

COMPARAÇÃO DE QUATRO EXTRATORES DE FÓSFORO DE SOLOS ⁽¹⁾

BERNARDO VAN RALJ ⁽²⁾, CELI TEIXEIRA FEITOSA ⁽²⁾, *Seção de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas*, e NELSON MACHADO DA SILVA ⁽²⁾, *Seção de Algodão, Instituto Agrônômico*.

RESUMO

É apresentado um estudo comparativo de quatro métodos de extração de fósforo de solos: a) IAC, baseado na extração de 5cm³ de terra com 50ml de H₂SO₄ 0,05N; b) Bray I modificado, baseado na extração de 2,5cm³ de terra com 50ml de solução 0,03N em NH₄F e 0,025N em HCl; c) Olsen, baseado na extração de 2,5cm³ de terra com 50ml de NaHCO₃ 0,5N a pH 8,5 e d) resina, baseado na extração de 5cm³ de terra com 2,5cm³ de resina trocadora de ânions, com agitação por duas horas em suspensão aquosa. Para comparar os métodos determinou-se, para cada um deles, a correlação entre os teores de fósforo nos solos e os resultados de respostas à adubação fosfatada em ensaios de campo, de 16 ensaios de milho e 16 de algodão. Para as duas culturas em conjunto, os valores absolutos dos coeficientes de correlação, para os quatro métodos, foram: a) 0,683; b) 0,650; c) 0,391 e d) 0,802, indicando a superioridade do método da resina.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil atualmente são usados, nos laboratórios de rotina de análise de solo, dois métodos para a análise de fósforo em solos, que fornecem praticamente os mesmos resultados. No método IAC,

(1) Trabalho realizado dentro do projeto "Avaliação Agronômica de Fosfatos Brasileiros", com recursos da FINEP. Apresentado no XVIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, realizado em Salvador (BA), 30 de agosto—06 de setembro de 1981. Recebido para publicação a 24 de maio de 1982.

(2) Com bolsa de suplementação do CNPq.

utilizado em São Paulo, o extrator é o ácido sulfúrico 0,05N (3), enquanto no Mehlich ou Carolina do Norte, adotado nos demais Estados, o extrator é uma mistura 0,05N em ácido clorídrico e 0,025N em ácido sulfúrico (7).

Esses métodos apresentam grande vantagem para uso rotineiro, principalmente porque permitem obter extratos límpidos, que decantam facilmente, dispensando a filtração das suspensões de solos. Apresentam, porém, dois graves defeitos: o primeiro manifesta-se em certos solos argilosos, com destaque para latossolos roxos, onde a extração de fósforo é baixa, mesmo naqueles bem supridos do nutriente. O outro defeito manifesta-se em solos que contêm resíduos inalterados de fosfatos naturais, para os quais os resultados de fósforo são muito elevados (5, 9, 10).

Esses dois problemas, que trazem considerável insegurança para análise de solo, praticamente condenam os extratores de fósforo atualmente em uso.

Opções para métodos de fósforo existem às dezenas. Contudo, se for considerada a exigência de não-dissolução, no processo de extração do fósforo do solo, de formas não disponíveis ou de resíduos de fosfato naturais porventura existentes nos solos, a escolha se reduz a poucas alternativas.

Em recente revisão bibliográfica sobre métodos de análise de fósforo, feita por RAIJ (9), ficou demonstrado que o método mais eficiente para fósforo, em uma variedade de condições, é o baseado na extração do elemento por uma resina trocadora de ânions, mesmo em solo tratado recentemente com fosfatos naturais (10).

Na revisão, destacou-se em segundo lugar o método do bicarbonato de sódio 0,5N a pH 8,5, que também não extrai fósforo de resíduos de fosfatos naturais de solos (5). Um terceiro método, eficaz para fósforo e que também não dissolve fosfatos naturais, é o que utiliza a extração com solução de ácido clorídrico 0,025N em fluoreto de amônio a 0,3N (10).

