

# BRAGANTIA

*Boletim Técnico da Divisão de Experimentação e Pesquisas*  
INSTITUTO AGRÔNOMICO

Vol. 13

Campinas, abril de 1954

N.º 4

## EXTRAÇÃO DO FÓSFORO DO SOLO PELO MÉTODO DE NEUBAUER E POR MÉTODOS QUÍMICOS (\*)

R. A. CATANI e H. GARGANTINI, *engenheiros-agrônomo*s, *Secção de Agrogeologia, Instituto Agrônomo de Campinas.*

### RESUMO

Nêste trabalho são apresentados dados sôbre a extração do fósforo de alguns solos do Estado de São Paulo, obtidos pelo método biológico de Neubauer e por diversos métodos químicos. Foram empregados três tipos de solo: massapé-salmourão, terra roxa misturada e arenito Bauru. As amostras de solo foram submetidas à extração do fósforo por arroz (*Oryza sativa* L.), usando a técnica de Neubauer, com pequenas modificações. Ao mesmo tempo o fósforo foi extraído das referidas amostras com os seguintes extratores: água destilada; solução de ácido acético 0,25 normal; solução de ácido sulfúrico 0,05 normal; solução 0,025 normal de fluoreto de amônio e 0,05 normal de ácido sulfúrico; solução 0,25 normal de ácido oxálico e 0,75 normal de oxalato de potássio.

### 1 - INTRODUÇÃO

As formas de ocorrência do fósforo no solo são complexas e pouco conhecidas. Enquanto os cations potássio, cálcio e magnésio se apresentam em formas que podem ser determinadas e conhecidas com certa segurança, o mesmo não acontece com o fósforo. Sabe-se que êsse elemento pode existir no solo integrando minerais primários (apatita), como componente da matéria orgânica, como fosfatos de cálcio, magnésio, ferro e alumínio, como anion adsorvido aos geis de óxidos de ferro e alumínio, e mesmo em outras formas.

Em virtude da complexidade das formas de ocorrência e da variação das citadas formas, de acôrdo com a origem do solo, condições de clima, etc., torna-se difícil estabelecer uma técnica de extração que apresente um valor agrônomo extensivo a grandes regiões geográficas.

Nos Estados Unidos da América do Norte, por exemplo, onde existem os mais variados solos, os métodos de extração do fósforo variam também consideravelmente (7). São usados como extratores, naquele país, água pura, água saturada de gás carbônico, soluções diluídas de ácido clorídrico com e sem fluoreto de amônio, solução de ácido sulfúrico, solução de ácido acético

(\*) Trabalho apresentado à IV Reunião Brasileira de Ciência do Solo, realizada em Belo Horizonte, Minas Gerais, em Julho de 1953.

Recebido para publicação em 10 de dezembro de 1953.

com acetato de sódio, etc. Os dados obtidos com muitos dos métodos citados de extração de fosfatos têm sido correlacionados com experimentação de campo ou experimentação de vasos.

O ensaio biológico de Neubauer tem sido também muito empregado tanto nos Estados Unidos da América do Norte como em outros países (6, 9, 10, 12) e baseadas nos dados obtidos por êsse método biológico e pelos métodos químicos de extração de fósforo do solo, têm sido estabelecidas algumas correlações.

Nos solos do Estado de São Paulo, as formas de ocorrência do fósforo e sua extração têm sido estudadas (1) e continuam a sê-lo, porque êste problema, além do interêsse que apresenta sob o ponto de vista da ciência do solo, tem também grande importância econômica.

Assim, estão sendo estudadas as formas de ocorrência e os métodos químicos de extração de fosfatos nos diferentes tipos de solo do Estado de São Paulo (1). Simultâneamente, são conduzidas experiências em vasos e experiências em campo (2) a fim de se estudar as correlações entre os métodos químicos e os métodos biológicos e agrônômicos, na extração do fósforo do solo.

O presente trabalho tem por objetivo apresentar dados preliminares sôbre a extração do fósforo de alguns solos do Estado de São Paulo, obtidos pelo método biológico de Neubauer e através de diversos métodos químicos.

## 2 - MATERIAL E MÉTODOS

Foram empregadas amostras de solos massapé-salmourão, terra roxa misturada e arenito Baurú, provenientes de uma experiência relatada em outro trabalho (5) e executada com o fim de se estudar o movimento de diversos ions, inclusive o fosfato, no solo.

