes que o TSP, e Gafsa foi a fonte de P que apresentou ausência de resposta.

Tabela 6.3 - Parâmetros estimativos das regressões¹ ajustadas para descrever a relação entre o rendimento de grãos ou fósforo acumulado por plantas de arroz inundado em função da fonte e dose de P aplicadas

Fonte de P	Parâmetro	Rendimento de grãos	P acumulado
	β_0	0,001	2.11
Superfosfato triplo	β_1	5,956 **	0,967 **
		(0,359)	(0,047)
Juquiá	β_2	3,934 **	0,689 **
		(0,359)	(0,047)
Sapucaia	β_3	4,296 **	0,721 **
		(0,359)	(0,047)
Gafsa	β_4	0,00	0,00
		(0,359)	(0,047)
Observações		51	51
Sy^{\wedge}		4,49	7,93

¹ Logarítmica para a variável rendimento de grãos e linear para a variável P acumulado.

** significativo ao nível de 1% de probabilidade.

() erro padrão dos parâmetros estimados.

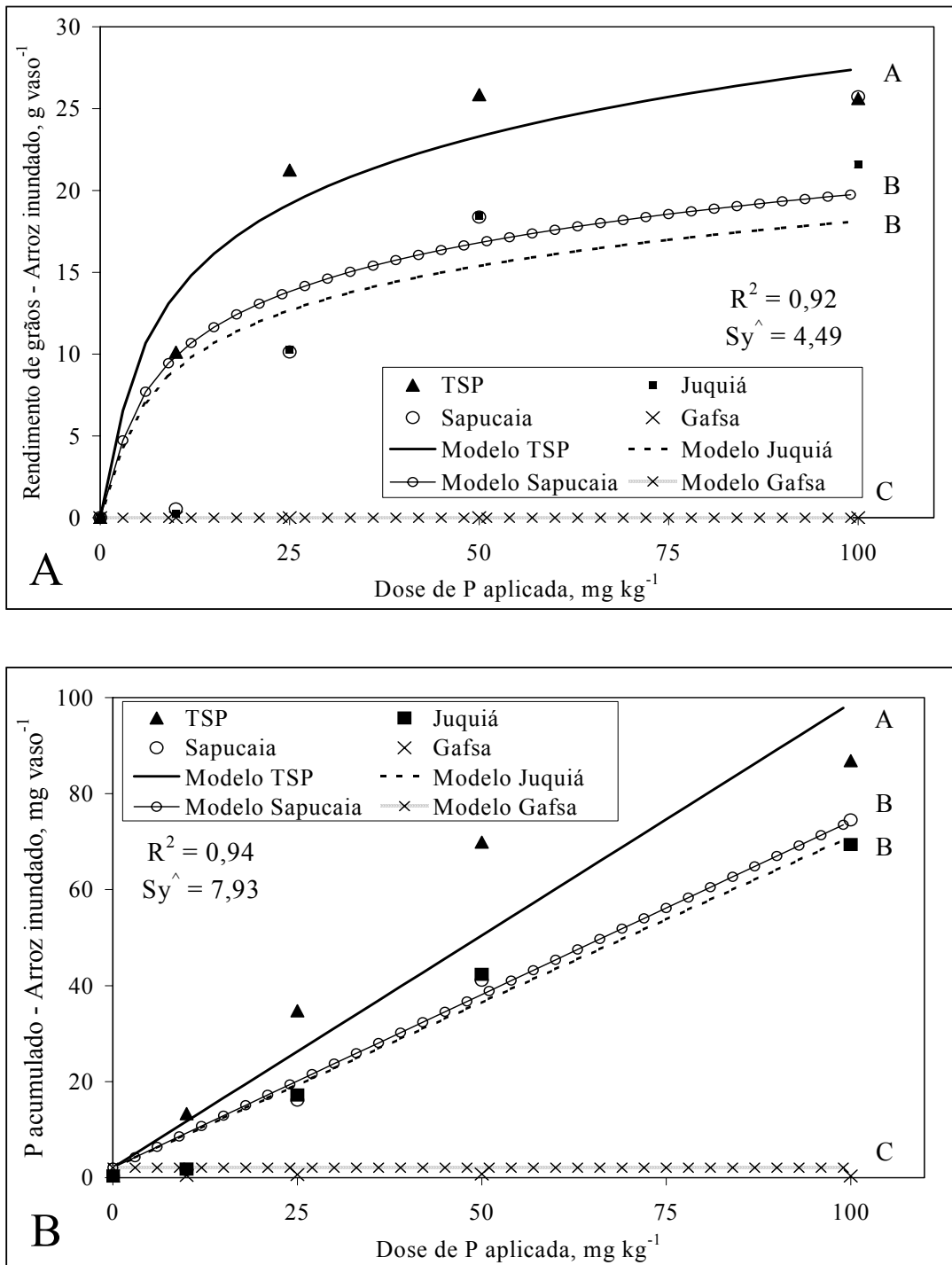


Figura 6.1 - Efeito das fontes e doses de fósforo no rendimento de grãos (A) e P acumulado (B) por plantas de arroz inundado cultivadas em amostras de terra de um Argissolo Vermelho distrófico. Modelos seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$)

Tabela 6.4 - Eficiência agrônômica relativa (EAR, %) das fontes de fósforo testadas em relação ao superfosfato triplo para plantas de arroz inundado

Fonte de P	Rendimento de grãos	P acumulado
TSP	100	100
Juquiá	66	71
Sapucaia	72	75
Gafsa	0	0

TSP = superfosfato triplo, fonte padrão de P.

EAR = $(\beta_i / \beta_{TSP}) * 100$, i = demais fontes.

A relação entre a quantidade de P extraída pelo papel impregnado com óxido de ferro e as doses de P aplicadas foi melhor explicada pela regressão linear (Tabela 6.5 e Figura 6.2), mostrando que as menores quantidades de P foram extraídas dos tratamentos em que o arroz inundado foi cultivado com adição de Gafsa. Sapucaia e Juquiá proporcionaram quantidades de P extraídas menores que de TSP, tendo Juquiá apresentado maior quantidade que Sapucaia.

Houve elevada relação positiva entre a quantidade de P extraída pelo papel impregnado com óxido de ferro e o P acumulado por plantas de arroz inundado (melhor ajuste utilizando modelo logarítmico, $R^2 = 0,86$), figura 6.3. A utilização do papel P-Pi para avaliação da disponibilidade de P considerando-se a inserção das fitas “*in situ*” em condição de inundação foi testada originalmente por Prochnow et al. (2003a). Os resultados deste estudo vêm suportar a idéia daqueles autores de que esse procedimento pode ser utilizado para avaliação da disponibilidade de P nessas condições.

A ausência de produção de grãos das plantas de arroz inundado cultivadas nas amostras de terra com adição de Gafsa, devido à muito baixa produção de biomassa, foi determinante para o valor de EAR obtido (Tabela 6.4). A inundação das amostras de terra por 2 semanas e posterior adição das fontes de P prejudicou o desempenho de Gafsa, uma vez que o pH da amostra de terra após inundação era de 6,3. O resultado obtido no estudo apresentado no item 5 (Figura 5.3 na página 84), para a quantidade de P extraída de amostras de terra tratadas com Gafsa submetidas à condição de anaerobicidade (inundação) durante 10 semanas de incubação, não corrobora com o valor de EAR obtido para Gafsa uma vez que a adição das fontes de P às

amostras de terra foi feita imediatamente antes à inundação, propiciando um intervalo de tempo para dissolução da fonte de Gafsa antes que as alterações nas condições físico-químicas do solo ocorrem. Isto demonstra que a aplicação de fosfatos de rocha apatíticos ao solo, com a finalidade de suprir P para as plantas, deve-se dar antes da inundação para que a reação de dissolução seja favorecida.

Tabela 6.5 - Parâmetros estimativos das regressões lineares ajustadas para descrever a relação entre a quantidade de fósforo extraída pelo papel impregnado com óxido de ferro de amostras de terra cultivadas com plantas de arroz-de-sequeiro e inundado em função da fonte e dose de P aplicadas

Fonte de P	Parâmetro	P extraído pelo papel impregnado com óxido de Fe		
		Arroz-de-sequeiro		Arroz inundado
		pH original ¹	pH corrigido ²	
	β_0	1,26	1,54	3,524
Superfosfato triplo	β_1	0,095 ** (0,005)	0,107 ** (0,006)	0,913 ** (0,049)
Juquiá	β_2	0,032 ** (0,005)	0,079 ** (0,006)	0,382 ** (0,049)
Sapucaia	β_3	0,032 ** (0,005)	0,069 ** (0,006)	0,277 ** (0,049)
Gafsa	β_4	0,103 ** (0,005)	0,011 (0,006)	0,071 (0,049)
Observações		51	51	
Sy^{\wedge}		0,94	1,11	

¹ pH em água original = 5,4.

² pH em água corrigido = 7,0.

** significativo ao nível de 1% de probabilidade.

() erro padrão dos parâmetros estimados.

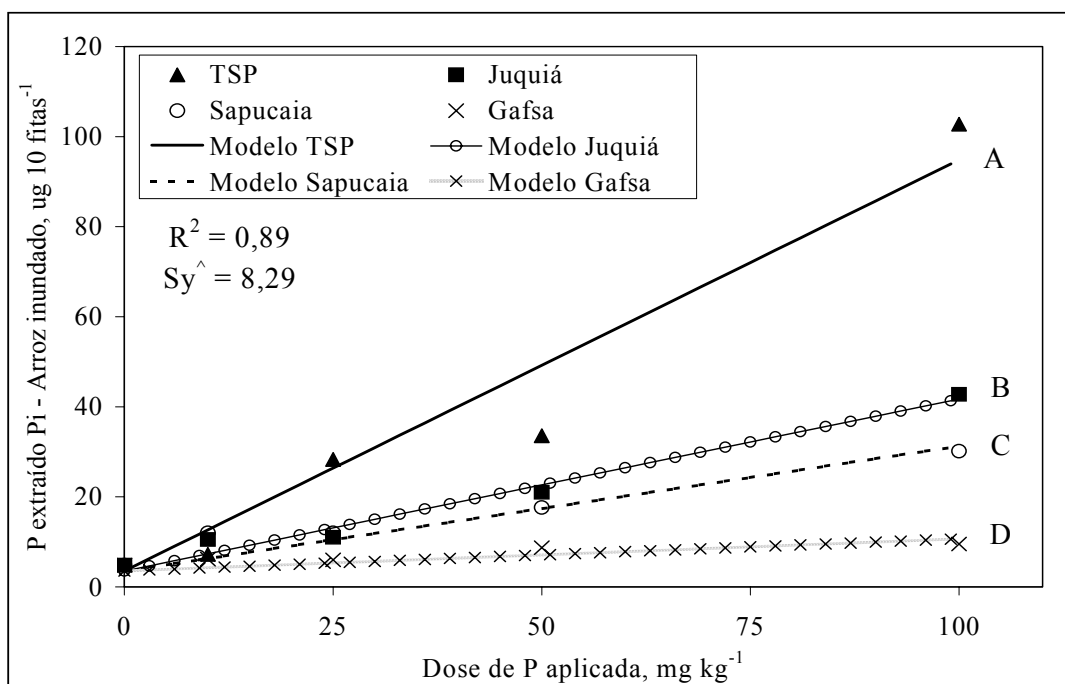


Figura 6.2 - Efeito das fontes e doses de fósforo no teor de P extraído pelo papel impregnado com óxido de ferro de amostras de terra de um Argissolo Vermelho distrófico cultivadas com arroz inundado. Modelos seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$)

De forma geral, os dados deste estudo corroboraram com os resultados relatados em IFDC (1998), em que estudos foram conduzidos para avaliar a produção de grãos de arroz inundado cultivado em amostras de terra tratadas com fosfato de rocha de Christmas Island calcinado contendo crandallita e millisita como fontes de P. Os resultados obtidos mostraram que essa fonte apresentou EAR de 85%, em comparação com TSP, para o rendimento de grãos de plantas de arroz inundado.

Os resultados obtidos sugerem que os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita calcinados de Juquiá e Sapucaia podem ser considerados fontes alternativas de P para a cultura do arroz inundado.

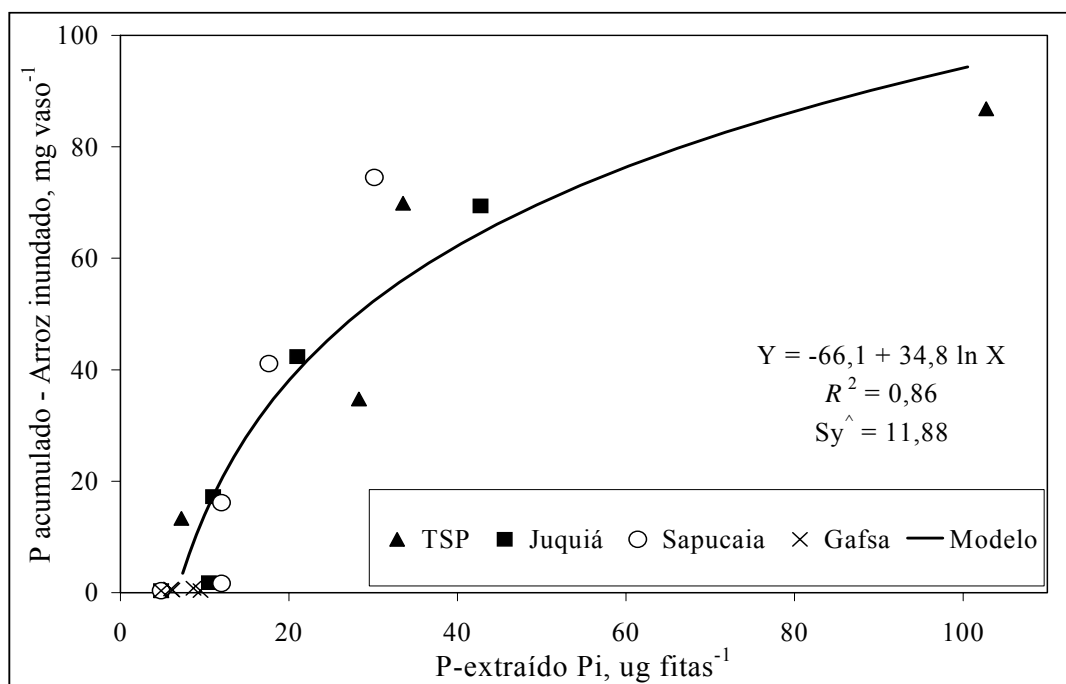


Figura 6.3 - Relação entre P extraído pelo papel impregnado com óxido de ferro e a quantidade de P acumulado por plantas de arroz inundado cultivadas em amostras de terra de um Argissolo Vermelho distrófico

Experimento em casa-de-vegetação com arroz-de-sequeiro

Os dados originais de rendimento de grãos, P acumulado pela parte aérea das plantas e P extraído pelo papel impregnado com óxido de ferro e pela resina estão apresentados nas tabelas 8, 9, 10 e 11 do apêndice D, respectivamente. A relação entre o rendimento de grãos ou P acumulado pelas plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra com pH original (5,4) e as doses de P aplicadas foi melhor explicada pelas regressões logarítmica e linear, respectivamente (Tabela 6.6 e Figura 6.4). A eficiência das fontes na amplitude das doses avaliadas, comparativamente ao superfosfato triplo (TSP), seguiu a ordem TSP = Gafsa \geq Juquiá = Sapucaia para o rendimento de grãos; enquanto para o P acumulado a ordem foi TSP = Gafsa > Juquiá = Sapucaia (Tabela 6.7). O procedimento estatístico utilizado para determinar a existência de diferença significativa no rendimento de grãos entre as fontes de P, na amplitude de doses testadas, demonstrou que TSP e Gafsa foram semelhantes, que Juquiá e Gafsa não

foram diferentes e que Sapucaia não apresentou o mesmo rendimento que Gafsa ou TSP; quanto ao P acumulado, Gafsa e TSP foram superiores à Sapucaia e Juquiá juntos (Tabela 6.6).