Neste trabalho é apresentado um estudo comparativo de quatro métodos de extração de fósforo no solo, correlacionando-se os resultados de análise de solo com resultados experimentais de campo de ensaios de milho e algodão.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram aproveitados resultados de milho e algodão, bem como amostras compostas dos solos retiradas das áreas dos ensaios antes de sua instalação. Os de milho foram instalados em diversos solos

importantes do Estado de São Paulo, sendo seus resultados apresentados em outro trabalho (11). Os ensaios de algodão, instalados principalmente em latossolo roxo e latossolo vermelho-escuro textura média, serão objeto de publicação futura. Para este trabalho, foram empregadas as amostras dos solos e alguns resultados experimentais relacionados a fósforo.

No caso dos resultados experimentais, partiu-se de curvas de resposta, calculadas para as doses de 0, 25, 50 e 75kg/ha de P_2O_5 , para algodão, e de 0, 40, 80 e 120, para um grupo de ensaios de milho, e 0, 30, 60 e 90kg/ha de P_2O_5 para outro grupo, adubações essas aplicadas no sulco de plantio. Além de fósforo, foram feitas aplicações de calcário, nitrogênio e potássio. Em cada caso, determinou-se a regressão entre níveis de fósforo aplicado e as produções, ajustando a equação de 2.º grau. Determinou-se para cada ensaio a produção para a dose 0 e a produção máxima. Quando esta se situou além da dose máxima testada, foi considerada como a correspondente à maior dose testada. Ensaios com efeito depressivo de fósforo, com "pontos de sela" ou com coeficientes de variação acima de 20%, não foram utilizados, pois o objetivo deste trabalho foi apenas comparar métodos para fósforo, e, para isso, são necessários resultados experimentais que reflitam da melhor maneira possível o efeito do fósforo, com um mínimo de influências estranhas.

A extração do fósforo foi feita utilizando os seguintes procedimentos:

a) Extração com solução de H_2SO_4 0,05N. Trata-se de um método em uso no Estado de São Paulo há várias décadas (2, 3) e descrito recentemente por RAIJ & ZULLO (12). Para a extração, 5cm³ de terra foram agitados por cinco minutos com 50ml de solução H_2SO_4 0,05N. A suspensão foi deixada decantar, e retiradas alíquotas para análise.

b) Extração com solução de NH_4F 0,03N + HCl 0,025N. O método original é conhecido como Bray I (1). A extração foi feita agitando 2,5cm³ de terra com 50ml de solução de NH_4F 0,03N + HCl 0,025N, agitando cinco minutos e filtrando através de papel de filtro Whatman n.º 42.

c) Extração com solução de $NaHCO_3$ 0,5N a pH 8,5. O método original é de OLSEN (8). A extração foi feita agitando 2,5cm³ de terra com 50ml de solução de $NaHCO_3$ 0,5N a pH 8,5 por trinta minutos e filtrando através de papel de filtro Whatman n.º 42.

d) Extração pela resina trocadora de ânions. Adaptou-se o método da resina trocadora de ânions saturada de bicarbonato, descrita por SIBBESON (13). A resina usada foi a Amberlite IRA-400, aniônica base forte, com 2,5cm³ em saquinhos de malha de poliéster. A resina

foi pré-condicionada com solução de KH_2PO_4 0,5N e lavagens com água e HCl 0,5N. Quando não em uso, a resina foi sempre guardada em solução de HCl 0,1N. Antes de usar, a resina foi tratada com solução de NaHCO_3 0,5N por quinze minutos, na base de 20ml por saquinho de resina e, em seguida, lavada com água destilada. Esse tratamento foi aplicado três vezes, sempre imediatamente antes de utilizar a resina. Para a extração, colocaram-se em frasco erlenmeyer 5cm³ de terra, 50ml de água destilada e um saquinho de resina saturada com bicarbonato, agitando-se por duas horas e lavando-se o saquinho de resina com água destilada. Para a extração do fósforo da resina, o saquinho foi colocado em 50ml de HCl 0,5N. Após trinta minutos de contacto e mais trinta de agitação, separou-se o saquinho da resina, guardando-se o extrato para a determinação de fósforo.