Tal experiência, dentre outros tratamentos, continha um em que se empregou superfosfato nos três tipos de solos citados. Êstes conservaram sua estrutura natural, pois que foram confeccionados lisímetros (3) na forma de blocos cilíndricos, medindo 45 cm de altura por 20 cm de diâmetro. Cada bloco recebeu 1.805 g de  $P_2O_5$  na forma de superfosfato e uma quantidade de água destilada (30 a 36 litros) suficiente para saturar o solo e se processar uma percolação. O volume total de água foi distribuído num período de 6 meses, de maneira a ser fornecida certa fração mensal.

Decorrido o prazo da experiência, foram retirados os primeiros 15 cm de um dos blocos de cada tipo de solo citado; as terras assim obtidas constituíram o material para o estudo que vai ser relatado neste trabalho. Como testemunhas empregamos amostras de solos retiradas durante a confecção dos lisímetros no campo, e correspondentes à altura de 0-15 centímetros (5). Dêsse modo, cada solo forneceu dois tipos de amostras: uma representando o solo natural (T), e outra representando o solo que recebeu a adubação fosfatada (A), (quadro 2).

(1) Projeto n.º 29 da Seção de Agrogeologia do Instituto Agrônomo de Campinas.

(2) As experiências de campo são conduzidas pelas diversas seções de culturas do Instituto Agrônomo de Campinas.

As características físico-químicas mais importantes das amostras de solo empregadas neste trabalho foram determinadas e constam do quadro 1.

QUADRO 1. — Características físico-químicas mais importantes das amostras de solo empregadas no estudo da extração do fosfato

Tipo de solo	pH	g %		e. mg. por 100 g de solo		
		C	N	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>
Massapé-salmourão -----	5,40	1,68	0,123	0,11	0,76	0,17
T. roxa misturada -----	5,20	1,50	0,115	0,10	2,16	0,42
Arenito Bauru -----	7,00	0,68	0,056	0,24	2,58	0,35

O preparo dos cristalizadores foi feito conforme o método descrito por Neubauer e Schneider (8), com pequenas modificações. Assim, 100 g de terra foram misturadas no cristalizador com 200 g de areia (quartzo) lavada. Depois da mistura estar pronta foram adicionadas 50 g de areia e semearam-se 100 sementes de arroz, da variedade Dourado agulha (*Oryza sativa* L.), de elevado poder germinativo e previamente tratadas com Uspulum a 1%. Finalmente, foram acrescentados mais 50 g de areia e 80 g de água destilada e os cristalizadores foram tarados. Conservou-se constante a tara dos cristalizadores durante 17 dias após a germinação. Findo esse período, de cada cristalizador se colheram as raízes e a parte aérea das plantas; o material foi lavado e incinerado, e nele dosado o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O ensaio foi feito com três repetições de cada amostra de terra.

Empregou-se arroz (*Oryza sativa* L.), em lugar de centeio (*Secale cereale* L.), conforme o método original de Neubauer e Schneider (8, 13), porque a primeira espécie tem provado (2) ser mais adequada para as condições que aqui existem. O arroz é menos sujeito a moléstias e apresenta porte mais ereto.

Conforme já foi mencionado, além do método biológico de Neubauer, foram empregados alguns métodos químicos de extração de fósforo do solo. Procurou-se empregar métodos que, apesar de convencionais, fornecessem uma idéia das formas de ocorrência de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas amostras em estudo. Os extratores empregados para a extração do fósforo foram: água destilada, ácido acético 0,25 normal, ácido sulfúrico 0,05 normal, solução 0,025 normal de fluoreto de amônio e 0,05 normal de ácido sulfúrico, solução 0,25 normal de ácido oxálico e 0,75 normal de oxalato de potássio. A extração com as quatro primeiras soluções foi feita na proporção de 4 g de terra para 100 ml das mesmas, agitando-se em agitador de Wagner, durante 15 minutos a 30 r.p.m. Com a solução de ácido oxálico e oxalato de potássio, a extração foi feita por percolação usando 10 g de terra e 2 vezes 100 ml de solução. A marcha e os métodos analíticos serão descritos em outro trabalho (1).

(1) Projeto n.º 29 da Seção de Agrogeologia, Instituto Agronômico de Campinas.