Tabela 6.6 - Parâmetros estimativos das regressões¹ ajustadas para descrever a relação entre o rendimento de grãos ou fósforo acumulado por plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra com pH original² em função da fonte e dose de P aplicadas

Fonte de P	Parâmetro	Rendimento de grãos	P acumulado
Intercepto	β_0	0,001	11,091
Superfosfato triplo	β_1	10,387 ** (0,476)	0,827 ** (0,040)
Juquiá	β_2	9,236 ** (0,476)	0,662 ** (0,040)
Sapucaia	β_3	8,592 ** (0,476)	0,663 ** (0,040)
Gafsa	β_4	9,882 ** (0,476)	0,879 ** (0,040)
Observações		51	51
Sy^{\wedge}		5,96	6,84

¹ Logarítmica para a variável rendimento de grãos e linear para a variável P acumulado.

² pH em água original = 5,4.

** significativo ao nível de 1% de probabilidade.

() erro padrão dos parâmetros estimados.

Houve relação positiva entre o P acumulado pelas plantas de arroz-de-sequeiro e os teores de P obtidos das amostras de terra com pH 5,4 (modelo logarítmico, $R^2 = 0,85$ e $0,95$ para P-Pi e P-resina, respectivamente) - figura 6.5, sugerindo que ambos os métodos para avaliação do P disponível utilizados foram adequados.

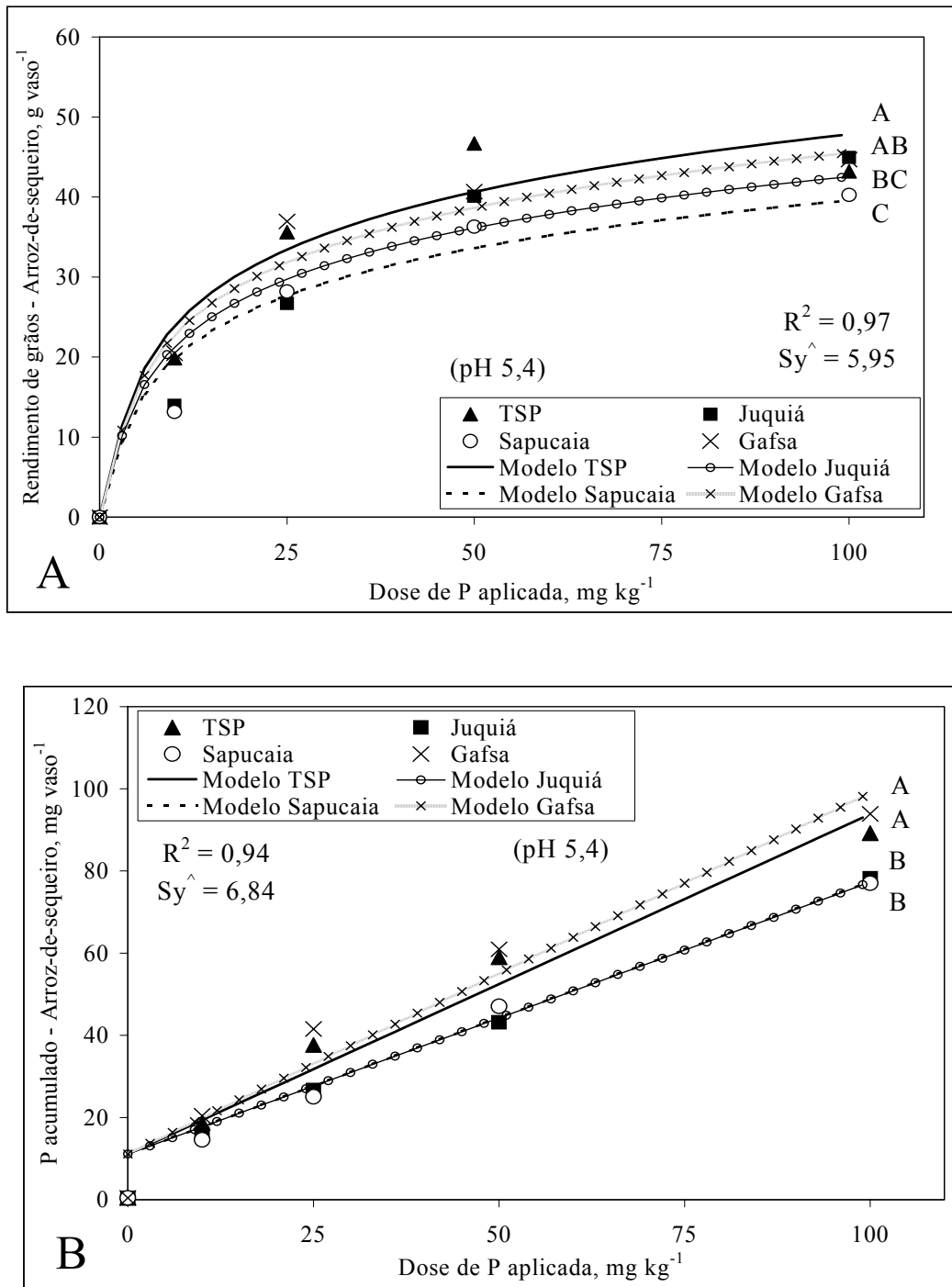


Figura 6.4 - Efeito das fontes e doses de fósforo no rendimento de grãos (A) e P acumulado (B) por de plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra com pH 5,4 de um Argissolo Vermelho distrófico. Modelos seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$)

Tabela 6.7 - Eficiência agrônômica relativa (EAR, %) das fontes de fósforo testadas em relação ao superfosfato triplo para plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra com pH original¹ ou corrigido²

Fonte de P	Rendimento de grãos	P acumulado
pH 5,4		
TSP	100	100
Juquiá	89	80
Sapucaia	83	80
Gafsa	95	106
pH 7,0		
TSP	100	100
Juquiá	49	68
Sapucaia	49	62
Gafsa	0	1

TSP = superfosfato triplo, fonte padrão de P.

¹ pH em água original = 5,4.

² pH em água corrigido = 7,0.

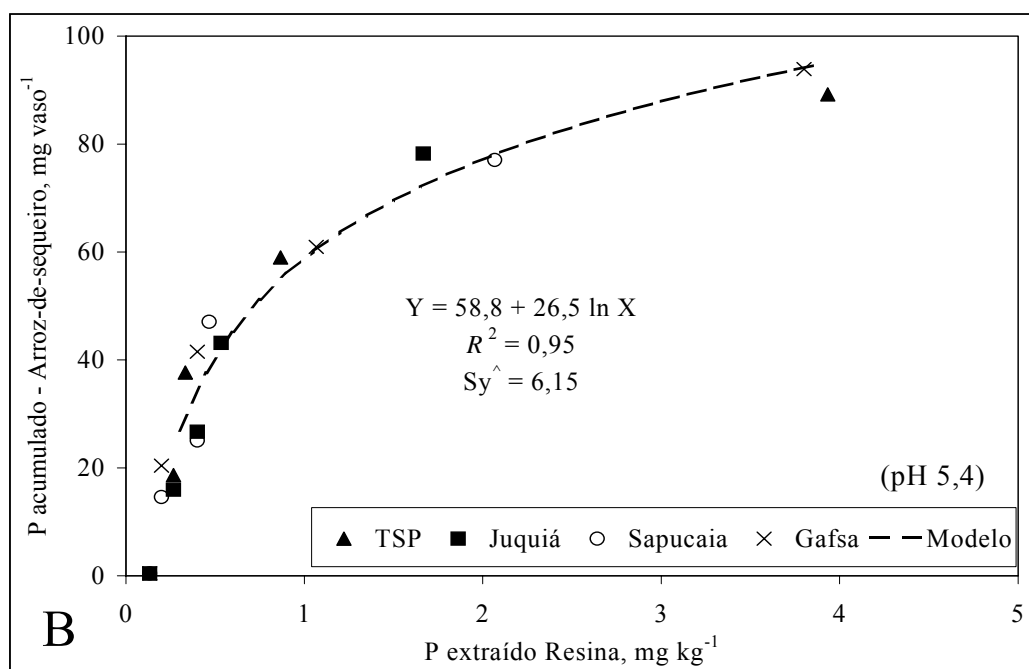
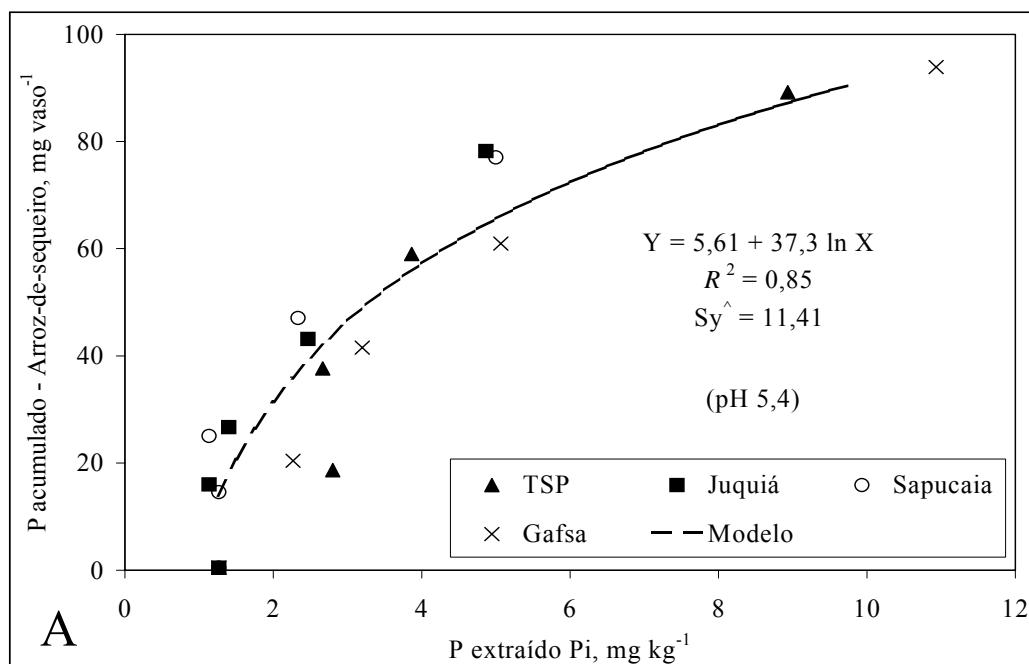


Figura 6.5 - Relação entre o P extraído pelo papel impregnado com óxido de ferro P-Pi (A) ou pela resina trocadora de ânions (B) e a quantidade de P acumulado por plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra com pH 5,4 de um Argissolo Vermelho distrófico

Modelos lineares ($R^2 = 0,89$) foram os que melhor explicaram a relação entre os teores de P obtidos com a metodologia do papel impregnado com óxido de ferro (P-Pi) e doses de P aplicadas (Tabela 6.5 e Figura 6.6-A), e mostraram que as amostras de terra cultivadas com a adição de Gafsa e superfosfato triplo apresentaram maiores teores de P do que as com Juquiá e Sapucaia. Não foi detectada diferença significativa entre os teores encontrados com Gafsa e superfosfato triplo e nem entre Juquiá e Sapucaia, tendo sido Gafsa e superfosfato triplo superiores à Juquiá e Sapucaia. Resultados semelhantes aos obtidos com o papel impregnado com óxido de ferro foram também obtidos com a resina trocadora de ânions (Tabela 6.8 e Figura 6.6-B). Os valores de EAR calculada das fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita calcinadas encontrados neste estudo, aproximadamente 85% para o rendimento de grãos (Tabela 6.7), em relação ao TSP, é muito superior ao obtido por Bolland e Gilkes (1987) para o Calciphos (fertilizante calcinado contendo crandallita de Christmas Island). Os autores compilaram dados de 12 trabalhos científicos, que avaliaram o Calciphos em condição de casa-de-vegetação, e encontraram um valor médio para a EAR calculada desta fonte de 45%, em relação a superfosfatos, para o rendimento médio de diversas culturas.

