

FORMAS DE OCORRÊNCIA DO FÓSFORO
NO SOLO LATOSÓLICO ROXO ¹

R.A.Catani ²
O.C.Bataglia ³

RESUMO

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos sobre um estudo de fracionamento do fósforo em oito amostras constituidas do horizonte Ap de solo latosólico roxo do Estado de São Paulo e do Paraná.

Nessas amostras procederam-se as determinações do fósforo solúvel em água e fração fracamente ligada aos colóides, extraídos com solução de cloreto de amônio 0,5 N; fósforo ligado ao alumínio, extraído com solução 0,5 N de fluoreto de amônio com pH = 8,5; fósforo ligado ao ferro, extraído com solução 0,1 N de NaOH; fósforo ligado ao cálcio, extraído com solução 0,5 N de ácido sulfúrico; fósforo ocluído nas formas de fosfatos de ferro e de alumínio. Além disso foram determinados o fósforo orgânico e o fósforo total.

Os dados obtidos evidenciaram que os solos estudados apresentaram uma quantidade razoável, 45,3 a 162,5 ppm, de fósforo ligado ao cálcio, o que é explicável tendo em vista o teor de cálcio trocável nas amostras, que variou de 7,71 a 19,40 e.mg por 100 g de solo, e o pH que variou de 6,30 a 7,50. O teor de fósforo ligado ao alumínio variou de 35,0 a 265,7 ppm de P; o de fósforo ligado ao ferro, de 74,2 a 144,9 ppm de P; e o de fósforo ocluído de 470,8 a 850,8 ppm de P. O teor de fósforo orgânico e o total variaram, respectivamente, de 347,2 a 511,0 e de 741,0 a 1493,0 ppm de P.

¹ Entregue para publicação em 8/10/68

² Cadeira nº 10 - Química Analítica e Físico-Química

³ Bolsista da FAPESP em 1967 e atualmente no Instituto Agrônomo de Campinas.

INTRODUÇÃO

Uma grande parte dos solos das regiões tropicais e subtropicais, apresenta uma tendência de se constituir em sistemas ricos em sesquióxidos de ferro e de alumínio, como acontece no Estado de São Paulo e regiões próximas. Como consequência desse fato, uma fração considerável do íon fosfato pode se ligar ao ferro e ao alumínio formando a strengita, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$, e a variscita, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$, ou produtos de composição intermediária entre as citadas substâncias. Outra parte do fósforo liga-se ao cálcio, formando diversos tipos de fosfatos de cálcio desde os mais simples, como fosfato dicálcico dihidratado até os mais complexos como o fosfato octocálcico, a hidroxiapatita, a fluorapatita, etc.. Finalmente, uma fração variável de fósforo permanece na forma orgânica, isto é, fosfolipídeos, fitina, ácidos nucleicos e nucleoproteínas.

A atividade ou concentração de íons fosfatos na solução do solo e, portanto, a disponibilidade do fósforo aos vegetais, vai depender da proporção das diversas formas de fósforo e do pH do sistema (MORENO & LINDSAY, 1960). Verifica-se, portanto, que o conhecimento das formas de ocorrência do fósforo no solo, além de apresentar importância científica, reveste-se também de importância técnica e prática.

Um trabalho conduzido no Estado de São Paulo, sobre o assunto (CATANI, NASCIMENTO & GALLO, 1957), já indicava uma tendência da ligação do fósforo com o ferro e o alumínio em solos ácidos e ricos em sesquióxidos. Trabalhos posteriores (CHANG & JACKSON, 1957a, 1957b e 1958; JACKSON, 1958; FIFE, 1959a, 1959b, 1962 e 1963; CHU & CHANG, 1960; HSU & JACKSON, 1960; CHANG & CHU, 1961; CHANG & LIAW, 1962; VALADARES, 1962; HANCE & HANDERSON, 1962; CHANG & JUO, 1963; VOLCK & MCLEAN, 1963; HSU, 1964; PRATT & GARBER, 1964; AL-ABBAS & BARBER, 1964; MANNING & SALOMON, 1965) executados em outros países, vieram aperfeiçoar os métodos e as técnicas empregados, fornecendo possibilidades para obtenção de dados de maior interesse.

O presente trabalho teve como objetivo estudar as formas de ocorrência do fósforo em diversas amostras de solo latossólico do Estado de São Paulo e do Paraná, através de métodos e técnicas mais recentes.

MATERIAL E MÉTODOS

O material utilizado constituiu-se de 8 amostras do horizonte Ap de solo latossólico roxo provenientes de diferentes locais do Estado de São Paulo e do Estado do Paraná. As características mais importantes dessas amostras acham-se reunidas no quadro 1 e foram determinadas através de métodos e técnicas já descritas (CATANI, GALLO & GARGANTINI, 1955; CATANI, BITTENCOURT & BARRICHELLO, 1964; GLÓRIA, CATANI & MATUO, 1964).

Reativos

Solução normal de cloreto de amônio - Pesar 58,5 g de NH_4Cl p.a., dissolver em 400-500 ml de água destilada, transferir para balão de 1 litro e completar o volume com água destilada.