QUADRO 2. — Extração do fósforo ( $P_2O_5$ ), determinada pelo arroz, segundo o método de Neubauer e por diversas soluções em amostras de solos do Estado de São Paulo

Tipo de solo	Número da amostra na Seção de Agrogeologia	Tratamento	$P_2O_5$ extraído por 100 plantas em 100 g de solo (média de 3 repetições)	Diferenças de extração em relação às provas em branco	$P_2O_5$ em 100 gramas de solo				
					Água destilada	Ácido acético 0,25 N	Ácido sulfúrico 0,05 N	Ác. sulfúrico 0,05 N e fluoreto de amônio 0,025 N	Ác. oxálico 0,25 N e oxalato de potássio 0,75 N
Massapé — Salmourão	Avulsa-2585	T	23,0	-1,5	Tr.	Tr.	0,6	1,4	23,5
	Avulsa-2531	A	31,2	6,7	0,65	2,35	18,25	30,5	73,5
Terra Roxa Misturada	Avulsa-2646	T	21,6	-2,9	Tr.	Tr.	0,35	0,9	19,4
	Avulsa-2501	A	30,4	5,9	0,5	1,1	16,0	28,6	86,7
Arenito Baurú	Avulsa-2700	T	24,5	0,0	0,3	0,6	3,15	5,0	32,2
	Avulsa-2817	A	35,4	10,9	3,2	7,5	16,2	20,7	51,8
Prova em branco			24,5						

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Examinando o quadro 2, os dados que imediatamente chamam a atenção são os dois valores negativos da quinta coluna, os quais indicam que, nas amostras testemunhas, ou terras que não receberam adubação, houve transferência de fosfato ( $P_2O_5$ ) da planta para o solo. Este fato já havia sido constatado em 1945-46, quando foi realizada na Secção de Agrogeologia uma série de ensaios de Neubauer com todos os tipos de solos do Estado de São Paulo. Foram usados, naquela ocasião, centeio e arroz para o estudo do potássio e do fósforo em 35 amostras de solos. Os dados obtidos para o potássio foram publicados (2), mas os referentes ao fósforo não o foram em virtude da natureza negativa de mais de 70% dos dados obtidos. Supunha-se, naquela época, que estava sendo cometido um erro analítico sistemático, mas os dados atuais vêm comprovar que o fósforo pode migrar da planta para o solo, nos ensaios pelo método de Neubauer.

Outros autores (11), empregando o método de Neubauer no estudo do fósforo do solo, por meio da variedade Barleta de trigo, obtiveram, também, resultados negativos.

Este fenômeno, a princípio contraditório, pode ser explicado tendo-se em vista os seguintes fatos : a) tanto as sementes de centeio como as de arroz empregadas são relativamente ricas em  $P_2O_5$  (100 sementes da variedade Gayerovo de centeio contêm de 16 a 18 mg de  $P_2O_5$ , e igual número de sementes de arroz, da variedade Dourado agulha, contêm 20 a 25 mg de  $P_2O_5$ ) ; b) o teor relativamente elevado de óxidos hidratados de ferro e alumínio nos solos do Estado de São Paulo e a capacidade de adsorção daqueles compostos em relação aos fosfatos ; c) a existência de fenômenos similares com os cations (4), que podem passar das plantas para as partículas coloidais do solo.

A transferência de fosfato das plantas para o solo, apesar de se verificar no ensaio de Neubauer, não deve ocorrer nas condições em que são feitas as culturas no campo. Entretanto, o fenômeno vem evidenciar a dificuldade que as plantas têm em absorver os fosfatos, que naturalmente existem em certos solos do Estado de São Paulo.

Os outros dados da coluna 5 do quadro 2 esclarecem que o arroz absorveu fósforo dos solos que receberam superfosfato. Na terra massapé-salmourão absorveu 6,7 mg, na terra roxa misturada 5,9 mg e no arenito Baurú 10,9 mg de  $P_2O_5$ .

Os dados da 6.<sup>a</sup> e 7.<sup>a</sup> colunas mostram que a água destilada e a solução de ácido acético extraíram menos fosfato do que o arroz, nas terras que receberam superfosfato. Nas terras que não receberam superfosfato, a solução de ácido acético extraiu fosfato em pequena quantidade ou traços. A água destilada remove os ions  $H_2PO_4^-$  do solo e a solução de ácido acético, além dos ions  $H_2PO_4^-$ , pode solubilizar o fosfato di-cálcico  $CaHPO_4$  e uma fração do tricálcico,  $Ca_3(PO_4)_2$ .

Os dados da 8.<sup>a</sup> coluna evidenciam que a solução de ácido sulfúrico 0,05 normal extraiu mais fósforo que o arroz, tanto nas terras que receberam superfosfato como nas que não foram tratadas por êsse fertilizante. Esta

solução dissolve os ions  $H_2PO_4^-$  e todo o fosfato nas formas di- e tricálcica. Além disso, solubiliza outras formas de fósforo inorgânico.