Essa determinação foi feita pelo método colorimétrico, descrito por MURPHY & RILEY (6). Preparou-se uma solução estoque ácida de molibdato, dissolvendo 20g de molibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em 200ml de água destilada, com ligeiro aquecimento que não ultrapassou 60 °C. Nesta solução, dissolveu-se 0,70g de tartarato de antimônio e potássio, e adicionaram-se 320ml de ácido sulfúrico concentrado p. a., com resfriamento sob água corrente. A solução foi resfriada, completada a um litro e homogeneizada. Esta solução, acondicionada em frasco escuro e sob refrigeração, serviu para preparar soluções diluídas.

Para as determinações de fósforo, foram preparadas, pouco antes de seu uso, soluções diluídas de molibdato contendo, em um litro, as seguintes quantidades da solução estoque ácida de molibdato e de ácido ascórbico, respectivamente, para os quatro métodos de fósforo: a) 60ml e 1,5g; b) 50ml e 1,5g; c) 80ml e 2g; d) 40ml e 1g. Para as determinações de fósforo, as quantidades de extrato e soluções diluídas de molibdato foram, respectivamente: a) 5ml e 10ml; b) 5ml e 20ml; c) 5ml e 10ml; d) 5ml e 20ml. As leituras foram feitas em espectrofotômetro a 885nm, após dez minutos de contacto, nos três primeiros casos, e trinta minutos no método da resina. As leituras podem também ser feitas a 660nm. As curvas padrões foram preparadas nas soluções extratoras, dentro das condições de determinação descritas e para concentrações finais máximas de até 0,8ppm de P.

Com os resultados de fósforo e os dados de produção, foram estabelecidas as correlações entre teores no solo e a resposta à adubação fosfatada, expressas em termos de produção relativa, que é dada por:

$$\text{Produção relativa} = \frac{\text{Produção sem fósforo} \times 100}{\text{Produção máxima com fósforo}}$$

Ajustou-se aos dados a equação $Y = a + b/X$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No quadro 1, são apresentados os resultados de análise de solo e produções calculadas dos ensaios de milho. No quadro 2, os mesmos resultados, referentes a algodão. Os solos escolhidos apresentam bastante variação em matéria orgânica, o que implica, em parte, também em variação na textura.

Nas figuras 1, 2, 3 e 4 são apresentadas as regressões entre as produções relativas e os teores de fósforo no solo.

O método do ácido sulfúrico 0,05N apresenta os pontos acumulados em uma pequena faixa abaixo de $10\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de P (Figura 1). Da mesma forma, a extração com bicarbonato de sódio (Figura 2) não melhorou muito a situação, embora os pontos se distribuíssem em uma faixa maior. A extração com fluoreto de amônio em ácido clorídrico (Figura 3) leva a uma distribuição razoável, mas ainda mantendo certa aglomeração dos pontos experimentais. Já o método da resina (Figura 4) proporcionou os melhores coeficientes de correlação e uma distribuição bem razoável dos dados.

Como já exposto, nos solos em que houve uso de fosfatos naturais, o extrator H_2SO_4 0,05N deve ser condenado, já tendo sido demonstrada sua ineficiência em vários trabalhos, dentre eles os de FEITOSA & RAIJ (5) e RAIJ & DIEST (10). A correlação com a resposta às culturas não favorece o método (Figura 1), ficando apenas como um aspecto altamente positivo a facilidade de uso.

Os extratores Olsen (Figura 2) e Bray I (Figura 3) necessitam filtragem para a sua execução. Além disso, fornecem extratos muito amarelos, o que às vezes interfere nos resultados. Como no caso do ácido sulfúrico, são extratores absolutamente empíricos, específicos para determinadas formas de fósforo e não dissolvendo outras, o que pode não coincidir com aquelas mais disponíveis do elemento no solo.

O método da resina apresentou a melhor correlação com a resposta das culturas a fósforo aplicado, confirmando a tendência já observada em uma revisão feita na literatura mundial sobre extratores de fósforo de solos (10).

Um dos inconvenientes da resina na extração de fósforo é o fato de ser um método trabalhoso. Contudo, deve-se considerar que, além da melhor correlação com respostas à adubação fosfatada, apresenta analogia com a extração da planta muito superior aos outros métodos. Considerando-se, também, o aspecto positivo de não incluir nenhum agente químico de ação específica sobre os fosfatos do solo, valem esforços para sua utilização.