Solução sulfo-molíbdica - Adicionar 80 ml de H_2SO_4 (d = 1,84) a 240 ml de água destilada, em frasco de Erlenmeyer de 100 ml, resfriando em água corrente. Depois da solução estar fria, acrescentar 80 ml de solução de molibdato de amônio a 10%.

Solução de cloreto estânico a 2% - Transferir 0,5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para copo de 50 ml, adicionar 1,2 ml de HCl (d = 1,19) e aquecer até dissolver. Transferir para balão de 25 ml, esfriar, completar o volume com solução de HCl (1 + 9) e homogeneizar. Preparar no dia de usar.

Solução 0,001 N de KH_2PO_4 - É obtida por diluição de uma solução estoque 0,100 N em PO_4^{3-} (2,2682 g do sal p.a., seco a 110°C durante 2 horas, dissolvidos em um balão volumétrico de 500 ml).

Solução de ácido sulfúrico 5 N - É obtida por diluição do ácido concentrado com posterior titulação.

Solução de NH_4F 0,5 N - Pesar 18,5 g de NH_4F , dissolver em 600 - 800 ml de água destilada e acertar o pH a 8,5 com NH_4OH . Completar o volume a 1 litro com água destilada e transferir para um frasco de plástico.

Solução de H_3BO_3 0,8 M - Pesar 50 g de H_3BO_3 , dissolver em 900 - 950 ml de água destilada e completar o volume a 1 litro.

Solução 0,1 N de NaOH - Preparar a partir de uma solução mais concentrada (40%) e titular para acertar a normalidade.

Solução de H_2SO_4 2 N - Preparar a partir da solução de ácido 5 N ou a partir do ácido concentrado e titular.

Solução de H_2SO_4 0,2 N - Preparar a partir da solução 2 N e titular.

Solução de H_2SO_4 0,5 N - Preparar a partir da solução 2 N ou 5 N tituladas.

HCl (d = 1,19) ; HNO_3 (d = 1,42) ; H_2SO_4 (d = 1,84) ; $NH_4OH(1+1)$

Solução de ácido ascórbico a 3% - Dissolver 3 g de ácido ascórbico em 100 ml de água destilada. Usar solução recém preparada.

Solução sulfo bismuto-molíbdica - a) Diluir 75 ml de H_2SO_4 em mais ou menos 200 ml de água destilada e deixar esfriar. Adicionar 1 g de sub-carbonato de bismuto agitando a solução (filtrar se necessário). b) Aquecer 200 ml de água a 80-90°C e dissolver, aos poucos, 10 g de molibdato de amônio. Esperar esfriar. c) Reunir as 2 soluções num balão de 500 ml e completar o volume.

A técnica empregada fundamenta-se, em linhas gerais, nos esquemas de fracionamento do fósforo inorgânico propostos por CHANG & JACKSON (1957), JACKSON (1958), FIFE (1959a, 1959b, 1962 e 1963), e CHANG & LIAW (1962), com as modificações necessárias para obter maior eficiência do método. Assim, foram executadas as seguintes extrações e determinações do fósforo:

I - Extração e determinação do fósforo solúvel em solução normal de NH_4Cl , que fornece o fósforo solúvel em água e outras formas fracamente ligadas ao solo.

II - Extração e determinação do fósforo solúvel em solução de NH_4F 0,5 N com pH 8,5, que fornece o fósforo ligado ao alumínio.

III - Extração e determinação do fósforo solúvel em solução de NaOH 0,1 N, a fim de se obter o fósforo ligado ao ferro.

IV - Extração e determinação do fósforo solúvel em solução de H_2SO_4 0,5 N, que dá o fósforo ligado ao cálcio.

V - Determinação do fósforo ocluído na forma de fosfato de ferro e alumínio, por ataque enérgico do material residual, após as extrações anteriores.

QUADRO 1 - Caracterização química e granulométrica das amostras de solo que constituem o material usado no estudo sobre as formas de ocorrência do fósforo.

Amostras	pH	%C	Al ³⁺ (1)	H ⁺ (2)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	PO ₄ ³⁻ (3)	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	areia %	limo %	argila %	e.mg por 100 g de terra	
1	7,05	1,31	tr	0,96	15,20	1,40	0,45	0,17	31,3	20,0	10,6	41,3	48,1		
2	6,60	1,20	tr	2,04	13,20	0,80	0,40	0,28	31,8	19,6	9,9	33,4	56,7		
3	7,10	1,37	tr	tr	15,40	2,60	0,96	0,49	29,4	22,7	12,0	38,8	49,2		
4	6,65	1,61	tr	1,56	19,40	3,00	0,85	0,27	28,0	16,2	11,7	52,3	36,0		
5	7,50 ^(⊕)	2,84	tr	tr	15,20	1,44	0,56	0,94	25,3	23,3	13,0	65,7	21,3		
6	6,75	1,10	tr	1,39	9,99	2,05	0,19	0,22	20,9	18,3	19,2	28,7	52,1		
7	6,50	1,32	tr	1,04	10,28	1,82	0,27	0,17	19,0	18,7	20,0	36,9	42,2		
8	6,30	1,01	tr	1,77	7,71	1,51	0,13	0,11	21,4	19,1	18,0	32,4	49,6		

(1) Alumínio trocável

(2) Hidrogênio extraído com solução 1 N de acetato de cálcio com pH = 7,0

(3) Fósforo solúvel em solução de H₂SO₄ 0,05 N

(4) tr = traços

(⊕) A amostra nº 5 além de 15,20 de cálcio trocável continha 16,20 e.mg de cálcio na forma de carbonato

Tôdas as extrações mencionadas, de I a V, foram sucessivas e feitas numa só amostra de 1,000 g de solo. Além das extrações e determinações mencionadas foram ainda executadas:

VI - Determinação do fósforo orgânico.