Os valores da 9.<sup>a</sup> coluna esclarecem que a solução 0,025 normal de fluoreto de amônio e 0,05 normal de ácido sulfúrico extraiu mais fósforo que a solução anterior. A solução que encerra fluoreto de amônio além das formas de fosfato extraídas pela solução exclusivamente de ácido sulfúrico 0,05 normal, solubiliza ainda uma parte daquele anion, que está fracamente adsorvido aos óxidos de ferro e alumínio.

Os dados da 10.<sup>a</sup> coluna foram obtidos com a solução 0,25 normal de ácido oxálico e 0,75 normal de oxalato de potássio, segundo a técnica de duas extrações na mesma amostra (1). Pode-se afirmar que com esta extração e técnica, além das formas solubilizadas pelas soluções anteriores, solubiliza-se uma grande parte do fósforo que está intimamente ligada ao ferro e alumínio e uma grande parte do fósforo orgânico. Daí a razão dos resultados elevados, obtidos através desse método.

Pode-se, então, esquematizar a capacidade de extração de fosfato do solo pelo arroz, segundo a técnica de Neubauer, comparada à capacidade de extração das diversas soluções empregadas e descritas neste trabalho, da seguinte maneira :

Água destilada < solução 0,25 normal de ácido acético < arroz, conforme o método de Neubauer < solução 0,05 normal de ácido sulfúrico < solução 0,025 normal de fluoreto de amônio e 0,05 normal de ácido sulfúrico < solução 0,25 normal de ácido oxálico e 0,75 normal de oxalato de potássio.

#### 4 - CONCLUSÕES

Os dados obtidos permitem concluir que :

1) As amostras de terra que não foram tratadas por superfosfato não cederam fósforo às plantas. Pelo contrário, uma pequena quantidade de fósforo passou da planta para o solo. Este fato já havia sido constatado em 1945/46, em um elevado número de ensaios do mesmo tipo (Neubauer), tanto com centeio como com arroz. Apesar deste fenômeno não ocorrer com as culturas nas condições de campo, deve-se admitir que as plantas têm dificuldade em absorver fósforo que, naturalmente, existe em certos solos do Estado de São Paulo.

2) Nas amostras que receberam superfosfato, a extração do fósforo, promovida pelo arroz (Neubauer) e pelas soluções, se processou na seguinte ordem : água destilada < solução 0,25 normal de ácido acético < arroz < solução 0,05 normal de ácido sulfúrico < solução 0,025 normal de fluoreto de amônio e 0,05 normal de ácido sulfúrico < solução 0,25 normal de ácido oxálico e 0,75 normal de oxalato de potássio.

3) O método biológico de Neubauer, executado com centeio ou com arroz, deve fornecer uma extração de fósforo sempre inferior à determinada pelas culturas no campo e nas condições do Estado de São Paulo, porque :

- a) tanto o arroz como o centeio apresentam uma quantidade de  $P_2O_5$  relativamente elevada em 100 sementes e essa quantidade satisfaz à exigência dessas plantas nos primeiros estágios de desenvolvimento ;
- b) a quantidade de fósforo exigida no início do crescimento das plantas é pequena ;
- c) o período de duração do ensaio de Neubauer é relativamente curto (17 a 18 dias).
- 4) O método Neubauer pode fornecer indicações úteis no estudo de certos aspetos do problema do fósforo do solo e mesmo no de outros elementos. Entretanto, para o conhecimento da relação existente entre o teor de fósforo do solo e o efeito quantitativo dos fertilizantes fosfatados nas diversas culturas, êsse método não é recomendável pelas razões apontadas nos itens anteriores.

## EXTRACTION OF PHOSPHORUS FROM THE SOIL BY THE NEUBAUER AND CHEMICAL METHODS

### SUMMARY

The present work is an attempt to correlate the results obtained in the extraction of soil phosphorus by various chemical methods with those obtained by the biological seedling method of Neubauer. The soil samples investigated represent three of the main soil types of the State of São Paulo, Brazil. Physico-chemical properties of these soils are given in the Portuguese text.

Two samples of each soil type were prepared. To one of the samples superphosphate was added at the rate of 115 kg of  $P_2O_5$  per hectare before being tested. Aliquots of the two samples were then extracted with the following extractors: distilled water; 0.25 normal acetic acid; 0.05 normal sulfuric acid; 0.025 normal ammonium fluoride and 0.05 normal sulfuric acid; 0.25 normal oxalic acid and 0.75 normal potassium oxalate.

Rice plants (*Oryza sativa* L.) were used for the Neubauer test instead of rye (*Secale cereale* L.) because they had been found to be more satisfactory in previous tests.