QUADRO 1 — Análise de solo e resultados de produção dos ensaios de milho

n.º	Matéria orgânica	pH	Fósforo determinado por					Produção de milho	
			H ₂ SO ₄ 0,05N	NaHCO ₃ a pH 8,5	NH ₄ F 0,03N	Resina	Sem fósforo	Máxima calculada com fósforo	
g/100cm ³			µg/cm ³					kg/ha	
54	1,2	5,5	14,1	10,9	31,4	6,7	5236	6000	
55	1,2	5,7	5,4	10,9	28,2	5,8	3352	4661	
59	4,8	5,7	2,2	2,5	9,2	3,3	4435	5905	
63	1,6	5,1	1,8	2,2	8,2	1,8	6308	7332	
66	3,9	6,0	22,5	19,7	79,0	12,6	7884	8036	
68	8,0	5,3	1,1	3,5	5,7	1,9	1038	2464	
69	6,6	5,0	2,4	5,0	9,6	3,0	2323	2769	
70	2,4	5,6	2,4	1,9	5,8	3,1	6171	6438	
71	2,7	5,0	4,5	4,9	14,7	3,0	5121	5233	
73	3,7	6,0	21,2	18,0	82,0	13,7	8153	8954	
74	1,9	5,3	5,6	5,7	18,6	3,9	3412	4526	
77	1,9	5,3	12,6	10,2	32,7	7,0	5377	6260	
88	4,5	5,1	2,7	4,4	7,1	1,7	3865	7242	
89	2,9	5,0	1,4	2,7	5,3	0,8	191	4415	
91	4,7	5,7	8,7	8,2	47,4	8,0	6892	7306	
92	4,5	5,8	3,4	7,6	17,5	4,5	4964	5259	

QUADRO 2 — Análise de solo e resultados de produção dos ensaios de algodão

Amostra	Matéria orgânica	pH	Fósforo determinado por				Produção de algodão	
			H ₂ SO ₄	NaHCO ₃	NH ₄ F 0,03N	Resina	Sem fósforo	Máxima calculada com fósforo
			0,05N a pH 8,5	a pH 8,5	+ HCl 0,025N			
n.º	g/100cm ³		µg/cm ³				kg/ha	
39720	1,9	5,9	4,1	3,9	14,0	2,9	1988	2003
39721	4,2	6,2	3,8	3,2	6,6	4,4	3322	4070
39722	1,5	5,6	5,7	2,3	8,8	1,4	2967	3827
39725	4,4	6,0	5,5	5,6	15,1	5,0	1933	2199
39730	1,4	6,4	8,9	5,6	13,5	5,0	1484	1829
39733	4,6	6,1	7,0	11,6	29,0	6,6	3208	3667
39734	4,6	6,3	5,0	6,3	15,9	4,4	1781	1941
39737	2,0	6,4	32,0	16,2	61,5	8,8	2847	3210
39740	2,5	5,1	2,8	6,3	11,2	2,3	1673	1932
39745	2,4	6,6	4,3	9,9	17,2	5,8	3565	3613
39746	2,9	6,3	7,2	7,2	21,6	7,4	3042	3139
39747	1,9	6,5	34,3	12,5	66,8	10,4	3073	3135
39749	4,2	5,8	8,3	12,5	26,1	9,6	3605	3687
39751	1,1	6,2	3,9	3,2	7,3	1,9	1420	1983
39752	2,3	6,1	8,0	9,0	26,3	7,2	4692	4842
39755	2,3	5,8	2,8	8,1	8,7	1,9	1670	2069