VII - Determinação do fósforo total.

I - Fósforo solúvel em solução normal de cloreto de amônio.

Obtenção da curva padrão

1 - Transferir 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 ml da solução 0,001 N de KH_2PO_4 (solução padrão) para balões volumétricos de 50 ml.

2 - Adicionar a todos os balões, 25 ml de solução 1 N de NH_4Cl , 15 ml de água destilada, 1,5 ml de solução de H_2SO_4 5 N, 2,5 ml do reativo sulfo molíbdico, 0,5 ml de solução de cloreto estanoso a 2%, agitando após a adição de cada reativo.

3 - Completar o volume com água destilada e homogeneizar.

4 - Transferir as soluções para os tubos de fotocolorímetro e fazer a leitura contra uma prova em branco, 10 minutos após a adição do último reativo e usando o filtro de 640-50 milimicrons de comprimento de onda.

5 - Relacionar a concentração de fósforo com a absorbância.

Método

1 - Transferir 1,000 g da amostra de terra fina seca ao ar e passada em peneira de 1 mm, para um tubo de centrifuga de plástico de 100 ml, adicionar 50 ml da solução 1 normal de cloreto de amônio e arrolhar.

2 - Agitar durante 30 minutos, transferir o tubo para a centrífuga e centrifugar durante 4 a 5 minutos a 3000-3500 rpm.

3 - Pipetar 25 ml da solução sobrenadante, transferir para balão volumétrico de 50 ml, retirar o excesso de líquido do tubo, reservando o solo do tubo para a extração II.

4 - Proceder como a partir do ítem 2 da obtenção da curva padrão e calcular a concentração de fósforo em equivalentes microgramas de PO_4^{3-} , microgramas de P e ppm de P na solução e na amostra de solo, através do uso da curva padrão já obtida.

II - Fósforo solúvel em solução 0,5 N de fluoreto de amônio, com pH 8,5.

Obtenção da curva padrão.

1 - Transferir 0,50; 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 ml de solução 0,001 N de KH_2PO_4 (solução padrão) para balões volumétricos de 50 ml.

2 - Adicionar a todos os balões 10 ml de solução 0,5 N de fluoreto de amônio, com pH 8,5, 15 ml de água destilada, 1,5 ml de solução de H_2SO_4 5 N, e proceder daqui por diante como descreve o ítem 2 da obtenção da curva padrão em I.

Método

1 - Adicionar ao solo, contido no tubo de centrífuga (após a extração com 50 ml de solução normal de cloreto de amônio), 50 ml de solução 0,5 N de fluoreto de amônio com pH ajustado a 8,5 e agitar a suspensão durante uma hora.

2 - Pipetar 10 ml do líquido sobrenadante e transferir para balão volumétrico de 50 ml. Retirar o excesso de solução do tubo e guardar.

3 - Proceder a uma segunda extração com solução de fluoreto de amônio e reservar o solo para a extração III.

4 - Determinar a concentração de fósforo nos dois extratos, obtidos com solução de fluoreto de amônio, procedendo como o indicado em I, a partir do ítem 2.

5 - Calcular a concentração de fósforo, em ppm de P, na amostra de solos somando as concentrações ou quantidades encontradas em cada extração.

III - Fósforo solúvel em solução 0,1 normal de hidróxido de sódio.

Obtenção da curva padrão

1 - Transferir 0,25; 0,50; 1,0; 3,0 e 4,0 ml de so-

lução 0,001 N de KH_2PO_4 (solução padrão), para balões volumétricos de 50 ml.

2 - Adicionar 10 ml de solução de NaOH 0,1 N e neutralizar com solução de H_2SO_4 5 N, até descorar a fenolftaleína.

3 - Proceder, daqui por diante, como descreve o item 2 da obtenção da curva padrão em I, fazendo-se a leitura da solução colorida 5 minutos após a adição do último reativo.

Método

1 - O solo contido no tubo da centrífuga, após a extração II, é tratado por duas vezes consecutivas com 25 ml de solução saturada de NaCl e após cada agitação e centrifugação, o líquido sobrenadante é removido e rejeitado.

2 - Tratar o solo do tubo com 50 ml de solução de NaOH 0,1 N e agitar durante três horas.

3 - Centrifugar a suspensão durante 15 minutos a 2500-3000 rpm, recentrifugar se necessário, separar e conservar o sobrenadante.

4 - Proceder a uma segunda extração com solução de NaOH 0,1 N e reservar o solo para a extração IV.