Tabela 6.8 - Parâmetros estimativos das regressões lineares ajustadas para descrever a relação entre a quantidade de fósforo extraída pela resina trocadora de ânions de amostras de terra cultivadas com plantas de arroz-de-sequeiro em função da fonte e dose de P aplicadas

Fonte de P	Parâmetro	P extraído pela resina trocadora de ânions	
		pH original ¹	pH corrigido ²
	β_0	0,001	0,192
Superfosfato triplo	β_1	0,037 ** (0,002)	0,073 ** (0,004)
Juquiá	β_2	0,019 ** (0,002)	0,055 ** (0,004)
Sapucaia	β_3	0,022 ** (0,002)	0,055 ** (0,004)
Gafsa	β_4	0,037 ** (0,002)	0,004 (0,004)
Observações		51	51
Sy^{\wedge}		0,437	0,709

¹ pH em água original = 5,4.

² pH em água corrigido = 7,0.

** significativo ao nível de 1% de probabilidade.

() erro padrão dos parâmetros estimados.

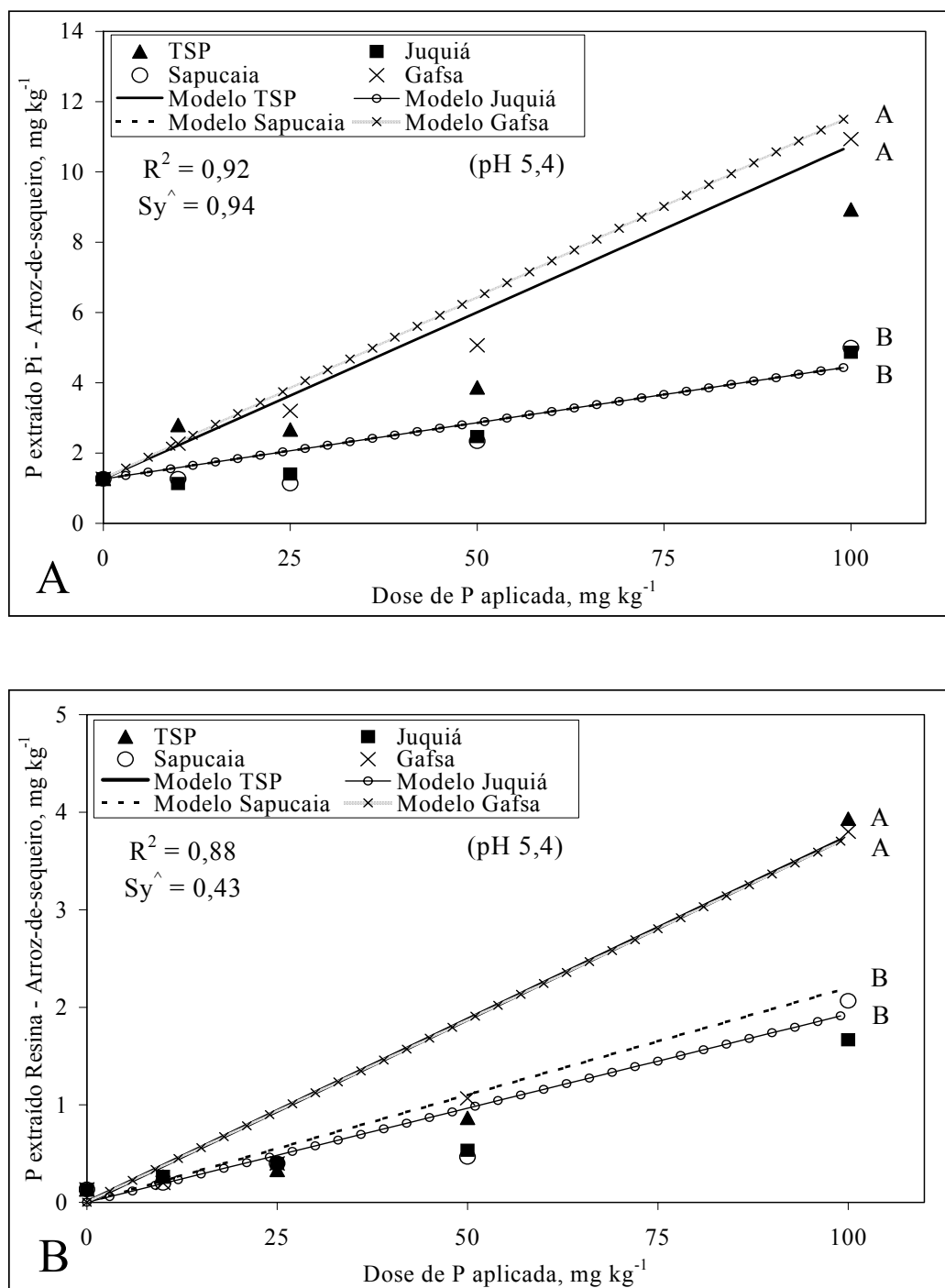


Figura 6.6 - Efeito das fontes e doses de fósforo no teor de P extraído pelo papel impregnado com óxido de ferro (A) e pela resina trocadora de ânions (B) em amostras de terra com pH 5,4 de um Argissolo Vermelho distrófico coletadas após a colheita de arroz-de-sequeiro. Modelos seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$)

As regressões utilizando-se os modelos logarítmico e linear foram as que melhor descreveram a relação entre o rendimento de grãos ou P acumulado, respectivamente, pelas plantas de arroz-de-sequeiro e as doses de P aplicadas às amostras de terra com pH corrigido - 7,0 (Tabela 6.9 e Figura 6.7). Para ambos os parâmetros, a eficiência das fontes na amplitude das doses testadas, comparativamente ao superfosfato triplo, seguiu a ordem TSP > Juquiá = Sapucaia > Gafsa (Figura 6.7). Houve diferença significativa no rendimento de grãos e no P acumulado pelas plantas de arroz-de-sequeiro na amplitude das doses testadas, determinada pelo procedimento estatístico utilizado, tendo sido o superfosfato triplo a fonte mais eficiente, enquanto Juquiá e Sapucaia apresentaram a mesma eficiência e foram superiores ao Gafsa (Figura 6.7 e Tabela 6.9).

Foi observada elevada relação positiva entre o P acumulado pelas plantas de arroz-de-sequeiro e os teores de P obtidos nas amostras de terra com pH 7,0 (modelo raiz quadrada, $R^2 = 0,81$ e $0,86$ para P-Pi e P-resina, respectivamente), figura 6.8. Modelos lineares ($R^2 = 0,91$) foram os que melhor explicaram a relação entre os teores de P obtidos com a metodologia da resina trocadora de ânions (P-resina) e as doses de P aplicadas (Tabela 6.8 e Figura 6.9-B), e mostraram que as amostras de terra cultivadas com a adição de superfosfato triplo apresentaram os maiores teores de P, as com Juquiá e Sapucaia valores intermediários e com Gafsa os menores teores. Foi detectada diferença significativa entre os teores obtidos para as fontes testadas, tendo o superfosfato triplo apresentado os maiores teores e Gafsa os menores, enquanto Juquiá e Sapucaia apresentaram teores intermediários sem diferença significativa entre eles. Resultados semelhantes aos obtidos com a resina trocadora de ânions foram também obtidos com o papel impregnado de óxido de ferro (Tabela 6.5 e Figura 6.9-A).

A elevada relação positiva entre o P acumulado pelas plantas e os teores de P extraídos pelo papel impregnado com óxido de ferro e pela resina trocadora de ânions para o arroz-de-sequeiro e pelo papel impregnado com óxido de ferro para o arroz inundado, sugerem que estes procedimentos foram adequados para avaliar a disponibilidade de P nas amostras de terra.

Tabela 6.9 - Parâmetros estimativos das regressões¹ ajustadas para descrever a relação entre o rendimento de grãos ou fósforo acumulado por plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra com pH corrigido² em função da fonte e dose de P aplicadas

Fonte de P	Parâmetro	Rendimento de grãos	P acumulado
	β_0	0,001	0,001
Superfosfato triplo	β_1	7,074 ** (0,583)	0,780 ** (0,050)
Juquiá	β_2	3,487 ** (0,583)	0,534 ** (0,050)
Sapucaia	β_3	3,471 ** (0,583)	0,487 ** (0,050)
Gafsa	β_4	0,00 (0,583)	0,006 (0,050)
Observações		51	51
Sy^{\wedge}		7,29	8,54

¹ Logarítmica para a variável rendimento de grãos e linear para a variável P acumulado.

² pH em água corrigido = 7,0.

** significativo ao nível de 1% de probabilidade.

() erro padrão dos parâmetros estimados.

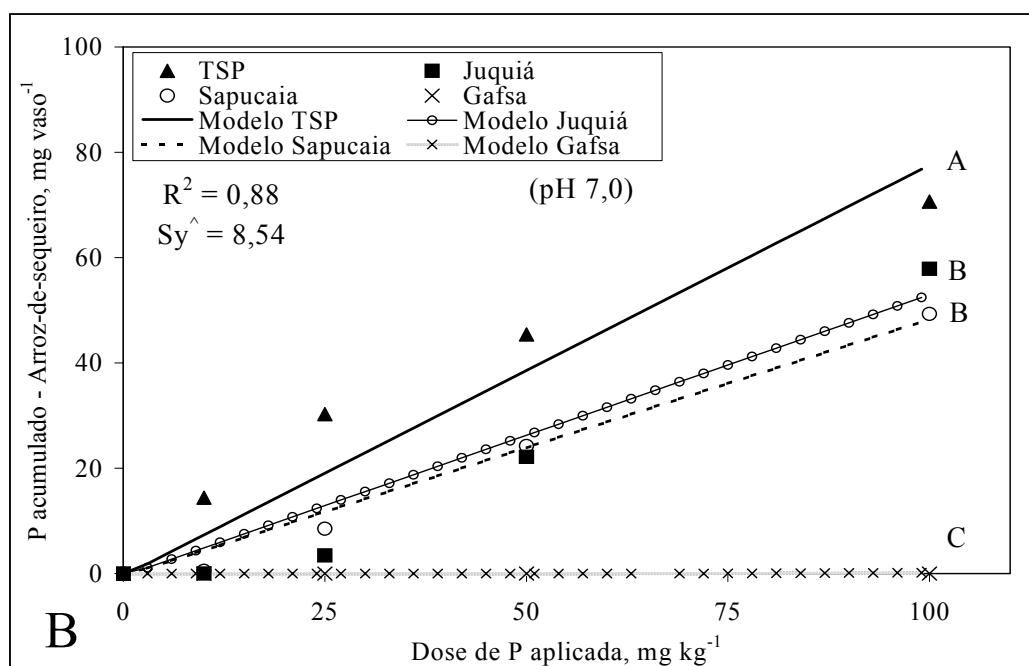
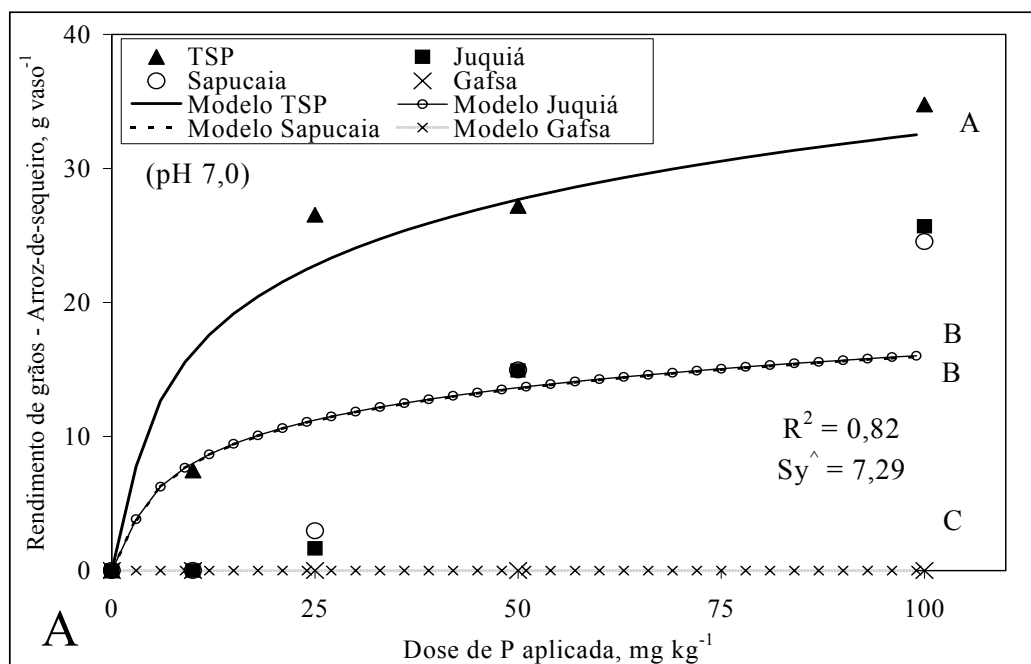


Figura 6.7 - Efeito das fontes e doses de fósforo no rendimento de grãos (A) e P acumulado (B) por plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra com pH 7,0 de um Argissolo Vermelho distrófico. Modelos seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$)