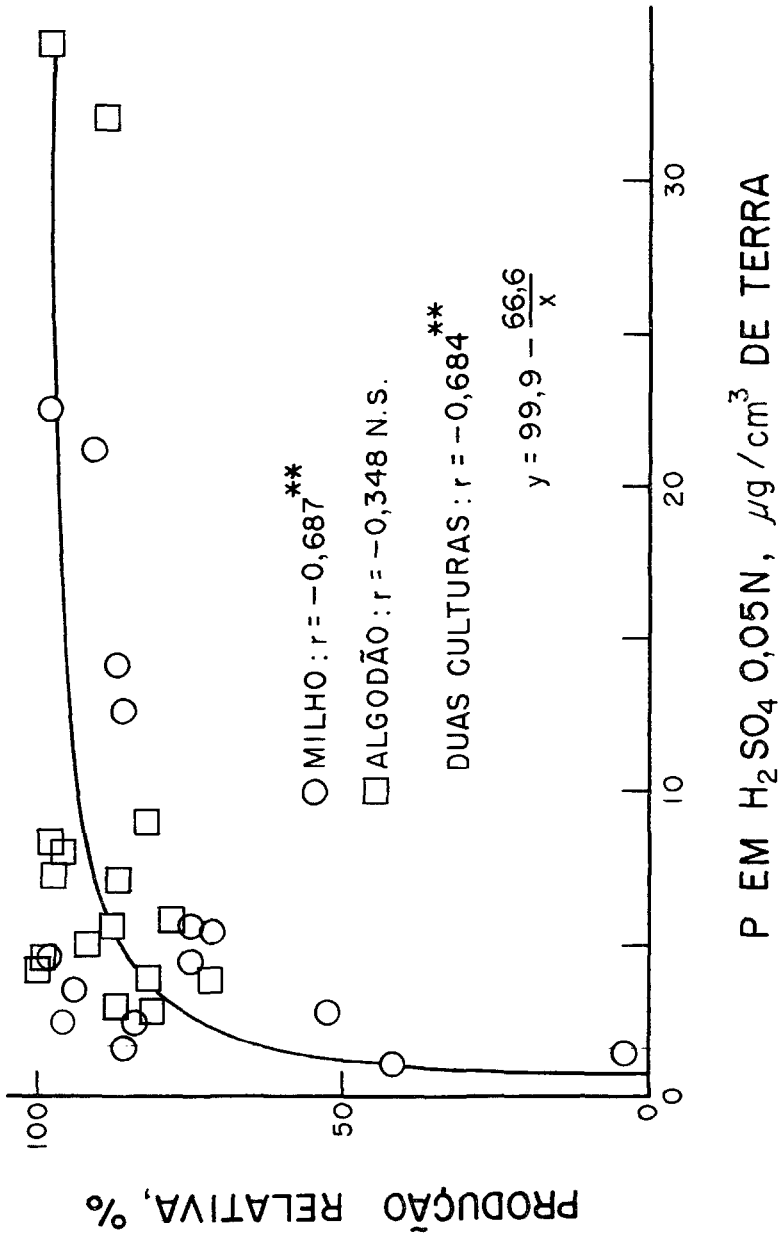
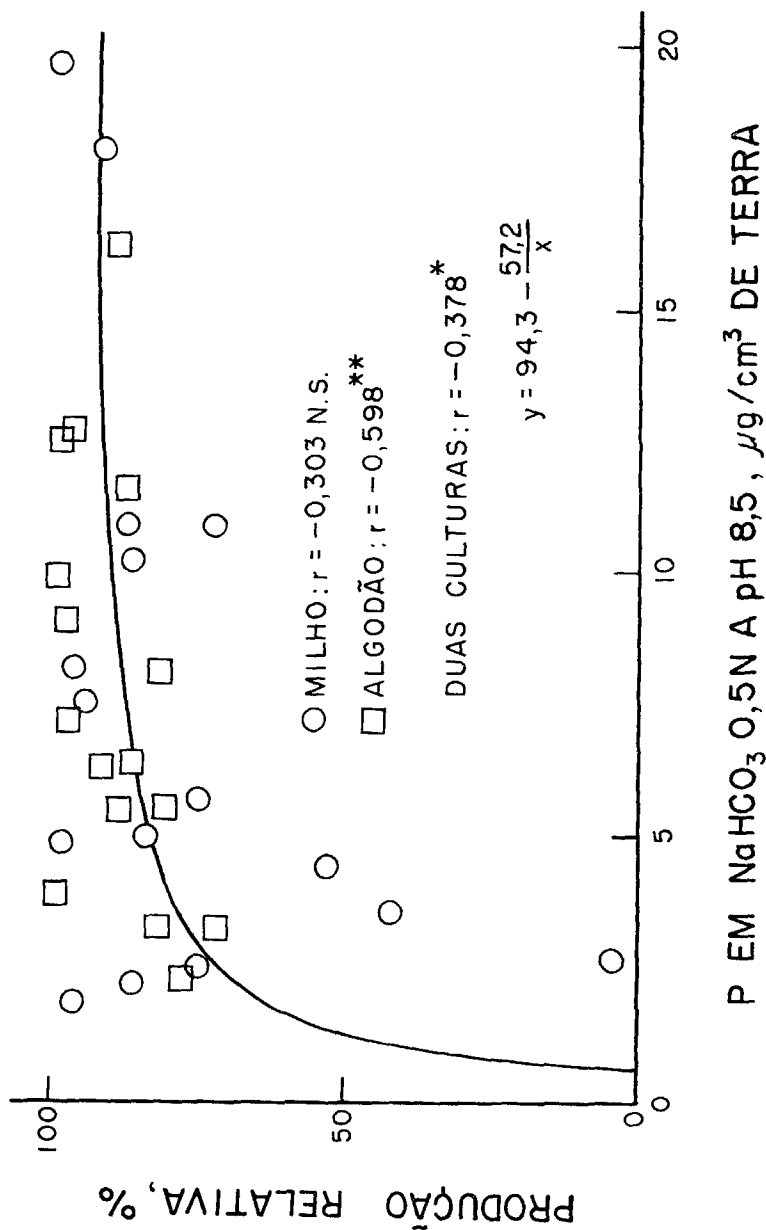