5 - Transferir 10 ml do sobrenadante, obtido em 3, para outro tubo de centrífuga, tratar com 1 ml de solução de H_2SO_4 2 N e gotejar a mesma solução de H_2SO_4 , até que os colóides orgânicos comecem a precipitar.

6 - Centrifugar a suspensão durante 5-10 minutos até a deposição do material sólido. A marcha analítica daqui por diante vai depender da cor do líquido sobrenadante. Se o mesmo não se apresentar muito colorido, devido a matéria orgânica prosseguir conforme o item 7 e seguintes. Caso contrário, transferir o líquido para um copo de 100 ml, reduzir o volume a 5 ml e tratar com 3 ml de HNO_3 mais 9 ml de HCl. Deixar secar até sair fumaça de SO_3 , do copo aquecido em chama. Retomar com 20 ml de solução 0,2 N de H_2SO_4 , adicionar 15 ml de água destilada, 2,5 ml de solução sulfo⁴molíbdica e seguir conforme o item 7 e seguinte.

7 - Se, após a centrifugação, o líquido não se apresentar colorido, transferir para um balão volumétrico de 50 ml e neutralizar com solução de NaOH (1 + 1) até virar a fenolftaleí

na ou início de precipitação. Adicionar 1,5 ml de solução de H_2SO_4 5 N, 20 ml de água destilada, 2,5 ml do reativo sulfo molibídico, 0,5 ml de solução de cloreto estânico a 2%, homogeneizando após a adição de cada reativo.

8 - Completar o volume com água destilada, agitar o balão, esperar 5 minutos, transferir a solução colorida para o tubo do fotocolorímetro e fazer a leitura contra uma prova em branco a 640-650 milimicrons.

9 - Calcular a concentração de fósforo em equivalentes microgramas de PO_4^{3-} , microgramas de P e ppm de P na solução, através da curva padrão já obtida e calcular a concentração de fósforo no solo.

IV - Fósforo solúvel em solução 0,5 normal de ácido sulfúrico.

Obtenção da curva padrão

1 - Transferir 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0; e 4,0 ml da solução 0,001 N de KH_2PO_4 (solução padrão) para balões volumétricos de 50 ml.

2 - Adicionar 25 ml de solução de H_2SO_4 0,5 normal a cada um dos balões e

3 - Proceder, daqui por diante, como o item 2 de I.

Método

1 - Tratar o solo contido no tubo da centrífuga, após a extração III, por 2 vezes consecutivas, com 25 ml de solução saturada de NaCl, removendo e rejeitando o líquido sobrenadante após cada agitação seguida centrifugação.

2 - Adicionar ao solo contido no tubo, 50 ml de solução 0,5 N de H_2SO_4 e agitar durante uma hora.

3 - Centrifugar a suspensão durante 5 minutos ou até o líquido sobrenadante ficar claro, isto é, livre de material em suspensão, separar e conservar o sobrenadante.

4 - Proceder a uma segunda extração com solução H_2SO_4 0,5 N e reservar o solo para a extração V.

5 - Transferir 25 ml do líquido sobrenadante (item 3)

para balão volumétrico de 50 ml. Adicionar 3 gotas de fenolftaleína e neutralizar com solução de NH_4OH (1 + 1).

6 - Proceder como a partir do item 2 da obtenção da curva padrão em I e calcular a concentração de fósforo em equivalentes-microgramas de PO_4^{3-} , microgramas de P e ppm de P na solução e na amostra de solo através do uso da curva padrão já obtida.

V - Determinação do fósforo ocluso

O fósforo ocluso, constituído das formas de fosfatos de ferro, de alumínio e orgânico, acha-se distribuído nos solos latosólicos, em material muito rico em sesquióxidos de ferro e de alumínio. A sua determinação exige um tratamento adequado e o uso de ácido ascórbico para a redução do ácido fosfomolibdico a frio (MARQUES, 1961; CATANI & BARRICHELLO, 1965).

Obtenção da curva padrão

1 - Transferir 0,25; 0,50; ... 3,0 ml de solução 0,001 N de KH_2PO_4 (solução padrão) para balões volumétricos de 50 ml.

2 - Adicionar água destilada até volume de 20-30 ml, neutralizar com NH_4OH (1 + 1) em presença de uma gota de fenolftaleína.

3 - Adicionar 10 ml do reativo sulfo-bismuto-molibdico, 1 ml de solução de ácido ascórbico a 3%, agitando após cada adição.

4 - Completar o volume com água destilada, homogeneizar, proceder a leitura no fotocolorímetro a 640-650 milimicrons, 15 minutos após a adição do último reativo.

Método

1 - Transferir o solo contido no tubo da centrífuga, reservado da extração IV, para balão de Kjeldahl de 100 ml.

2 - Adicionar 10 ml de HCl , 3 ml de HNO_3 e 5 ml de H_2SO_4 .

3 - Aquecer brandamente até o desenvolvimento de fumos brancos. Aquecer por mais 15 minutos.

4 - Esfriar, adicionar 20-30 ml de água destilada, agitar e filtrar para balão volumétrico de 100 ml, lavando o Kjeldahl e o filtro. Completar o volume depois de frio.

5 - Transferir uma alíquota conveniente (5 ml) da solução para balão volumétrico de 50 ml e proceder a determinação do fósforo, seguindo a marcha descrita a partir do item 2, da obtenção da curva padrão.