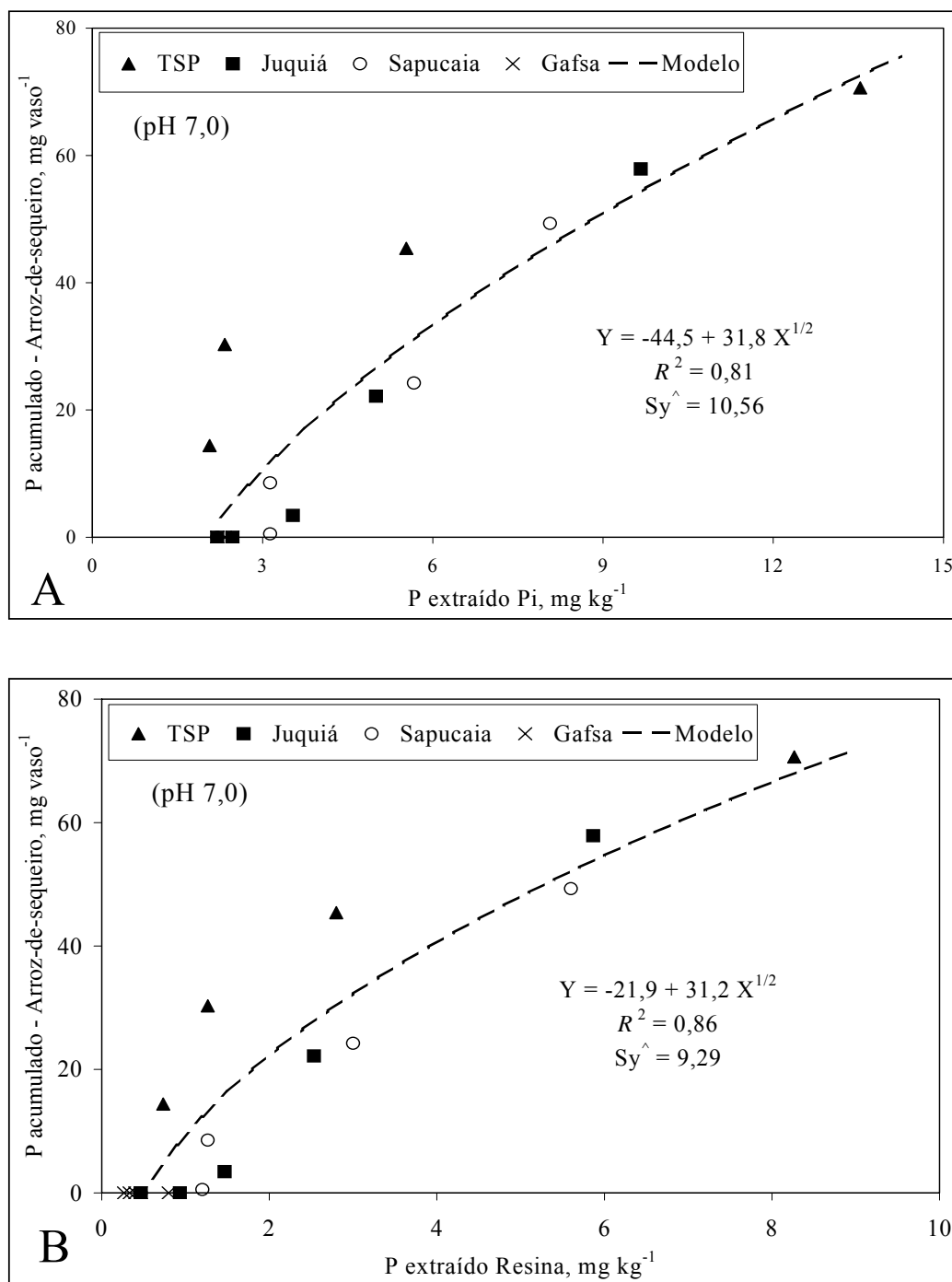


Figura 6.8 - Relação entre o P extraído pelo papel impregnado com óxido de ferro (A) ou pela resina trocadora de ânions (B) e quantidade de P acumulado por plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra com pH 7,0 de um Argissolo Vermelho distrófico

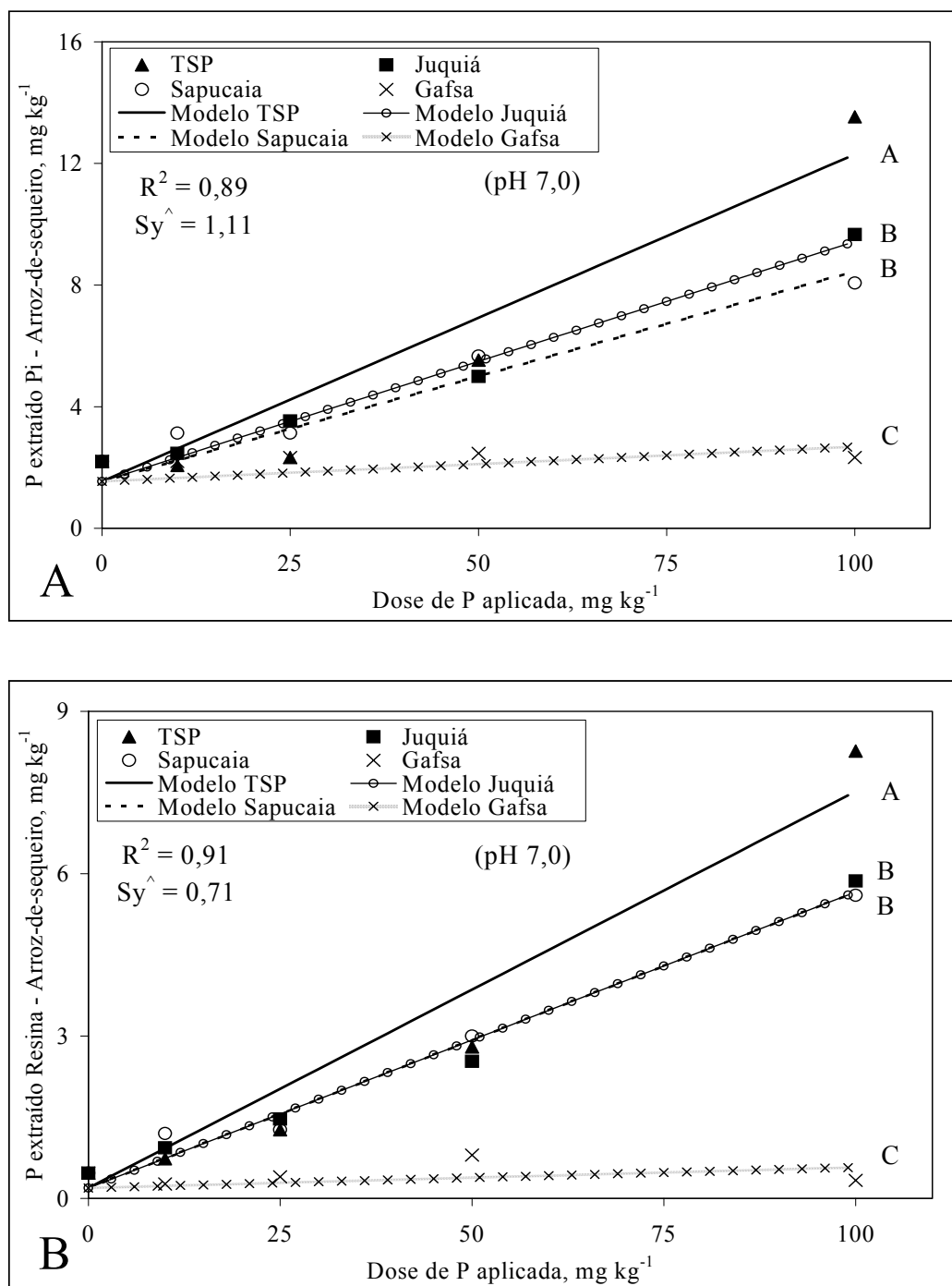


Figura 6.9 - Efeito das fontes e doses de fósforo no teor de P extraído (A) pelo papel impregnado com óxido de ferro e (B) pela resina trocadora de ânions em amostras de terra com pH 7,0 de um Argissolo Vermelho distrófico coletadas após a colheita de arroz-de-sequeiro. Modelos seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$)

Os resultados demonstram que apesar de sua baixa solubilidade em água os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita calcinados de Juquiá e Sapucaia foram quase tão eficientes quanto o superfosfato triplo para a produção de grãos por plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra com pH 5,4. Entretanto, apresentaram 50% da eficiência do TSP para a produção de grãos por plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra com pH 7,0 (Tabela 6.7).

A redução da eficiência agrônômica relativa (EAR) das fontes, para os parâmetros rendimento de grãos e P acumulado, na condição de pH 7,0 das amostras de terra, em comparação com a condição de pH 5,4 (Tabela 6.7), poderia ser explicada pela indisponibilidade de P causada pela possível precipitação com o íon cálcio, uma vez que o agente modificador do pH das amostras de terra utilizado foi o CaCO_3 . No entanto, os teores de P nas amostras de terra obtidos pelas duas metodologias utilizadas não mostraram redução em decorrência da elevação do pH das amostras de terra de 5,4 para 7,0, mas, pelo contrário, tendência de elevação desses teores (Figuras 6.6 e 6.9). Esse fato, associado à elevada correlação positiva encontrada entre os teores de P extraídos das amostras de terra e a quantidade de P acumulado pelas plantas de arroz-de-sequeiro (Figuras 6.5 e 6.8), sugere que um fator adverso não avaliado promoveu a redução no rendimento de grãos e P acumulado das plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra com pH 7,0.

O efeito do valor de pH das amostras de terra no rendimento de grãos do arroz-de-sequeiro pode ser visto na figura 6.10. É possível notar uma clara tendência de redução no rendimento de grãos de plantas de arroz-de-sequeiro quando cultivadas em amostras de terra com valores de pH crescentes, havendo diferença significativa entre o pH 5,4 e 7,0 para todas as fontes avaliadas.

A fonte de Gafsa apresentou comportamento agrônômico como esperado inicialmente. Por ser um fosfato de rocha apatítico sua solubilidade é altamente influenciada pela condição de pH do solo, valores de pH acima de 6,0 são desfavoráveis a sua dissolução, e essa dependência foi verificada nos resultados apresentados.

Já as fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita calcinada de Juquiá e Sapucaia mostraram-se capazes de fornecer P às plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas na condição de pH 7,0. Na dose máxima de 100 mg P kg^{-1} , Juquiá e Sapucaia apresentaram valores de rendimento de grãos de 25,7 e 24,5 gramas por vaso, respectivamente, enquanto TSP produziu

34,5 gramas por vaso (Tabela 8 do apêndice D). Esse resultado sugere que as referidas fontes proporcionam resultados interessantes para o rendimento de grãos de plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em solo de pH neutro ou alcalino.

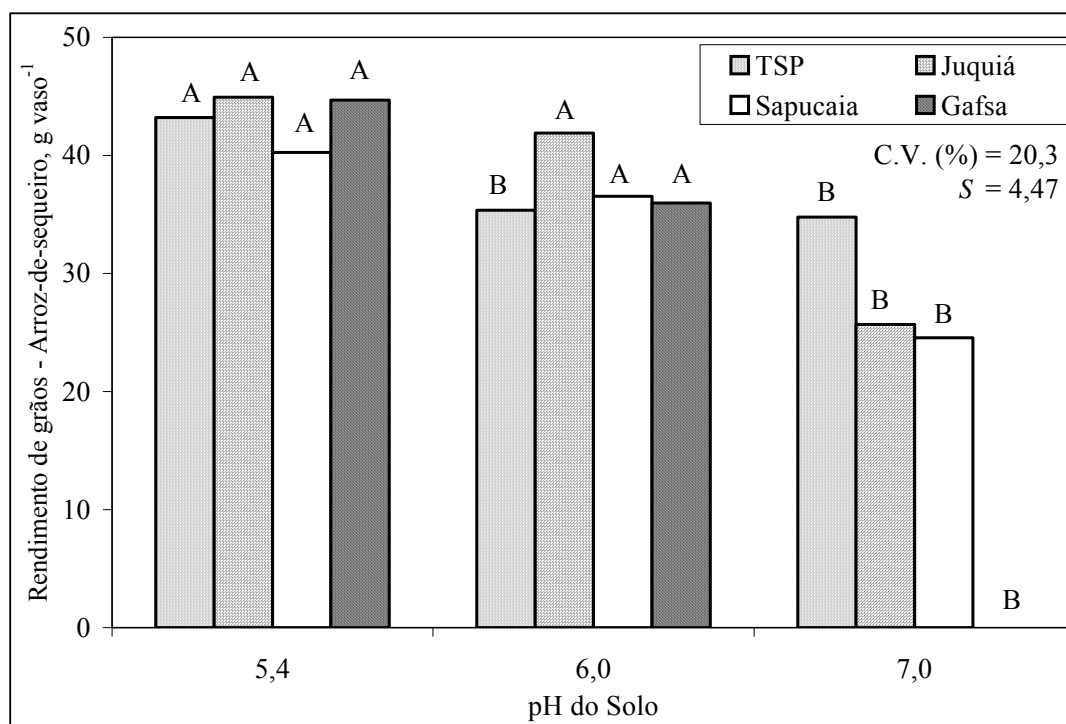


Figura 6.10 - Efeito do valor de pH do solo no rendimento de grãos de plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra de um Argissolo Vermelho distrófico tratadas com fontes de P na dose de 100 mg kg^{-1} . Médias com a mesma letra não diferem estatisticamente em relação ao valor de pH do solo para cada fonte ($p \leq 0,05$)

A hipótese inicial de que as fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita calcinado seriam mais eficientes em disponibilizar P para plantas em condição de inundação do solo ou com pH do solo próximo à neutralidade não foi confirmada (Tabelas 6.4 e 6.7). Por exemplo, a EAR para a fonte Sapucaia diminuiu de 83% em arroz-de-sequeiro (pH original 5,4) para 72% em arroz inundado considerando-se o rendimento de grãos e de 80% em arroz-de-sequeiro (pH original 5,4) para 75% em arroz inundado em termos de P acumulado. No entanto, torna-se evidente que, segundo as condições experimentais utilizadas, essas fontes de P

apresentam boa performance agronômica e podem ser consideradas uma fonte alternativa potencial para fornecimento de fósforo para plantas em condição de sequeiro e inundação.

6.3 Considerações finais

O processo de calcinação das fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita mostrou-se indispensável para produção de grãos da cultura do arroz-de-sequeiro e inundado mediante a solubilização e conseqüente liberação de fósforo no solo.

A eficiência agronômica relativa das fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita calcinado para a cultura do arroz inundado, apesar de inferior ao valor da EAR para arroz-de-sequeiro em condição de pH do solo não corrigido, foi relativamente elevada. A EAR de todas as fontes de P avaliadas foram reduzidas após à correção do pH das amostras de terra cultivadas com a cultura do arroz-de-sequeiro, devido à possível interferência na disponibilidade de P para as plantas causada pelo excesso do íon Ca.

Os métodos da resina trocadora de ânions e do papel impregnado com óxido de ferro foram adequados para a avaliação do P disponível de amostras de terra tratadas com as fontes de P e cultivadas com arroz-de-sequeiro e arroz inundado.

As fontes de fosfato aluminoso do grupo da crandallita calcinado avaliadas proporcionaram elevado rendimento de grãos para o arroz-de-sequeiro e inundado, podendo ser consideradas como fontes alternativas de P para culturas sob essas condições. Estudos econômicos são necessários para determinar a viabilidade real da utilização dessas fontes nas condições propostas.