FIGURA 1 --- Correlação entre as respostas de algodão e milho à adubação fosfatada, expressas em termos de produção relativa, e os teores de fósforo no solo extraído por H_2SO_4 0,05N.



P EM NaHCO₃ 0,5N A pH 8,5, µg/cm³ DE TERRA

FIGURA 2 - - Correlação entre as respostas de algodão e milho à adubação fosfatada, expressas em termos de produção relativa, e os teores de fósforo no solo extraído por solução de NaHCO₃ 0,5N a pH 8,5.

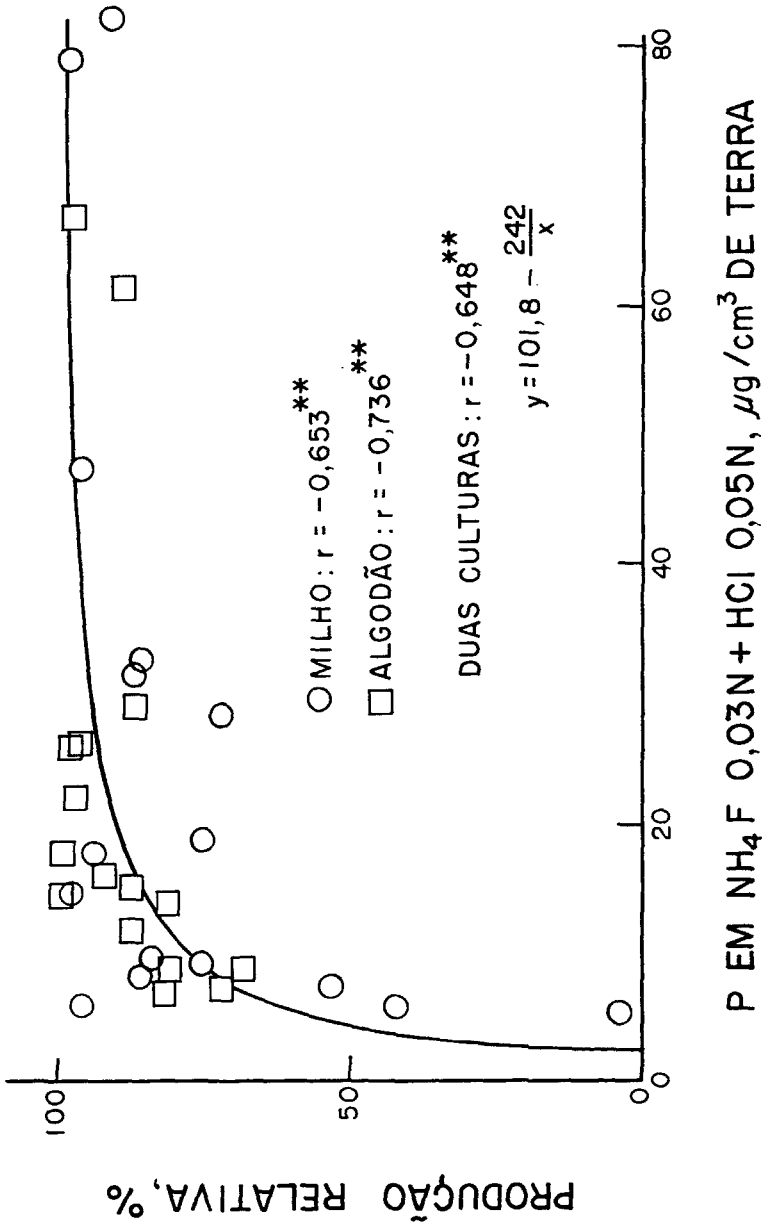
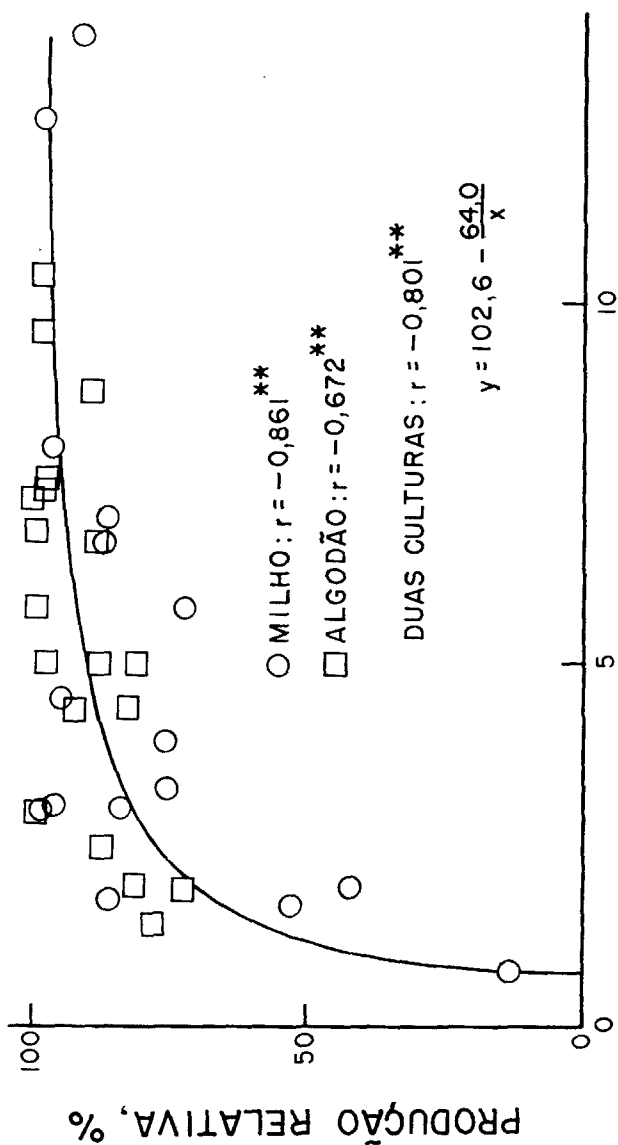


FIGURA 3 — Correlação entre as respostas de algodão e milho à adubação fosfatada, expressas em termos de produção relativa, e os teores de fósforo no solo extraído por solução de NH_4F 0,03N + HCl 0,025N.



P EXTRAÍDO PELA RESINA, TROCADORA DE ANIÕES, $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ DE TERRA

FIGURA 4 — Correlação entre as respostas de algodão e milho à adubação fosfatada, expressas em termos de produção relativa, e os teores de fósforo no solo extraído por resina trocadora de aniões.