VI - Determinação do fósforo orgânico

O fósforo orgânico foi determinado por diferença entre o teor extraído com solução de H_2SO_4 0,5 normal de amostra de solo submetida a ação de temperatura de $550^{\circ}C$, durante uma hora e o teor extraído pela mesma solução de H_2SO_4 0,5 N, mas de amostra de solo sem calcinar. Adotou-se o método que vai ser descrito, em substituição ao método de MEHTA & OUTROS (1954), em virtude da simplicidade do primeiro.

Método

1 - Transferir 2,000 g de terra fina seca ao ar e passada em peneira de 1 mm, para uma cápsula de porcelana e queimar a $550^{\circ}C$ durante uma hora.

2 - Transferir o solo calcinado para um tubo de centrifuga de 100 ml, adicionar 50 ml de solução de H_2SO_4 0,5 N, arrolhar e agitar durante uma hora.

3 - Centrifugar a 2000 rpm durante 5 minutos, retirar todo o líquido sobrenadante (conservando o solo) e determinar o fósforo por método já descrito (IV - fósforo solúvel em solução 0,5 normal de ácido sulfúrico).

4 - Adicionar outros 50 ml de solução de H_2SO_4 0,5 N e agitar durante uma hora.

5 - Centrifugar a 2000 rpm durante 5 minutos, retirar o líquido sobrenadante e determinar o fósforo pelo método descrito.

6 - Calcular a concentração de fósforo na amostra calcinada somando-se os valores obtidos nas duas extrações sucessivas, com solução de H_2SO_4 0,5 N.

7 - Proceder da mesma forma numa amostra de 2,000 g de terra fina seca ao ar sem calcinação.

8 - Calcular o teor de fósforo orgânico do solo por diferença entre o teor de fósforo orgânico encontrado na amostra calcinada e o teor de fósforo encontrado na amostra sem calcinar.

VII - Determinação de fósforo total

O procedimento é o mesmo descrito em V (determinação do fósforo ocluso). A determinação é feita sobre uma amostra de 0,500 g de terra triturada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na fase inicial do trabalho procederam-se a alguns estudos de natureza analítica sobre a técnica das extrações sucessivas preconizada por CHANG & JACKSON (1957), JACKSON (1958), FIFE (1959 a, 1959b, 1962) e CHANG & LIAW (1962), com o objetivo de se definir uma técnica exequível para o fracionamento do fósforo.

Na extração I (fósforo solúvel em solução normal de cloreto de amônio), observou-se que a quantidade de fósforo extraída é insignificante e, na maioria dos casos, nula no solo latossólico.

Na extração II (fósforo solúvel em solução 0,5 N em fluoreto de amônio com pH 8,5), verificou-se que uma segunda extração com a solução de NH_4F , podia extrair uma quantidade de fósforo equivalente a 50-60% do fósforo extraído na primeira extração.

Na extração III (fósforo solúvel em solução 0,1 N de hidróxido de sódio), JACKSON (1958) e CHANG & LIAW (1962) recomendam apenas uma extração com 50 ml de solução de NaOH 0,1 N com agitação durante 17 ou 18 horas.

A fim de se estudar a extração com solução de NaOH 0,1N, amostras de um mesmo solo latossólico foram submetidas a extrações com soluções de NH_4Cl e NH_4F e a seguir procedeu-se a um estudo do tempo de agitação com solução de NaOH 0,1 N. Foram executadas duas extrações, a primeira com tempo de agitação variando de 3, 6, 12 e 18 horas e a segunda com 3 horas de agitação. Os resultados obtidos são apresentados no quadro 2.

Como se observa através dos dados do quadro 2, duas extrações de 3 horas de agitação extraíram 98,9 ppm de P, isto é,

mais do que apenas uma extração com 18 horas de agitação, ou seja, 89,3 ppm. Observa-se também que não houve diferença quando se procederam extrações de 3, 6 e 12 horas de agitação, seguidas por uma extração com 3 horas de agitação. Em virtude de maior facilidade de execução, estabeleceu-se, no método do fracionamento do fósforo, que o mais indicado para a determinação do fósforo solúvel em solução de NaOH 0,1 N seriam duas extrações, ambas com três horas de agitação.

QUADRO 2 - Estudo da variação do tempo de agitação na extração do fósforo, com solução de NaOH 0,1 N, em solo latossólico roxo.

Sub-amostras	1a. extração		2a. extração		Total ppm P
	Tempo (horas)	ppm P	Tempo (horas)	ppm P	
a	3	72,1	3	26,8	98,9
b	6	80,3	3	19,6	99,9
c	12	82,4	3	17,5	99,9
d	18	89,3	3	15,3	104,6

Na extração IV, fósforo solúvel em solução de ácido sulfúrico 0,5 N, introduziu-se uma segunda extração com a mesma solução de H_2SO_4 0,5 N, pois, verificou-se que o segundo tratamento podia extrair uma quantidade de fósforo equivalente a 40-50% da quantidade extraída na primeira.