Referências

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 16th ed. Arlington: AOAC, 1999. 2000 p.

BOLLAND, M.D.A.; BOWDEN, J.W. Long-term availability of phosphorus from calcined rock phosphate compared with superphosphate. **Australian Journal of Agricultural Research**, Melbourne, v. 33, p. 1061-1071, 1982.

BOLLAND, M.D.A.; GILKES, R.J. How effective are Calciphos and Phospal? **Fertilizer Research**, The Hague, v. 12, p. 229-239, 1987.

BOLLAND, M.D.A.; GILKES, R.J. Long-term residual value of North Carolina and Queensland rock phosphate compared with triple superphosphate. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 41, p. 151-158, 1995.

BOLLAND, M.D.A.; CLARKE, M.F.; YEATES, J.S. Effectiveness of rock phosphate, coastal superphosphate and single superphosphate for pasture on deep sandy soils. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 41, p. 129-143, 1995.

BOLLAND, M.D.A.; BOWDEN, J.W.; D'ANTUONO, M.F.; GILKES, R.J. The current and residual value of superphosphate, Christmas Island C-grade ore, and Calciphos as fertilizers for a subterranean clover pasture. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 5, p. 335-354, 1984.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/images/MAPA/estatisticas/05.04.xls>. Acesso em: 06 maio 2006.

BRAUN, W.A.G. Os fosfatos de alumínio do Brasil, sua tecnologia e uso agrícola. **Fertilizantes**, São Paulo, v. 5, n. 1, p. 3-11, 1983.

CHIEN, S.H.; MENON, R.G. Agronomic evaluation of modified phosphate rock products. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 41, p. 197-209, 1995.

CHIEN, S.H.; FRIESEN, D.K.; HAMILTON, B.W. Effect of application method on availability of elemental sulfur in cropping sequences. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 52, p. 165-169, 1988.

CHIEN, S.H.; SALE, P.W.G.; FRIESEN, D.K. A discussion of the methods for comparing the relative effectiveness of phosphate fertilizers varying in solubility. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 24, p. 149-157, 1990.

DOAK, B.W.; GALLAHER, P.J.; EVANS, L.; MULLER, F.B. Low temperature calcination of "C"-grade phosphate from Christmas Island. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 8, p. 15-29, 1965.

GILKES, R.J.; MANGANO, P. Poorly soluble iron-aluminum phosphates in ammonium phosphate fertilizers: their nature and availability to plants. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 21, p. 183-194, 1983.

GUARDANI, R. Transformações térmicas e solubilidade de fosfatos de alumínio dos estados do Pará e Maranhão. **Fertilizantes**, São Paulo, v. 9, n. 2, p.6-10, 1987.

GUARDANI, R.; DRAHOS, J.; GIULIETTI, M.; SCHUGERL, K. Studies on calcinations of aluminium phosphate rock in fluidized bed reactors. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 20, p. 181-191, 1989.

IFDC REPORT. Muscle Shoals: IFDC, v. 23, n. 2, Dec. 1998. 10 p.

KUO, S. Phosphorus. In: BIGHAM, J.M. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 3 - chemical methods. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. chap. 32, p. 869-920.

LOGANATHAN, P.; HEDLEY, M.J.; BRETHERTON, M.R. The agronomic value of co-granulated Christmas Island grade C phosphate rock and elemental sulphur. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 39, p. 229-237, 1994.

MENON, R.G.; CHIEN, S.H.; HAMMOND, L.L. **The Pi soil test**: a new approach to soil test for phosphorus; reference manual R-7. Muscle Shoals: International Fertilizer Development Center, 1989. 10 p.

MURPHY, J.; RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 27, p. 31-36, 1962.

OLIVEIRA, N.P.; COSTA, M.L. Os fosfatos aluminosos do Pará e do Maranhão: estágio atual de conhecimentos e estratégia para o aproveitamento econômico. **Ciências da Terra**, v. 10, p. 16-19, 1984.

PROCHNOW, L.I.; CHIEN, S.H.; CARMONA, G.; HENAO, J. Greenhouse evaluation of phosphorus sources produced from a low-reactive Brazilian phosphate rock. **Agronomy Journal**, Madison, v. 96, p. 761-768, 2004.

PROCHNOW, L.I.; CHIEN, S.H.; TAYLOR, R.W.; CARMONA, G.; HENAO, J.; DILLARD, E.F. Characterization and agronomic evaluation of single superphosphates varying in iron phosphate impurities. **Agronomy Journal**, Madison, v. 95, p. 293-302, 2003a.

PROCHNOW, L.I.; CHIEN, S.H.; DILLARD, E.F.; AUSTIN, E.R.; CARMONA, G.; HENAO, J.; SINGH, U.; TAYLOR, R.W. Synthesis, characterization and agronomic evaluation of iron phosphate impurities in superphosphates. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 67, p. 1551-1563, 2003b.

SAS INSTITUTE. **SAS user's guide**: statistics. 4th ed. Cary, 1996.

WRIGHT, D.N. Calcined Christmas Island C-grade rock phosphate as a fertilizer. **Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry**, East Melbourne, v. 15, p. 419-423, 1975.

APÊNDICES

APÊNDICE A

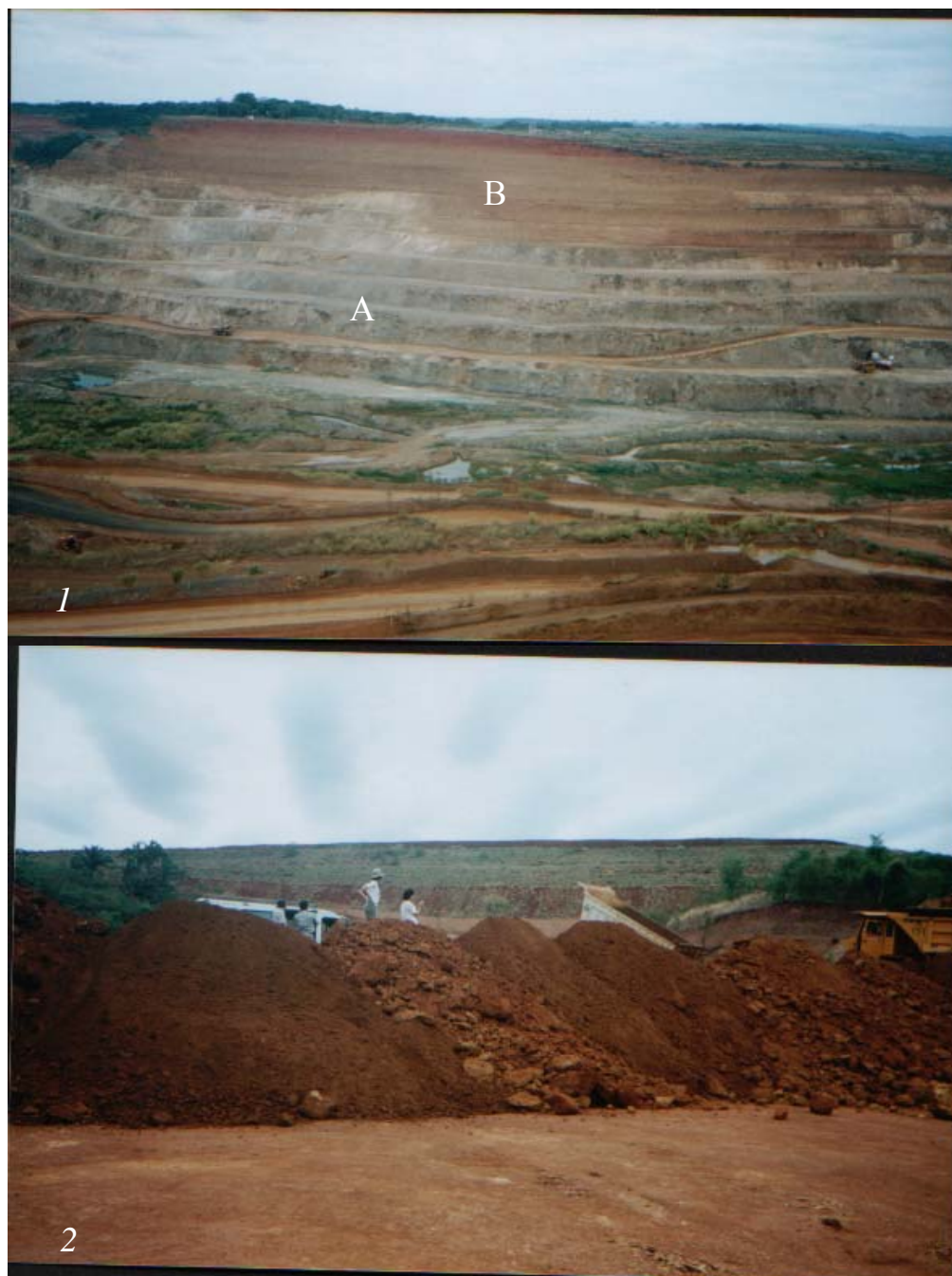


Figura 1 - 1. Fotografia mostrando perfil de exploração mineral da jazida de Tapira-MG: (A) porção do perfil rica em minerais fosfáticos primários (apatita); (B) porção intemperizada do perfil rica em minerais fosfáticos secundários (crandallita). 2. Fotografia mostrando a deposição do rejeito de lavra da jazida em área de descarte.

APÊNDICE B

Tabela 1 - Tratamentos utilizados no experimento realizado em casa-de-vegetação para avaliação das amostras de material crandallítico como fonte de P para arroz-de-sequeiro e arroz inundado

Trat. n°	Fonte de P ¹	Dose	Cultura ²	Trat. n°	Fonte de P ¹	Dose	Cultura ²
		mg P kg ⁻¹				mg P kg ⁻¹	
1	-	0	A-S	22	-	0	A-I
2	FMC	10	A-S	23	FMC	10	A-I
3	T	10	A-S	24	T	10	A-I
4	C	10	A-S	25	C	10	A-I
5	J	10	A-S	26	J	10	A-I
6	FMC	20	A-S	27	FMC	20	A-I
7	T	20	A-S	28	T	20	A-I
8	C	20	A-S	29	C	20	A-I
9	J	20	A-S	30	J	20	A-I
10	FMC	40	A-S	31	FMC	40	A-I
11	T	40	A-S	32	T	40	A-I
12	C	40	A-S	33	C	40	A-I
13	J	40	A-S	34	J	40	A-I
14	FMC	80	A-S	35	FMC	80	A-I
15	T	80	A-S	36	T	80	A-I
16	C	80	A-S	37	C	80	A-I
17	J	80	A-S	38	J	80	A-I
18	FMC	120	A-S	39	FMC	120	A-I
19	T	120	A-S	40	T	120	A-I
20	C	120	A-S	41	C	120	A-I
21	J	120	A-S	42	J	120	A-I

¹ Fonte de P: FMC = fosfato monocálcico p.a. (fonte padrão de P), T = fosfato aluminoso de Tapira-MG calcinado, C = fosfato aluminoso de Catalão-GO calcinado, J = fosfato aluminoso de Juquiá-SP calcinado.

² A-S, arroz-de-sequeiro; A-I, arroz inundado.

Tabela 2 - Efeito de fontes e doses de fósforo na produção de matéria seca da parte aérea de plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra de um Planossolo Háptico

Fonte de P	Dose ¹	Repetição			Média
		A	B	C	
	mg P kg ⁻¹	matéria seca (gramas por vaso)			
Testemunha	0	14,5	15,0	15,0	14,8
FMC	10	20,8	21,4	21,8	21,3
	20	24,8	27,3	26,5	26,2
	40	30,5	31,9	31,6	31,3
	80	32,8	34,3	33,5	33,5
	120	34,1	35,6	33,9	34,5
Tapira	10	16,5	17,6	17,1	17,1
	20	19,5	19,4	19,5	19,5
	40	28,6	28,8	30,5	29,3
	80	26,9	27,7	29,4	28,0
	120	21,5	21,8	23,4	22,2
Catalão	10	16,1	16,1	16,3	16,2
	20	16,4	18,0	17,6	17,3
	40	19,0	19,6	26,6	21,7
	80	19,4	22,0	24,4	21,9
	120	28,3	28,5	28,3	28,4
Juquiá	10	16,1	16,9	17,2	16,7
	20	17,1	18,7	18,0	17,9
	40	19,2	22,9	22,2	21,4
	80	18,2	25,9	27,3	23,8
	120	25,1	31,3	30,9	29,1

¹ Quantidade da fonte aplicada com base no teor de P total da amostra.

Tabela 3 - Efeito de fontes e doses de fósforo na produção de matéria seca da parte aérea de plantas de arroz inundado cultivadas em amostras de terra de um Planossolo Háptico

Fonte de P	Dose ¹	Repetição			Média
		A	B	C	
	mg P kg ⁻¹	matéria seca (gramas por vaso)			
Testemunha	0	13,8	14,1	13,9	13,9
FMC	10	19,8	22,5	25,2	22,5
	20	28,0	29,8	30,2	29,3
	40	33,0	36,7	35,3	35,0
	80	36,6	41,0	42,7	40,1
	120	36,7	41,9	42,5	40,4
Tapira	10	16,0	16,2	17,5	16,6
	20	17,6	19,0	18,7	18,4
	40	23,8	26,2	25,6	25,2
	80	28,3	31,5	35,0	31,6
	120	33,9	34,3	33,9	34,0
Catalão	10	16,0	17,8	16,1	16,6
	20	17,2	17,3	18,2	17,6
	40	22,6	22,3	22,2	22,4
	80	24,6	28,8	27,9	27,1
	120	27,5	31,6	32,4	30,5
Juquiá	10	15,1	15,3	16,8	15,7
	20	19,0	21,3	21,0	20,4
	40	23,2	23,8	24,8	23,9
	80	28,1	28,7	30,3	29,0
	120	27,5	36,9	36,7	33,7

¹ Quantidade da fonte aplicada em relação ao teor de P total da amostra.