Neste trabalho, optou-se por um tempo de extração com a resina de duas horas apenas, em contraposição com o mais comumente usado, de 18 horas (COOKE & HISLOP, 4, e SIBBESSEN, 13). Um tempo de duas horas de agitação é conveniente, para um laboratório de rotina. Tempos de agitação maiores levam a extrações mais elevadas do fósforo, o que tem vantagens do ponto de vista analítico. Existem, além deste, outros aspectos relacionados ao método da resina que necessitam melhores estudos.

SUMMARY

COMPARISON OF FOUR EXTRACTORS OF SOIL PHOSPHORUS

A comparative study of four methods used for the extraction of soil phosphorus is presented. The methods were: a) IAC method, based on the extraction of 5cm³ of soil with 50ml of 0.05N H₂SO₄; b) a modified Bray I method, based on the extraction of 2.5cm³ of soil with 50ml of a solution 0.03N in NH₄F and 0.025N in HCl; c) Olsen's method, based on the extraction of 2.5cm³ of soil with 50ml of 0.5N NaHCO₃ solution at pH 8.5; d) an anion exchange resin method based on the extraction of 5cm³ of soil with 2.5cm³ of an anion exchange resin contained in a polyester netting bag, by shaking in 50ml water. For each method, the correlation coefficients between soil phosphorus and the response to phosphorus fertilization of 16 field experiments of cotton and 16 field experiments of corn were, respectively, 0.683, 0.650, 0.391 and 0.802, indicating the superiority of the anion-exchange resin method for the assessment of soil phosphorus availability.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRAY, R. H. & KURTZ, L. T. Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. *Soil Science*, 59:39-45, 1945.
2. CATANI, R. A.; GALLO, J. R.; GARGANTINI, H. Amostragem de solo, métodos de análises, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agrônomo, 1955. 29p. (Boletim, 69)
3. ——— & GARGANTINI, H. Extração de fósforo do solo pelo método Neubauer e por métodos químicos. *Bragantia*, Campinas, 13:55-62, 1954.
4. COOKE, I. & HISLOP, J. Use of anion exchange-resin for the assessment of available soil phosphate. *Soil Science*, 96:308-311, 1963.
5. FEITOSA, C. T. & RAIJ, B. van. Influência da natureza de fosfatos aplicados a dois solos no fósforo solúvel em extratores químicos e disponível para trigo e milho. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 15., Campinas, 1976. Anais. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1976. p.215-220.
6. MURPHY, J. & RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27:31-36, 1962.
7. NELSON, W. L.; MEHLICH, A.; WINTERS, E. The development and use of soil tests for phosphorus availability. In: PIERRE, W. H., & NORMAN, A. G., eds. Soil and fertilizer phosphorus in crop nutrition. New York, Academic Press, 1953. p.153-188. (Agronomy, v.4)

8. OLSEN, S. R. Inorganic phosphorus in alkaline and calcareous soils. In: PIERRE, W. H. & NORMAN, A. G. eds. Soil and fertilizer phosphorus in crop nutrition. New York, Academic Press, 1953. p.89-122. (Agronomy, v.4)
9. RAIJ, B. van. Seleção de métodos de laboratório para avaliar a disponibilidade de fósforo em solos. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, 2:1-9, 1978.
10. ——— & DIEST, A. van. Phosphate supplying power of rock phosphates in an oxisol. Plant and Soil, 55:97-104, 1980.
11. ———; FEITOSA, C. T.; CANTARELLA, H.; CAMARGO, A. P.; DECHEN A. R.; ALVES, S.; SORDI, G.; VEIGA, A. A.; CAMPANA, M. P.; PETINELLI, A. O emprego da análise de solo para discriminar respostas à adubação para a cultura do milho. Bragantia, Campinas, 41:57-75, 1982.
12. ——— & ZULLO, M. A. T. Métodos de análise de solos para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agrônomo, 1977. 16p. (Circular, 63)
13. SIBBESSEN, E. A simple ion-exchange resin procedure for extracting plant available elements from soil. Plant and Soil, 46:665-669, 1977.