Ainda, como trabalho de natureza preliminar, procedeu-se a um estudo do comportamento das soluções extratoras quanto à solubilização do ferro e do alumínio. O esquema desse estudo obedeceu a orientação de um fracionamento comum, com uma extração de fósforo com solução de NH_4Cl , duas extrações com solução de NH_4F , duas extrações com solução de NaOH e duas extrações com solução de H_2SO_4 . Os resultados desse estudo aparecem no quadro 3.

As amostras de solo n^os 4 e 7 são as mesmas descritas e caracterizadas no quadro 1.

Os dados do quadro 3 permitem observar a extração de uma grande quantidade de alumínio e uma quantidade relativamente pequena de ferro com a solução de NH_4F . Esse fato indica que a solução de NH_4F dissolve em maior proporção os compostos de alumínio (incluindo os fosfatos) do que os de ferro.

A quantidade de ferro e de alumínio encontrada no extrato obtido pela extração com solução 0,1 N de NaOH , não permite aquilatar-se a maior especificidade dessa solução em solubilizar os compostos de ferro. Isso porque dado o pH da solução de NaOH , é provável que a maior parte do ferro tenha sido precipitado na forma de hidróxido, enquanto que o alumínio é solúvel em pH elevado. A quantidade de ferro e de alumínio extraída pela solução de H_2SO_4 é também elevada, mas como o fósforo ligado ao alumínio e ao ferro já foi removido, restam as partes ligadas ao cálcio e a fração ocluída.

A fase final do trabalho constou da aplicação do método estudado, procedendo-se a extração e a determinação de todas as formas de fósforo presentes nas 8 amostras de solo latossólico roxo caracterizadas no quadro 1. Os resultados obtidos foram grupados e apresentados no quadro 4.

No quadro 4, a coluna referente a extração I designa o fósforo solúvel em solução normal de cloreto de amônio, que fornece a fração do citado elemento solúvel em água e a fracamente ligada aos colóides do solo. Vê-se que apenas uma das amostras, a nº 5, apresentou 6,6 ppm de P.

A coluna designada por extração II, apresenta os dados relativos ao fósforo extraído com a solução 0,5 N de NH_4F pH 8,5. Essa extração fornece o fósforo ligado ao alumínio. A extração III, feita com solução de NaOH 0,1 N, fornece o fósforo ligado ao ferro. De um modo geral, a proporção de fósforo ligado ao ferro foi maior do que a ligada ao alumínio, nos solos estudados, com exceção da amostra 5.

A extração IV, executada com solução 0,5 N de H_2SO_4 , fornece o fósforo ligado ao cálcio. Os dados obtidos esclarecem que nos solos estudados há uma quantidade razoável de fósforo ligado ao cálcio. As 8 amostras em aprêço apresentaram um teor de cálcio trocável que variou de 7,71 a 19,40 e.mg por 100 g de solo. Tais teores de cálcio aliados ao pH dos solos em aprêço, permitiram que uma fração apreciável de fósforo se conservasse na forma de fosfatos de cálcio.

QUADRO 3 - Determinação do ferro e do alumínio nos extratos obtidos através de um fracionamento de fósforo em solo latossólico roxo (terra roxa).

Amostras nº	Solução extratora	1a. Extração ppm de P	2a. Extração ppm de P	Total ppm de P	mg de Fe/100 g de solo la. ext. total	mg de Al/100 g de solo la. ext. total				
4	NH ₄ F 0,5N	24,1	12,9	37,0	20,0	8,0	28,0	1450,0	1205,0	2665,0
7	NH ₄ F 0,5N	15,3	9,7	25,0	20,0	6,0	26,0	1725,0	1485,0	3200,0
4	NaOH 0,1N	79,0	23,1	102,1	20,6	17,1	37,7	147,0	179,0	326,0
7	NaOH 0,1N	63,9	18,5	82,4	9,4	12,0	21,6	198,0	125,0	323,0
4	H ₂ SO ₄ 0,5N	44,8	16,4	61,2	139,9	72,2	212,1	124,0	35,0	159,0
7	H ₂ SO ₄ 0,5N	36,5	9,4	45,9	74,4	34,4	108,6	92,0	28,0	120,0

A extração V foi conduzida através de um ataque energético (com HCl, HNO₃ e H₂SO₄) do solo remanescente, após as extrações anteriores. Além do fósforo ocluído na forma de fosfatos de ferro e de alumínio, figura nesta fração uma parte do fósforo orgânico, uma vez que a solução de NaOH 0,1 N (extração III) retira uma fração do fósforo orgânico que não é determinada.

O teor de fósforo orgânico e total figuram na 7a. e 8a. colunas, respectivamente, do quadro 4.

O teor de fósforo orgânico é relativamente elevado em todas as amostras, o que é explicável, em parte, considerando-se que os solos estudados apresentam mais de 1% de carbono ou mais de 1,7% de matéria orgânica.

Os dados obtidos pelos métodos de MEHTA & OUTROS (1954) e os baseados na calcinação do solo e extração com soluções ácidas não diferem muito, quando aplicados a solos de regiões de clima temperado (HANCE & ANDERSON, 1962). Entretanto, os dados obtidos por BORNEMISZA & IGUE (1967) para solos tropicais esclarecem que o método de MEHTA & OUTROS fornecem resultados mais elevados do que os determinados através do segundo grupo de métodos.