Tabela 4 - Efeito de fontes e doses de fósforo na quantidade de P acumulado pela parte aérea de plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra de um Planossolo Háptico

Fonte de P	Dose	Repetição			Média
		A	B	C	
	mg P kg ⁻¹	P acumulado (miligramas por vaso)			
Testemunha	0	14,4	15,2	13,8	14,5
FMC	10	22,5	27,0	35,3	28,3
	20	33,8	42,3	43,1	39,7
	40	50,2	51,6	50,9	50,9
	80	67,1	82,4	87,8	79,1
	120	89,1	108,2	91,5	96,2
Tapira	10	25,0	27,1	23,3	25,1
	20	36,0	28,4	34,4	32,9
	40	57,4	48,7	47,0	51,0
	80	53,8	43,1	55,3	50,8
	120	23,7	27,2	25,7	25,5
Catalão	10	21,8	22,4	22,6	22,3
	20	21,0	28,4	24,0	24,5
	40	27,3	44,3	43,9	38,5
	80	38,8	38,6	60,9	46,1
	120	30,9	50,1	40,2	40,4
Juquiá	10	21,4	24,4	26,0	23,9
	20	28,6	28,0	24,0	26,9
	40	38,5	35,3	32,0	35,3
	80	30,8	44,8	37,4	37,6
	120	40,4	43,8	45,4	43,2

¹ Quantidade da fonte aplicada em relação ao teor de P total da amostra.

Tabela 5 - Efeito de fontes e doses de fósforo na quantidade de P acumulado pela parte aérea de plantas de arroz inundado cultivadas em amostras de terra de um Planossolo Háplico

Fonte de P	Dose	Repetição			Média
		A	B	C	
	mg P kg ⁻¹	P acumulado (miligramas por vaso)			
Testemunha	0	10,0	10,3	10,1	10,1
FMC	10	15,5	22,7	24,7	20,9
	20	32,4	41,7	36,2	36,8
	40	59,4	63,1	45,6	56,0
	80	77,9	76,7	107,1	87,2
	120	76,0	103,0	126,3	101,8
Tapira	10	11,5	13,3	17,5	14,1
	20	16,9	22,4	17,8	19,0
	40	22,6	32,0	23,0	25,9
	80	34,0	40,6	52,2	42,3
	120	62,0	62,0	55,9	60,0
Catalão	10	11,2	14,6	15,3	13,7
	20	15,4	17,9	16,2	16,5
	40	22,2	31,4	21,8	25,1
	80	31,0	39,2	32,6	34,3
	120	49,2	52,4	66,7	56,1
Juquiá	10	12,6	12,1	15,1	13,3
	20	22,0	28,3	21,6	24,0
	40	32,2	28,3	32,4	31,0
	80	41,3	42,7	39,7	41,2
	120	51,6	77,5	100,6	76,6

¹ Quantidade da fonte aplicada em relação ao teor de P total da amostra.

Tabela 6 - Efeito de fontes e doses de fósforo no teor de P extraído de amostras de terra coletadas após a colheita das plantas de arroz-de-sequeiro utilizando-se a metodologia da resina trocadora de íons (P-resina)

Fonte de P	Dose	Repetição			Média
		A	B	C	
	mg P kg ⁻¹	P-resina (mg kg ⁻¹)			
Testemunha	0	3,5	2,8	2,8	3,0
FMC	10	4,2	3,9	3,9	4,0
	20	4,0	4,4	4,2	4,2
	40	7,9	8,1	8,8	8,2
	80	12,6	16,3	18,9	15,9
	120	26,3	29,2	19,3	24,9
Tapira	10	4,2	4,6	4,0	4,3
	20	3,0	3,9	3,7	3,5
	40	13,1	11,6	11,9	12,2
	80	8,8	8,4	9,1	8,8
	120	6,3	6,7	6,7	6,5
Catalão	10	3,5	2,8	2,3	2,9
	20	3,3	3,2	3,3	3,3
	40	5,4	3,9	3,5	4,3
	80	5,3	4,6	7,0	5,6
	120	8,1	8,1	8,4	8,2
Juquiá	10	3,0	3,2	3,2	3,1
	20	3,5	3,5	3,5	3,5
	40	5,6	3,9	4,6	4,7
	80	8,9	7,4	12,6	9,6
	120	13,3	10,5	9,8	11,2

¹ Quantidade da fonte aplicada em relação ao teor de P total da amostra.

Tabela 7 - Efeito de fontes e doses de fósforo no teor de P extraído de amostras de terra coletadas após a colheita das plantas de arroz inundado utilizando-se a metodologia da resina trocadora de íons (P-resina)

Fonte de P	Dose	Repetição			Média
		A	B	C	
	mg P kg ⁻¹	P-resina (mg kg ⁻¹)			
Testemunha	0	2,5	2,8	2,5	2,6
FMC	10	3,5	2,6	3,7	3,3
	20	3,2	3,5	3,7	3,4
	40	4,6	3,2	4,2	4,0
	80	8,4	7,4	5,6	7,1
	120	8,8	18,6	9,1	12,1
Tapira	10	3,2	3,5	3,9	3,5
	20	2,5	3,0	2,8	2,7
	40	4,4	3,5	4,6	4,1
	80	5,4	8,8	6,0	6,7
	120	6,7	8,1	6,7	7,1
Catalão	10	3,7	4,2	3,0	3,6
	20	3,3	3,3	3,9	3,5
	40	3,5	3,7	5,6	4,3
	80	4,2	4,2	3,9	4,1
	120	6,3	5,6	6,7	6,2
Juquiá	10	3,2	3,2	2,6	3,0
	20	2,8	4,2	3,9	3,6
	40	4,6	4,2	4,6	4,4
	80	5,6	3,7	4,9	4,7
	120	8,6	8,6	9,1	8,8

¹ Quantidade da fonte aplicada em relação ao teor de P total da amostra.

APÊNDICE C

Tabela 1 - Efeito da condição do solo, da correção da acidez, da fonte de fósforo e do tempo de incubação no teor de P disponível em amostras de terra analisadas por dois métodos laboratoriais

(continua)

Trat, N°	Condição do solo	Correção do solo		Fonte P	Teste	Tempo semana	Média mg P kg ⁻¹	
		pH	reagente					
1	aeróbico	não	5,4	-	controle	Pi strip	0	0,4
2	aeróbico	não	5,4	-	controle	Resin	0	0,1
3	aeróbico	não	5,4	-	Juquiá	Pi strip	0	21,6
4	aeróbico	não	5,4	-	Juquiá	Resin	0	16,6
5	aeróbico	não	5,4	-	Sapucaia	Pi strip	0	24,3
6	aeróbico	não	5,4	-	Sapucaia	Resin	0	10,6
7	aeróbico	não	5,4	-	Gafsa	Pi strip	0	46,4
8	aeróbico	não	5,4	-	Gafsa	Resin	0	15,8
9	aeróbico	não	5,4	-	controle	Pi strip	1	4,0
10	aeróbico	não	5,4	-	controle	Resin	1	0,0
11	aeróbico	não	5,4	-	Juquiá	Pi strip	1	22,6
12	aeróbico	não	5,4	-	Juquiá	Resin	1	20,5
13	aeróbico	não	5,4	-	Sapucaia	Pi strip	1	22,9
14	aeróbico	não	5,4	-	Sapucaia	Resin	1	17,7
15	aeróbico	não	5,4	-	Gafsa	Pi strip	1	47,3
16	aeróbico	não	5,4	-	Gafsa	Resin	1	20,7
17	aeróbico	não	5,4	-	controle	Pi strip	2	2,0
18	aeróbico	não	5,4	-	controle	Resin	2	0,05
19	aeróbico	não	5,4	-	Juquiá	Pi strip	2	22,9
20	aeróbico	não	5,4	-	Juquiá	Resin	2	24,2
21	aeróbico	não	5,4	-	Sapucaia	Pi strip	2	23,1
22	aeróbico	não	5,4	-	Sapucaia	Resin	2	20,2
23	aeróbico	não	5,4	-	Gafsa	Pi strip	2	40,8
24	aeróbico	não	5,4	-	Gafsa	Resin	2	20,6
25	aeróbico	não	5,4	-	controle	Pi strip	3	2,4
26	aeróbico	não	5,4	-	controle	Resin	3	0,0
27	aeróbico	não	5,4	-	Juquiá	Pi strip	3	27,2
28	aeróbico	não	5,4	-	Juquiá	Resin	3	29,2
29	aeróbico	não	5,4	-	Sapucaia	Pi strip	3	24,1
30	aeróbico	não	5,4	-	Sapucaia	Resin	3	20,9
31	aeróbico	não	5,4	-	Gafsa	Pi strip	3	50,2
32	aeróbico	não	5,4	-	Gafsa	Resin	3	22,9
33	aeróbico	não	5,4	-	controle	Pi strip	6	1,7
34	aeróbico	não	5,4	-	controle	Resin	6	0,0
35	aeróbico	não	5,4	-	Juquiá	Pi strip	6	27,7
36	aeróbico	não	5,4	-	Juquiá	Resin	6	32,9
37	aeróbico	não	5,4	-	Sapucaia	Pi strip	6	24,6
38	aeróbico	não	5,4	-	Sapucaia	Resin	6	20,8

Tabela 1 - Efeito da condição do solo, da correção da acidez, da fonte de fósforo e do tempo de incubação no teor de P disponível em amostras de terra analisadas por dois métodos laboratoriais

(continuação)

Trat, Nº	Condição do solo	Correção do solo		Fonte P	Teste	Tempo semana	Média mg P kg ⁻¹	
		pH	reagente					
39	aeróbico	não	5,4	-	Gafsa	Pi strip	6	49,5
40	aeróbico	não	5,4	-	Gafsa	Resin	6	24,3
41	aeróbico	não	5,4	-	controle	Pi strip	10	1,1
42	aeróbico	não	5,4	-	controle	Resin	10	0,0
43	aeróbico	não	5,4	-	Juquiá	Pi strip	10	27,1
44	aeróbico	não	5,4	-	Juquiá	Resin	10	34,2
45	aeróbico	não	5,4	-	Sapucaia	Pi strip	10	20,3
46	aeróbico	não	5,4	-	Sapucaia	Resin	10	30,5
47	aeróbico	não	5,4	-	Gafsa	Pi strip	10	41,5
48	aeróbico	não	5,4	-	Gafsa	Resin	10	23,2
49	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	controle	Pi strip	0	2,1
50	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	controle	Resin	0	0,0
51	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Juquiá	Pi strip	0	38,7
52	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Juquiá	Resin	0	51,7
53	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Sapucaia	Pi strip	0	43,9
54	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Sapucaia	Resin	0	73,4
55	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Gafsa	Pi strip	0	6,3
56	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Gafsa	Resin	0	0,5
57	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	controle	Pi strip	1	3,1
58	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	controle	Resin	1	0,0
59	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Juquiá	Pi strip	1	30,8
60	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Juquiá	Resin	1	32,1
61	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Sapucaia	Pi strip	1	33,2
62	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Sapucaia	Resin	1	30,5
63	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Gafsa	Pi strip	1	7,3
64	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Gafsa	Resin	1	0,2
65	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	controle	Pi strip	2	1,7
66	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	controle	Resin	2	0,0
67	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Juquiá	Pi strip	2	21,7
68	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Juquiá	Resin	2	24,2
69	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Sapucaia	Pi strip	2	31,7
70	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Sapucaia	Resin	2	32,2
71	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Gafsa	Pi strip	2	6,5
72	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Gafsa	Resin	2	0,1
73	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	controle	Pi strip	3	2,9
74	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	controle	Resin	3	0,0
75	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Juquiá	Pi strip	3	24,0
76	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Juquiá	Resin	3	31,6
77	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Sapucaia	Pi strip	3	27,1

Tabela 1 - Efeito da condição do solo, da correção da acidez, da fonte de fósforo e do tempo de incubação no teor de P disponível em amostras de terra analisadas por dois métodos laboratoriais

(continuação)

Trat, Nº	Condição do solo	Correção do solo		Fonte P	Teste	Tempo semana	Média mg P kg ⁻¹	
		pH	reagente					
78	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Sapucaia	Resin	3	30,7
79	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Gafsa	Pi strip	3	6,6
80	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Gafsa	Resin	3	0,05
81	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	controle	Pi strip	6	1,8
82	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	controle	Resin	6	0,0
83	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Juquiá	Pi strip	6	39,9
84	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Juquiá	Resin	6	43,3
85	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Sapucaia	Pi strip	6	26,2
86	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Sapucaia	Resin	6	33,4
87	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Gafsa	Pi strip	6	7,4
88	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Gafsa	Resin	6	0,4
89	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	controle	Pi strip	10	0,9
90	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	controle	Resin	10	0,0
91	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Juquiá	Pi strip	10	40,7
92	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Juquiá	Resin	10	47,4
93	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Sapucaia	Pi strip	10	33,0
94	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Sapucaia	Resin	10	41,5
95	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Gafsa	Pi strip	10	7,4
96	aeróbico	sim	7	CaCO ₃	Gafsa	Resin	10	0,0
97	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	controle	Pi strip	0	2,0
98	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	controle	Resin	0	0,0
99	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	controle	Pi strip	10	1,2
100	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	controle	Resin	10	0,0
101	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	Juquiá	Pi strip	0	26,9
102	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	Juquiá	Resin	0	38,2
103	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	Juquiá	Pi strip	10	28,6
104	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	Juquiá	Resin	10	30,5
105	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	Sapucaia	Pi strip	0	31,4
106	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	Sapucaia	Resin	0	37,9
107	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	Sapucaia	Pi strip	10	26,7
108	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	Sapucaia	Resin	10	27,5
109	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	Gafsa	Pi strip	0	53,6
110	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	Gafsa	Resin	0	33,6
111	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	Gafsa	Pi strip	10	54,1
112	aeróbico	sim	6	CaCO ₃	Gafsa	Resin	10	19,5
113	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	controle	Pi strip	0	2,4
114	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	controle	Resin	0	0,05
115	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	controle	Pi strip	10	1,3
116	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	controle	Resin	10	0,0

Tabela 1 - Efeito da condição do solo, da correção da acidez, da fonte de fósforo e do tempo de incubação no teor de P disponível em amostras de terra analisadas por dois métodos laboratoriais

(continuação)