The results, representing the average of three replications, are summarized in table 1. Figures in column 4 represent the differences between the phosphorus absorbed from 100 g of soil and from the blank (sand). The phosphorus content of 100 rice plants that grew in sand (blank) for 17 days was 24.5 mg of  $P_2O_5$ .

The rice plants did not take any phosphorus from the samples of the three soil types to which no superphosphate had been added. On the contrary, in two of the three soils, the plants lost some of their phosphorus, that is, phosphorus migrated from the plant to the soil colloids and became unavailable. This fact was observed for the first time in an experiment carried out in 1945/1946 in which, using the Neubauer technique with rye and rice to study 35 soil samples from the State of São Paulo, more than 70 per cent of the data obtained was negative<sup>(1)</sup>. Figures in the other columns represent miligrams of  $P_2O_5$  extracted from 100 g of soil with the solutions already mentioned.

The data obtained for the samples to which no superphosphate had been added indicate that the Neubauer method gave lower results than any of the chemical methods. The results for the samples mixed with superphosphate show that extraction of phosphorus from the soil was effected in the following order: distilled water < 0.25 normal acetic acid < rice < 0.05 normal sulfuric acid < 0.025 normal ammonium fluoride and 0.05 normal sulfuric acid < 0.25 normal oxalic acid and 0.75 normal potassium oxalate.

(1) Unpublished data.

The Neubauer method gives results that may be regarded as low because the amount of  $P_2O_5$  contained in 100 seeds of rice or rye is high (between 18 to 25 mg of  $P_2O_5$ ). Being this amount enough for 100 seedlings during their first 17 to 18 days, they do not need to draw  $P_2O_5$  from the soil. It seems, therefore, that neither rice nor rye are adequate plants to be used in the study of phosphorus intake from the soil when the Neubauer technique is employed.

#### LITERATURA CITADA

1. CATANI, R. A. Contribuição ao estudo dos fosfatos, sua dosagem, extração e distribuição nos solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura, 1947. 65 p. (Tese)
2. ——— & PAIVA, J. E. (neto). O método Neubauer aplicado ao estudo do potássio nos solos do Estado de São Paulo. *Bragantia* 10:27-32. 1950.
3. GROHMANN, F., MEDINA, H. P., KÜPPER, A., [e outros]. Novo tipo de lisímetro monolítico. *Bragantia* 11:333-334. 1951.
4. JENNY, H. Contact phenomena between adsorbents and their significance in plant nutrition. In Truog, Emil, ed. Mineral nutrition of plants. Wisconsin, University press, 1951. p. [107]-132.
5. KÜPPER, A., GROHMANN, F. & GARGANTINI, H. Movimento de ions  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$  e  $PO_4^{---}$  em solos massapé, roxa misturada e arenito Baurú. Campinas, Instituto Agrônômico, 1953. 9 p. (Boletim N.º 34)
6. MOTZKOK, I. Fundamental studies of the Neubauer plant seedling method for the determination of the root-soluble phosphorus in soils. *Sci. Agric.* 19:221-232. 1938-39.
7. NELSON, W. L., FITTS, J. W., KARDOS, L. T., [e outros]. Report of the Soil test work group of the Natural science and fertilizers research committee: soil testing in the United States. Washington, 1951. 117 p.
8. NEUBAUER, H. & SCHNEIDER, W. Die Nährstoffaufnahme der Keimpflanzen und ihre Anwendung auf die Bestimmung des Nährstoffgehalts der Boden. *Z. Pflernährung Düng. (A)* 2:239-362. 1923.
9. RIVAZ, C. P. Applications of the Neubauer rye seedling method of soil analysis to fertility studies in Ontario. *Sci. Agric.* 19:210-220. 1938-39.
10. RUHNKE, G. N., RIVAZ, C. P. & EWEN W. T. A comparative study of rapid chemical tests and Neubauer analysis on some typical southern Ontario soils. *Sci. Agric.* 19:199-209. 1938-39.
11. SARAIVA, M., CRUZ, A. L. & DEL NEGRO, C. Contribuição para o estudo dos métodos de Mitscherlich, Wiessmann e Neubauer. Rio de Janeiro, Instituto de Química Agrícola, 1937. 62 p. (Memória N.º 5)
12. THORNTON, S. F. The available phosphorus and potassium contents of surface soil and subsoil as shown by the Neubauer method and by chemical tests. *J. Amer. Soc. Agron.* 27:46-51. 1935.
13. VANDECAVEYE, S. C. Biological methods of determining nutrients in soil. In Kitchen, H. B., ed. Diagnostic techniques for soils and crops. Washington, American potash institute, 1948. p. 199-230.