No entanto, os dados obtidos para o teor de fósforo orgânico, determinado pelo método descrito ou por qualquer outro método, apresentam um caráter precário por diversas razões (extrações deficientes, cálculo do teor de fósforo por diferença). LARSEN (1967) acentua diversas falhas e deficiências na determinação do fósforo orgânico do solo, através da maioria dos métodos conhecidos atualmente.

O teor de fósforo total determinado diretamente, que figura na 8a. coluna do quadro 4, não pode ser comparado com a soma dos dados obtidos através das diversas extrações e do fósforo orgânico. Isso porque na extração V (fósforo ocluído) acha-se incluída uma fração variável do fósforo orgânico, o mesmo acontecendo com a extração III com a solução 0,1 N de hidróxido de sódio, que retira também uma parte variável do fósforo orgânico. Além disso, o teor de fósforo orgânico é calculado por diferença, o que confere um caráter precário aos dados obtidos, conforme já foi mencionado.

Os dados obtidos e apresentados no quadro 4 permitem afirmar que a tendência do fósforo inorgânico, nos solos latossólicos roxos estudados, apesar de rico em cálcio trocável, é de se unir ao ferro e ao alumínio, originando fosfatos complexos,

QUADRO 4 - Fracionamento do fósforo em solo latossólico roxo. Resultados expressos em partes por milhão de fósforo (ppm de P).

Amostra de solo nº	Extração I ppm de P	Extração II ppm de P	Extração III ppm de P	Extração IV ppm de P	Extração V ppm de P	Fósforo orgânico (VI) ppm de P	Fósforo total (VII) ppm de P
1	traços	36,1	76,2	46,3	622,1	431,0	875,0
2	traços	38,1	84,4	45,3	527,4	403,0	875,0
3	traços	47,0	74,2	61,8	527,4	434,0	741,0
4	traços	46,1	96,8	68,0	704,5	511,0	921,0
5	6,6	265,7	142,1	162,5	850,8	480,0	1493,0
6	traços	43,2	144,9	62,9	548,0	451,1	1059,0
7	traços	35,0	110,0	85,4	470,8	347,2	836,0
8	traços	22,7	98,9	53,5	494,0	403,0	1066,0

Extração I - Fósforo solúvel em solução normal de NH_4Cl (fósforo solúvel em água);
 Extração II - Fósforo solúvel em solução de NH_4F , pH 8,5 (fósforo ligado ao alumínio);
 Extração III - Fósforo solúvel em solução de NaOH (fósforo ligado ao ferro);
 Extração IV - Fósforo solúvel em solução de H_2SO_4 (fósforo ligado ao cálcio);
 Extração V - Fósforo ocluído na forma de fosfatos de ferro e de alumínio;
 Extração VI - Fósforo orgânico, dados de caráter precário, porque foram determinados por diferença entre o fósforo extraído com solução de H_2SO_4 0,5 N de amostra calcinada a 550°C e o extraído da amostra sem calcinação; e
 Extração VII - Fósforo total, determinado diretamente.

cujos representantes típicos são a strengita, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$, e a variscita, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$.

RESUMO E CONCLUSÕES

a) A solubilização do fósforo do solo, ligado ao alumínio, com solução de fluoreto de amônio e com $\text{pH} = 8,5$, é mais eficiente quando são executadas 2 extrações sucessivas na mesma amostra em lugar de uma. O mesmo pode ser afirmado em relação à solubilização do fósforo ligado ao ferro, que é extraído com solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Neste caso, em lugar de uma extração durante 17 a 18 horas, como recomendam diversos autores, a técnica do emprêgo de duas extrações de 3 horas de duração cada uma foi mais eficiente.

b) Os solos estudados apresentam uma quantidade razoável, 45,3 a 162,5 ppm, de fósforo ligado ao cálcio, o que é explicável, tendo em vista o teor do cálcio trocável, que variou de 7,71 a 19,40 e.mg por 100 g de solo, e o pH que variou de 6,30 a 7,50. Tais condições permitiram que uma fração do fósforo se conservasse na forma de fosfatos de cálcio.

c) O teor de fósforo ligado ao alumínio variou de 35,0 a 265,7 ppm de P; o de fósforo ligado ao ferro, de 74,2 a 144,9 ppm de P; e o de fósforo ocluído de 470,8 a 850,8 ppm de P.

d) O teor de fósforo orgânico e o total variaram, respectivamente, de 347,2 a 511,0 e de 741,0 a 1493,0 ppm de P.

SUMMARY

The phosphorus of eight soil samples, representing a very rich latosolic soil group of the state of São Paulo and Paraná (Brazil), was fractionated into water soluble phosphorus; aluminum phosphate, through two extractions with 50 ml of 0.5 N ammonium fluorid solution $\text{pH} = 8.5$; iron phosphate, through two extractions with 50 ml of sodium hydroxide 0.1 N; and occluded phosphorus. Organic and total phosphorus were also determined in all the samples.

The data showed that 35.0 to 265.7 ppm of phosphorus are bounded to aluminum (Al-P); 74.2 to 144.9 ppm of P are bounded to iron (Fe-P); 45.3 to 162.5 ppm of P are in the form of calcium phosphate and 470.8 to 850.8 are occluded phosphate.