Trat, N°	Condição do solo	Correção do solo		Fonte P	Teste	Tempo semana	Média mg P kg ⁻¹	
		pH	reagente					
117	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	Juquiá	Pi strip	0	27,8
118	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	Juquiá	Resin	0	55,4
119	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	Juquiá	Pi strip	10	25,4
120	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	Juquiá	Resin	10	39,2
121	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	Sapucaia	Pi strip	0	29,9
122	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	Sapucaia	Resin	0	63,7
123	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	Sapucaia	Pi strip	10	23,8
124	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	Sapucaia	Resin	10	27,8
125	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	Gafsa	Pi strip	0	17,7
126	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	Gafsa	Resin	0	2,8
127	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	Gafsa	Pi strip	10	30,4
128	aeróbico	sim	6,5	CaCO ₃	Gafsa	Resin	10	4,3
129	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	controle	Pi strip	0	1,8
130	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	controle	Resin	0	0,0
131	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	controle	Pi strip	10	0,8
132	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	controle	Resin	10	0,0
133	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	Juquiá	Pi strip	0	29,2
134	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	Juquiá	Resin	0	49,7
135	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	Juquiá	Pi strip	10	28,8
136	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	Juquiá	Resin	10	38,9
137	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	Sapucaia	Pi strip	0	30,1
138	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	Sapucaia	Resin	0	49,7
139	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	Sapucaia	Pi strip	10	20,8
140	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	Sapucaia	Resin	10	25,6
141	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	Gafsa	Pi strip	0	47,0
142	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	Gafsa	Resin	0	44,1
143	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	Gafsa	Pi strip	10	52,0
144	aeróbico	sim	6	K ₂ CO ₃	Gafsa	Resin	10	28,2
145	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	controle	Pi strip	0	1,9
146	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	controle	Resin	0	0,5
147	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	controle	Pi strip	10	0,7
148	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	controle	Resin	10	0,0
149	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	Juquiá	Pi strip	0	24,6
150	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	Juquiá	Resin	0	68,2
151	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	Juquiá	Pi strip	10	20,4
152	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	Juquiá	Resin	10	36,0
153	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	Sapucaia	Pi strip	0	26,8
154	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	Sapucaia	Resin	0	92,7
155	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	Sapucaia	Pi strip	10	19,2

Tabela 1 - Efeito da condição do solo, da correção da acidez, da fonte de fósforo e do tempo de incubação no teor de P disponível em amostras de terra analisadas por dois métodos laboratoriais

Trat, N°	Condição do solo	Correção do solo		Fonte P	Teste	Tempo semana	Média mg P kg ⁻¹	
		pH	reagente					
156	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	Sapucaia	Resin	10	30,5
157	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	Gafsa	Pi strip	0	23,6
158	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	Gafsa	Resin	0	30,7
159	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	Gafsa	Pi strip	10	24,3
160	aeróbico	sim	6,5	K ₂ CO ₃	Gafsa	Resin	10	19,3
161	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	controle	Pi strip	0	2,1
162	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	controle	Resin	0	0,5
163	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	controle	Pi strip	10	0,9
164	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	controle	Resin	10	0,0
165	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	Juquiá	Pi strip	0	31,5
166	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	Juquiá	Resin	0	82,9
167	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	Juquiá	Pi strip	10	28,4
168	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	Juquiá	Resin	10	57,8
169	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	Sapucaia	Pi strip	0	29,3
170	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	Sapucaia	Resin	0	116,4
171	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	Sapucaia	Pi strip	10	28,9
172	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	Sapucaia	Resin	10	43,1
173	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	Gafsa	Pi strip	0	17,9
174	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	Gafsa	Resin	0	21,3
175	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	Gafsa	Pi strip	10	25,3
176	aeróbico	sim	7,0	K ₂ CO ₃	Gafsa	Resin	10	21,7
177	anaeróbico	não	6,3	-	controle	Pi strip	0	2,0
178	anaeróbico	não	6,3	-	controle	Resin	0	0,0
179	anaeróbico	não	6,3	-	Juquiá	Pi strip	0	19,3
180	anaeróbico	não	6,3	-	Juquiá	Resin	0	13,7
181	anaeróbico	não	6,3	-	Sapucaia	Pi strip	0	18,4
182	anaeróbico	não	6,3	-	Sapucaia	Resin	0	7,7
183	anaeróbico	não	6,3	-	Gafsa	Pi strip	0	23,0
184	anaeróbico	não	6,3	-	Gafsa	Resin	0	14,1
185	anaeróbico	não	6,3	-	controle	Pi strip	1	3,5
186	anaeróbico	não	6,3	-	controle	Resin	1	0,0
187	anaeróbico	não	6,3	-	Juquiá	Pi strip	1	21,0
188	anaeróbico	não	6,3	-	Juquiá	Resin	1	17,8
189	anaeróbico	não	6,3	-	Sapucaia	Pi strip	1	18,1
190	anaeróbico	não	6,3	-	Sapucaia	Resin	1	13,6
191	anaeróbico	não	6,3	-	Gafsa	Pi strip	1	23,2
192	anaeróbico	não	6,3	-	Gafsa	Resin	1	7,9
193	anaeróbico	não	6,3	-	controle	Pi strip	2	2,1
194	anaeróbico	não	6,3	-	controle	Resin	2	0,0

(continuação)

Tabela 1 - Efeito da condição do solo, da correção da acidez, da fonte de fósforo e do tempo de incubação no teor de P disponível em amostras de terra analisadas por dois métodos laboratoriais

Trat, N°	Condição do solo	Correção do solo		Fonte P	Teste	Tempo semana	(conclusão)	
		pH	reagente				Média mg P kg ⁻¹	
195	anaeróbico	não	6,3	-	Juquiá	Pi strip	2	20,9
196	anaeróbico	não	6,3	-	Juquiá	Resin	2	20,6
197	anaeróbico	não	6,3	-	Sapucaia	Pi strip	2	20,8
198	anaeróbico	não	6,3	-	Sapucaia	Resin	2	16,1
199	anaeróbico	não	6,3	-	Gafsa	Pi strip	2	26,0
200	anaeróbico	não	6,3	-	Gafsa	Resin	2	14,5
201	anaeróbico	não	6,3	-	controle	Pi strip	3	2,3
202	anaeróbico	não	6,3	-	controle	Resin	3	0,0
203	anaeróbico	não	6,3	-	Juquiá	Pi strip	3	26,3
204	anaeróbico	não	6,3	-	Juquiá	Resin	3	23,0
205	anaeróbico	não	6,3	-	Sapucaia	Pi strip	3	22,4
206	anaeróbico	não	6,3	-	Sapucaia	Resin	3	20,9
207	anaeróbico	não	6,3	-	Gafsa	Pi strip	3	38,5
208	anaeróbico	não	6,3	-	Gafsa	Resin	3	17,7
209	anaeróbico	não	6,3	-	controle	Pi strip	6	2,3
210	anaeróbico	não	6,3	-	controle	Resin	6	0,0
211	anaeróbico	não	6,3	-	Juquiá	Pi strip	6	26,0
212	anaeróbico	não	6,3	-	Juquiá	Resin	6	29,0
213	anaeróbico	não	6,3	-	Sapucaia	Pi strip	6	25,7
214	anaeróbico	não	6,3	-	Sapucaia	Resin	6	23,6
215	anaeróbico	não	6,3	-	Gafsa	Pi strip	6	43,6
216	anaeróbico	não	6,3	-	Gafsa	Resin	6	24,3
217	anaeróbico	não	6,3	-	controle	Pi strip	10	1,0
218	anaeróbico	não	6,3	-	controle	Resin	10	0,0
219	anaeróbico	não	6,3	-	Juquiá	Pi strip	10	31,9
220	anaeróbico	não	6,3	-	Juquiá	Resin	10	36,6
221	anaeróbico	não	6,3	-	Sapucaia	Pi strip	10	42,9
222	anaeróbico	não	6,3	-	Sapucaia	Resin	10	33,5
223	anaeróbico	não	6,3	-	Gafsa	Pi strip	10	57,3
224	anaeróbico	não	6,3	-	Gafsa	Resin	10	27,2

APÊNDICE D

Tabela 1 - Tratamentos utilizados no experimento realizado em casa-de-vegetação para avaliação de fosfato aluminoso calcinado como fonte de fósforo para arroz inundado

Tratamento	Fonte de P ¹	Dose mg P kg ⁻¹ (2)
1	controle	0
2	TSP	10
3	TSP	25
4	TSP	50
5	TSP	100
6	Juquiá	10
7	Juquiá	25
8	Juquiá	50
9	Juquiá	100
10	Sapucaia	10
11	Sapucaia	25
12	Sapucaia	50
13	Sapucaia	100
14	Gafsa	10
15	Gafsa	25
16	Gafsa	50
17	Gafsa	100

¹ TSP, Superfosfato Triplo.² miligramas de P total por quilograma de terra.

Tabela 2 - Tratamentos utilizados no experimento realizado em casa-de-vegetação para avaliação das amostras de crandallita calcinada como fonte de fósforo para arroz-de-sequeiro

Trat,	Solo	Fonte de P ¹	Dose	Trat,	Solo	Fonte de P ¹	Dose
1	sem correção (pH 5,3)	controle	0	18	com correção (pH 7,0)*	controle	0
2	idem	TSP	10	19	idem	TSP	10
3	idem	TSP	25	20	idem	TSP	25
4	idem	TSP	50	21	idem	TSP	50
5	idem	TSP	100	22	idem	TSP	100
6	idem	Juquiá	10	23	idem	Juquiá	10
7	idem	Juquiá	25	24	idem	Juquiá	25
8	idem	Juquiá	50	25	idem	Juquiá	50
9	idem	Juquiá	100	26	idem	Juquiá	100
10	idem	Sapucaia	10	27	idem	Sapucaia	10
11	idem	Sapucaia	25	28	idem	Sapucaia	25
12	idem	Sapucaia	50	29	idem	Sapucaia	50
13	idem	Sapucaia	100	30	idem	Sapucaia	100
14	idem	Gafsa	10	31	idem	Gafsa	10
15	idem	Gafsa	25	32	idem	Gafsa	25
16	idem	Gafsa	50	33	idem	Gafsa	50
17	idem	Gafsa	100	34	idem	Gafsa	100
				35	com correção (pH 6,0)**	controle	0
				36	idem	TSP	100
				37	idem	Juquiá	100
				38	idem	Sapucaia	100
				39	idem	Gafsa	100

¹ TSP, Superfosfato Triplo.

² miligramas de P total por quilograma de terra.

* , 15 g de CaCO₃ por vaso (4 kg).

** , 5 g de Ca CO₃ por vaso (4 kg).

Tabela 3 - Efeito de fontes e doses de fósforo na produção de matéria seca total de plantas de arroz inundado cultivadas em amostras de terra de um Argissolo Vermelho distrófico

Fonte de P	Dose	Repetição			Média
		A	B	C	
	mg P kg ⁻¹	matéria seca (gramas por vaso)			
controle	0	1,7	1,4	1,4	1,5
TSP	10	20,9	33,7	26,4	27,0
	25	45,3	53,4	47,1	48,6
	50	62,6	62,1	56,9	60,5
	100	58,9	70,8	70,5	66,7
Juquiá	10	5,2	7,7	4,4	5,8
	25	21,7	26,4	25,7	24,6
	50	44,9	44,9	43,5	44,4
	100	52,3	53,9	50,4	52,2
Sapucaia	10	6,5	4,2	6,0	5,6
	25	24,2	21,6	25,3	23,7
	50	47,1	40,1	42,2	43,1
	100	58,6	64,2	52,1	58,3
Gafsa	10	2,0	1,4	1,5	1,6
	25	1,8	1,8	2,0	1,9
	50	2,0	1,7	1,6	1,7
	100	1,9	2,1	1,6	1,9

Tabela 4 - Efeito de fontes e doses de fósforo na produção de grãos de plantas de arroz inundado cultivadas em amostras de terra de um Argissolo Vermelho distrófico

Fonte de P	Dose	Repetição			Média
		A	B	C	
	mg P kg ⁻¹	grãos (gramas por vaso)			
controle	0	0,0	0,0	0,0	0,0
TSP	10	7,1	12,9	10,3	10,1
	25	20,2	22,1	21,4	21,2
	50	25,7	28,0	23,8	25,9
	100	24,5	31,0	21,3	25,6
Juquiá	10	0,0	0,7	0,0	0,2
	25	8,8	10,0	12,1	10,3
	50	17,9	17,7	19,8	18,5
	100	18,6	23,5	22,7	21,6
Sapucaia	10	0,7	0,4	0,6	0,5
	25	10,9	8,6	10,9	10,1
	50	19,2	14,8	21,2	18,4
	100	26,8	27,4	23,0	25,7
Gafsa	10	0,0	0,0	0,0	0,0
	25	0,0	0,0	0,0	0,0
	50	0,0	0,0	0,0	0,0
	100	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 5 - Efeito de fontes e doses de fósforo na quantidade total de P acumulado em plantas de arroz inundado cultivadas em amostras de terra de um Argissolo Vermelho distrófico

Fonte de P	Dose	Repetição			Média
		A	B	C	
	mg P kg ⁻¹	P acumulado (miligramas por vaso)			
controle	0	5,7	6,9	6,2	6,3
TSP	10	21,0	28,3	23,4	24,2
	25	47,0	42,5	54,0	47,9
	50	62,9	51,4	66,6	60,3
	100	137,0	144,6	151,9	144,5
Juquiá	10	16,7	16,1	14,9	15,9
	25	24,0	28,0	24,6	25,5
	50	48,5	42,7	44,6	45,3
	100	81,0	67,8	70,4	73,1
Sapucaia	10	17,4	16,8	17,5	17,2
	25	27,8	22,0	26,4	25,4
	50	45,4	43,3	38,6	42,5
	100	65,1	61,2	59,2	61,8
Gafsa	10	7,5	7,9	7,7	7,7
	25	8,8	6,8	8,0	7,9
	50	12,0	10,7	10,3	11,0
	100	11,4	11,6	11,1	11,4

Tabela 6 - Efeito de fontes e doses de fósforo no teor de P extraído por fitas impregnadas com óxido de ferro inseridas nas amostras de terra após a colheita das plantas de arroz inundado utilizando-se a metodologia do P-Pi