Organic phosphorus varied from 347.2 to 511.0 ppm of P and total phosphorus from 741.0 to 1493.0 ppm of P.

LITERATURA CITADA

- AL-ABBAS, A.H. & BARBER, S.A., 1964. A soil test for phosphorus fractionation of soil phosphorus: I Correlation of soil phosphorus with plant available phosphorus. II Development of the soil test. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 28² (2): 218-221 e 221-224.
- BORNEMISZA, E. & IGUE, K., 1967. Comparison of three methods for determining organic phosphorus in Costa Rica soils. Soil Sci. 103: 347-353.
- CATANI, R.A., GALLO, J.R. & GARGANTINI, H., 1955. Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. São Paulo, Instituto Agrônomo de Campinas (Boletim 69).
- CATANI, R.A., NASCIMENTO, A.C. & GALLO, J.R., 1957. Formas de ocorrência do fósforo nos solos do Estado de São Paulo. Revista da Agricultura, Piracicaba, 32: 147-163.
- CATANI, R.A., BITTENCOURT, V.C. & BARRICHELLO, L.E., 1964. Estado atual da determinação do carbono no solo. I - Em solo contendo de 0,2 a 4,0% de carbono. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 21: 116-125.
- CATANI, R.A. & BARRICHELLO, L.E., 1965. A determinação do fósforo total em solos pelo método colorimétrico do azul de molibdênio. Trabalho não publicado.
- CHANG, S.C. & JACKSON, M.L., 1957a. Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci. 84: 133-144.
- CHANG, S.C. & JACKSON, M.L., 1957b. Solubility product of iron phosphate. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21: 265-269.
- CHANG, S.C. & JACKSON, M.L., 1958. Soil phosphorus fractions in some representative soils. J. Soil Sci. 9: 109-119.
- CHANG, S.C. & CHU, W.K., 1961. The fate of soluble phosphate applied to soils. J. Soil Sci. 12: 286-293.
- CHANG, S.C. & LIAW, F.W., 1962. Separation of aluminum phosphate from iron phosphate in soils. Soil Sci. 136: 386.

- CHANG, S.C. & JUO, S.R., 1963. Available phosphorus in relation to forms of phosphatase in soils. *Soil Sci.* 95: 91-95.
- CHU, W.K. & CHANG, S.C., 1960. Forms of phosphorus in the soils of Taiwan. *Journal of the Agricultura Association of China. New Series n° XXX*, 12 pp.
- FIFE, C.V., 1959a. An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminum-bound soil phosphate: I - Preliminary studies on non-soil systems. *Soil Sci.* 87: 13-21.
- FIFE, C.V., 1959b. An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminum-bound soil phosphate: II - Preliminary studies on soils. *Soil Sci.*, 87: 83-88.
- FIFE, C.V., 1962. An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminum-bound soil phosphate III - Detailed studies on selected soils. *Soil Sci.*, 93: 113-126.
- FIFE, C.V., 1963. An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminum-bound soil phosphate: IV - Detailed studies on soils (2). *Soil Sci.* 96: 111-120.
- GLÓRIA, N.A., CATANI, R.A. & MATUO, T., 1964. Método do EDTA na determinação do cálcio e magnésio trocável do solo. *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, 21: 220-223.
- HANCE, R.J. & ANDERSON, G., 1962. A comparative study of methods of estimating soil organic phosphate. *J. Soil Sci.*, 13: 225-230.
- HSU, P.H. & JACKSON, M.L., 1960. Inorganic phosphate transformations by chemical weathering in soils as influence by pH. *Soil Sci.*, 90: 16-24.
- HSU, P.H., 1964. Adsorption of phosphate by aluminum and iron in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28: 474-478.
- JACKSON, M.L., 1958. *Soil Chemical Analysis*. Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs. N.J., 498 pp.

- LARSEN, S., 1967. Soil Phosphorus. Em *Advances in Agronomy*, vol. 19. Editado por A.G. Norman Academic Press. New York. pp 151-210.
- MANNING, P.B. & SALOMON, M., 1965. Forms of phosphorus in soil after long-continued fertilization. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 29: 421-423.
- MARQUES, R.B.H., 1961. Determinação colorimétrica do fósforo total em solos pelo método de redução com o ácido ascórbico a frio. Boletim nº 61 do Instituto de Química Agrícola. Rio de Janeiro. 31 pp.
- MEHTA, N.C. & OUTROS, 1954. Determination of organic phosphorus in soils. I - Extraction methods. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 18: 443-449.
- PRATT, P.F. & GARBER, M.J., 1964. Correlations of phosphorus availability by chemical tests with inorganic phosphorus fractions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28: 23-26.
- VALADARES, J.S., 1962. Contribuição para o estudo do fósforo em solos da Estação Regional de Amboim. Relatório Final do Curso de Engenheiro-Agrônomo. M.E.A.U. Comunicação nº 27 (Mimeografada) 39 pp.
- VOLCK, V.V. & MCLEAN, E.O., 1963. The fate of applied phosphorus in four Ohio soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 27: 53-58.