Fonte de P	Dose	Repetição			Média
		A	B	C	
	mg P kg ⁻¹	P (µg por fitas)			
controle	0	5	4	6	5
TSP	10	7	7	8	7
	25	52	22	11	28
	50	57	26	17	34
	100	101	103	105	103
Juquiá	10	11	12	9	11
	25	11	11	12	11
	50	26	22	16	21
	100	44	47	37	43
Sapucaia	10	12	12	13	12
	25	13	15	9	12
	50	17	18	18	18
	100	33	33	24	30
Gafsa	10	7	6	7	6
	25	6	7	5	6
	50	7	10	9	9
	100	10	10	10	10

Tabela 7 - Efeito de fontes e doses de fósforo na produção de matéria seca total de plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra de um Argissolo Vermelho distrófico

Trat,	Solo	Fonte de P	Dose	Repetição			Média	
				A	B	C		
			mg P kg ⁻¹	matéria seca (gramas por vaso)				
1	sem correção (pH 5,3)	controle	0	2,0	1,7	0,4	1,4	
2		TSP	10	58,9	56,9	59,7	58,5	
3			25	91,7	92,7	92,3	92,2	
4			50	103,8	105,1	96,5	101,8	
5			100	101,9	102,9	103,1	102,6	
6			Juquiá	10	43,1	35,9	43,2	40,7
7				25	66,5	64,0	72,9	67,8
8				50	85,4	90,9	91,4	89,2
9				100	98,0	97,3	102,1	99,1
10			Sapucaia	10	35,6	47,0	38,6	40,4
11				25	76,3	67,3	77,4	73,7
12				50	81,0	82,1	88,2	83,8
13				100	87,7	93,1	96,4	92,4
14			Gafsa	10	56,3	54,0	59,6	56,6
15				25	88,9	77,8	83,2	83,3
16				50	114,0	100,2	87,2	100,4
17			100	94,0	100,6	100,7	98,4	
18	com correção (pH 7,0)*	controle	0	0,0	0,0	0,0	0,0	
19		TSP	10	28,5	37,8	21,8	29,4	
20			25	59,4	59,7	70,3	63,1	
21			50	90,4	72,3	90,7	84,5	
22			100	97,9	87,3	91,4	92,2	
23			Juquiá	10	0,0	0,0	0,0	0,0
24				25	1,0	0,0	18,0	6,3
25				50	57,7	45,3	5,0	36,0
26				100	77,3	85,3	67,5	76,7
27			Sapucaia	10	0,0	0,4	1,9	0,8
28				25	16,4	5,5	21,4	14,4
29				50	28,4	24,6	65,4	39,5
30				100	70,8	55,2	64,8	63,6
31		Gafsa	10	0,0	0,0	0,0	0,0	
32			25	0,0	0,0	0,0	0,0	
33			50	0,0	0,0	0,0	0,0	
34			100	0,0	0,0	0,0	0,0	
35	com correção (pH 6,0)**	controle	0	0,0	7,7	11,9	6,5	
36		TSP	100	99,8	102,8	100,9	101,2	
37		Juquiá	100	80,7	96,6	90,1	89,2	
38		Sapucaia	100	86,6	79,4	88,3	84,7	
39		Gafsa	100	75,7	79,3	71,1	75,4	

* , 15 g de CaCO₃ por vaso (4 kg).** , 5 g de Ca CO₃ por vaso (4 kg).

Tabela 8 - Efeito de fontes e doses de fósforo na produção de grãos de plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra de um Argissolo Vermelho distrófico

Trat,	Solo	Fonte	Dose	Repetição			Média	
				A	B	C		
			mg P kg ⁻¹	grãos (gramas por vaso)				
1	sem correção (pH 5,3)	controle	0	0,0	0,0	0,0	0,0	
2		TSP	10	17,4	20,2	22,0	19,9	
3			25	28,8	40,7	37,3	35,6	
4			50	48,4	44,6	47,1	46,7	
5			100	37,6	45,3	46,8	43,2	
6			Juquiá	10	14,6	12,3	15,1	14,0
7				25	21,7	30,9	27,5	26,7
8				50	34,3	39,7	46,3	40,1
9				100	45,2	44,5	45,2	44,9
10			Sapucaia	10	13,4	15,7	10,3	13,1
11			25	29,9	29,1	25,5	28,2	
12			50	36,9	36,7	35,3	36,3	
13			100	34,3	43,8	42,6	40,3	
14		Gafsa	10	17,9	21,2	22,3	20,5	
15			25	38,7	33,8	38,3	37,0	
16			50	40,9	42,8	38,3	40,7	
17			100	37,2	47,9	49,0	44,7	
18	com correção (pH 7,0)*	controle	0	0,0	0,0	0,0	0,0	
19		TSP	10	6,3	11,9	4,2	7,5	
20			25	25,5	24,6	29,6	26,5	
21			50	29,2	19,6	32,8	27,2	
22			100	36,3	36,2	31,8	34,8	
23			Juquiá	10	0,0	0,0	0,0	0,0
24				25	0,0	0,0	5,0	1,7
25				50	26,0	18,8	0,0	14,9
26				100	20,1	25,3	31,6	25,7
27			Sapucaia	10	0,0	0,0	0,0	0,0
28			25	2,7	0,0	6,2	3,0	
29			50	8,4	9,9	26,7	15,0	
30			100	21,9	27,8	24,0	24,5	
31		Gafsa	10	0,0	0,0	0,0	0,0	
32			25	0,0	0,0	0,0	0,0	
33			50	0,0	0,0	0,0	0,0	
34			100	0,0	0,0	0,0	0,0	
35	com correção (pH 6,0)**	controle	0	0,0	1,9	2,0	1,3	
36		TSP	100	34,4	36,5	35,2	35,4	
37		Juquiá	100	36,8	43,8	45,1	41,9	
38		Sapucaia	100	29,9	37,7	42,0	36,5	
39		Gafsa	100	38,3	36,1	33,5	36,0	

* , 15 g de CaCO₃ por vaso (4 kg).** , 5 g de Ca CO₃ por vaso (4 kg).

Tabela 9 - Efeito de fontes e doses de fósforo na quantidade total de P acumulado pelas plantas de arroz-de-sequeiro cultivadas em amostras de terra de um Argissolo Vermelho distrófico

Trat,	Solo	Fonte	Dose	Repetição			Média	
				A	B	C		
			mg P kg ⁻¹	P acumulado (miligramas por vaso)				
1	sem correção (pH 5,3)	controle	0	0,8	0,5	0,1	0,4	
2		TSP	10	15,8	20,9	19,3	18,7	
3			25	39,3	38,0	35,7	37,7	
4			50	57,1	56,9	62,9	59,0	
5			100	89,1	87,6	90,9	89,2	
6			Juquiá	10	14,1	15,5	18,3	16,0
7				25	24,4	31,1	24,6	26,7
8				50	34,9	43,7	50,9	43,2
9				100	73,5	79,2	82,0	78,2
10			Sapucaia	10	16,8	15,6	11,4	14,6
11				25	25,8	25,4	24,0	25,1
12				50	50,7	42,8	47,7	47,0
13				100	80,1	73,2	77,8	77,0
14			Gafsa	10	19,8	20,7	20,8	20,4
15				25	38,7	47,6	38,2	41,5
16				50	46,4	65,2	71,3	61,0
17				100	91,4	107,3	83,0	93,9
18	com correção (pH 7,0)*	controle	0	0,0	0,0	0,0	0,0	
19		TSP	10	12,7	14,2	16,2	14,4	
20			25	28,6	31,7	30,6	30,3	
21			50	47,0	33,0	56,2	45,4	
22			100	71,6	76,3	64,0	70,6	
23			Juquiá	10	0,0	0,0	0,0	0,0
24				25	1,0	0,0	9,3	3,4
25				50	29,6	32,8	4,1	22,2
26				100	42,4	81,7	49,5	57,9
27			Sapucaia	10	0,0	0,1	1,5	0,5
28				25	9,2	5,2	11,1	8,5
29				50	15,6	22,1	35,1	24,2
30			100	49,1	49,7	49,1	49,3	
31		Gafsa	10	0,0	0,0	0,0	0,0	
32			25	0,0	0,0	0,0	0,0	
33			50	0,0	0,0	0,0	0,0	
34			100	0,0	0,0	0,0	0,0	
35	com correção (pH 6,0)**	controle	0	0,0	3,0	4,0	2,3	
36		TSP	100	91,5	79,4	86,0	85,6	
37		Juquiá	100	54,1	58,1	61,7	58,0	
38		Sapucaia	100	38,9	60,1	50,0	49,6	
39		Gafsa	100	40,5	39,9	35,3	38,6	

* , 15 g de CaCO₃ por vaso (4 kg).

** , 5 g de Ca CO₃ por vaso (4 kg).

Tabela 10 - Efeito de fontes e doses de fósforo no teor de P extraído de amostras de terra coletadas após a colheita das plantas de arroz-de-sequeiro utilizando-se a metodologia do papel impregnado com óxido de ferro, P-Pi

Trat,	Solo	Fonte	Dose	Repetição			Médias	
				A	B	C		
			mg P kg ⁻¹	P (mg kg ⁻¹)				
1	sem correção (pH 5,3)	controle	0	1,4	1,0	1,4	1,3	
2		TSP	10	2,8	2,6	3,0	2,8	
3			25	2,6	2,6	2,8	2,7	
4			50	3,8	4,2	3,6	3,9	
5			100	8,6	10,2	8,0	8,9	
6			Juquiá	10	1,0	1,0	1,4	1,1
7				25	1,4	1,4	1,4	1,4
8				50	2,6	2,6	2,2	2,5
9				100	4,6	5,0	5,0	4,9
10			Sapucaia	10	1,4	1,0	1,4	1,3
11				25	1,0	1,4	1,0	1,1
12				50	2,6	2,6	1,8	2,3
13				100	5,0	5,0	5,0	5,0
14		Gafsa	10	2,0	2,4	2,4	2,3	
15			25	4,0	2,2	3,4	3,2	
16			50	6,0	5,0	4,2	5,1	
17			100	12,0	10,4	10,4	10,9	
18	com correção (pH 7,0)*	controle	0	2,6	2,2	1,8	2,2	
19		TSP	10	1,4	1,4	3,4	2,1	
20			25	2,6	1,8	2,6	2,3	
21			50	5,4	4,2	7,0	5,5	
22			100	13,8	13,0	13,8	13,5	
23			Juquiá	10	2,6	2,2	2,6	2,5
24				25	3,8	3,8	3,0	3,5
25				50	3,8	4,6	6,6	5,0
26				100	9,8	8,6	10,6	9,7
27			Sapucaia	10	3,4	3,0	3,0	3,1
28				25	2,6	3,8	3,0	3,1
29				50	5,8	7,4	3,8	5,7
30				100	9,0	7,0	8,2	8,1
31		Gafsa	10	1,8	2,2	2,6	2,2	
32			25	1,8	2,6	2,6	2,3	
33			50	2,6	2,6	2,2	2,5	
34			100	2,6	1,4	3,0	2,3	
35	com correção (pH 6,0)**	controle	0	1,4	1,4	2,2	1,7	
36		TSP	100	6,6	9,8	8,6	8,3	
37		Juquiá	100	5,4	4,6	5,0	5,0	
38		Sapucaia	100	4,6	4,2	4,6	4,5	
39		Gafsa	100	5,8	5,8	5,4	5,7	

* , 15 g de CaCO₃ por vaso (4 kg).

** , 5 g de Ca CO₃ por vaso (4 kg).

Tabela 11 - Efeito de fontes e doses de fósforo no teor de P extraído de amostras de terra coletadas após a colheita das plantas de arroz-de-sequeiro utilizando-se a metodologia da resina trocadora de íons, P-resina

Trat,	Solo	Fonte	Dose	Repetição			Médias	
				A	B	C		
			mg P kg ⁻¹	P (mg kg ⁻¹)				
1	sem correção (pH 5,3)	controle	0	0,0	0,2	0,2	0,1	
2		TSP	10	0,2	0,4	0,2	0,3	
3			25	0,6	0,2	0,2	0,3	
4			50	0,8	0,8	1,0	0,9	
5			100	3,6	4,6	3,6	3,9	
6			Juquiá	10	0,2	0,4	0,2	0,3
7				25	0,6	0,2	0,4	0,4
8				50	0,8	0,6	0,2	0,5
9				100	1,6	1,8	1,6	1,7
10			Sapucaia	10	0,2	0,2	0,2	0,2
11				25	0,4	0,4	0,4	0,4
12				50	0,2	0,4	0,8	0,5
13				100	2,4	1,8	2,0	2,1
14		Gafsa	10	0,2	0,2	0,2	0,2	
15			25	0,4	0,4	0,4	0,4	
16			50	1,0	0,8	1,4	1,1	
17			100	3,8	4,6	3,0	3,8	
18	com correção (pH 7,0)*	controle	0	0,6	0,2	0,6	0,5	
19		TSP	10	0,8	0,6	0,8	0,7	
20			25	1,4	1,2	1,2	1,3	
21			50	3,2	2,2	3,0	2,8	
22			100	8,6	8,0	8,2	8,3	
23			Juquiá	10	1,4	0,8	0,6	0,9
24				25	1,6	1,6	1,2	1,5
25				50	2,0	2,0	3,6	2,5
26				100	5,6	5,2	6,8	5,9
27			Sapucaia	10	1,4	1,0	1,2	1,2
28				25	1,4	1,4	1,0	1,3
29				50	2,4	4,0	2,6	3,0
30				100	7,0	4,4	5,4	5,6
31		Gafsa	10	0,2	0,2	0,4	0,3	
32			25	0,4	0,4	0,4	0,4	
33			50	0,6	1,6	0,2	0,8	
34			100	0,0	0,2	0,8	0,3	
35	com correção (pH 6,0)**	controle	0	0,2	0,0	0,2	0,1	
36		TSP	100	3,2	4,6	4,2	4,0	
37		Juquiá	100	3,0	2,4	2,8	2,7	
38		Sapucaia	100	2,4	1,8	3,6	2,6	
39		Gafsa	100	0,8	1,6	1,0	1,1	

* , 15 g de CaCO₃ por vaso (4 kg).

** , 5 g de Ca CO₃ por vaso (4 kg).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)