

EXTRAÇÃO DO FÓSFORO NATIVO E DO ADICIONADO AO SOLO COM VÁRIAS SOLUÇÕES *

R. A. CATANI **

P. N. NAKAMURA ***

A extração do fósforo nativo e do adicionado a amostras de solos (horizonte Ap) Latosol Roxo (LR), Latosol Vermelho Amarelo, fase arenosa (LVa), Podzolizado Vermelho Amarelo-orto (PV) e Podzolizado Lins-Marília, variação Marília (Pm1), com diversas soluções (H_2SO_4 0,05N; HCl 0,05N + H_2SO_4 0,025N; H_2SO_4 0,05N + NH_4F 0,025N; e CH_3COOH 0,10N), decresceu pronunciadamente (50% ou mais), em muitos casos, quando a relação peso da amostra (em gramas) para volume (em ml) da solução extratora variou de 5:100 para 20:100.

A solução de H_2SO_4 0,05N + NH_4F 0,025N extraiu mais fósforo nativo e adicionado ao solo do que as demais soluções nos solos LR, LVa e PV, isto é, solos com um certo teor de sesquióxidos, de pH baixo, indicando a ação solubilizante do ânion fluoreto, quer pela ação complexante frente ao ferro e alumínio, libertando o fosfato, quer pela troca aniônica ou, ainda, evitando a refixação ou readsorção do fósforo extraído.

A solução de ácido acético 0,10N extraiu fósforo nativo e adicionado em quantidade relativamente elevada apenas do solo Pm1, isto é, com $pH = 7,1$, baixo teor em sesquióxidos e teor razoável em Ca + Mg, onde o fósforo provavelmente tende a integrar sistemas cálcicos. Nos demais solos, com pH baixo e teor de sesquióxidos mais elevado, a solução de CH_3COOH 0,10N praticamente não extraiu o fósforo nativo e o adicionado.

Os dados obtidos apresentam importância no estabelecimento de técnicas utilizadas em análises de solos para fins de fertilidade.

INTRODUÇÃO

Há muito que se sabe que a quantidade de fósforo, na forma de íon fosfato, extraída do solo varia de acordo com a natureza do solo e da solução extratora, com a relação entre o peso do solo e

* Entregue para publicação em 29-12-1971.

** Departamento de Química da E.S.A. "Luiz de Queiroz", USP.

*** Bolsista da Fundação de Amparo a Pesquisa do E. S. Paulo.

o volume da solução extratora, com o tempo de contato da solução com o solo, com a técnica ou condições da extração, como agitação, percolação, etc., com a temperatura da solução e com outros fatores (BINGHAM, 1962; CATANI, NASCIMENTO & GALLO, 1957; CATANI & PELLEGRINO, 1957; OLSEN & DEAN, 1965; LARSEN, 1967; THOMAS, 1967; MURRMANN & PEECH, 1969). É evidente que, fazendo-se variar apenas a natureza da solução extratora, isto é, fixando-se todas as outras condições, a quantidade de fósforo solubilizada será uma função da capacidade da solução ou do soluto empregado. Por outro lado, adotando-se uma determinada solução extratora e fazendo-se variar apenas a proporção de peso da amostra para volume da solução extratora, obtêm-se dados que permitam estabelecer curvas elucidativas do processo extrativo.

Levando-se em conta que durante a agitação do solo com a solução extratora, ocorrem dois fenômenos simultâneos e opostos — solubilização do fosfato e refixação ou readsorção pelo solo — as condições mais adequadas da extração do mencionado ânion só podem ser estabelecidas através de um estudo, que contemple as diversas condições citadas.

Como os solos do Estado de S. Paulo apresentam elevada capacidade de adsorção ou fixação de fósforo (CATANI & GLÓRIA, 1964; NAKAMURA, 1970), tudo leva a crer que o fenômeno de refixação ou readsorção de fosfato durante o processo de extração seja apreciável.

O presente trabalho tem por objetivo o estudo da solubilização do fósforo nativo e do adicionado, através de diversas soluções e em várias proporções de peso de solo para volume de solução extratora.

As soluções extradoras utilizadas foram: H_2SO_4 0,05 N (CATANI, GALLO & GARGANTINI, 1955); HCl 0,05 N + H_2SO_4 0,025 N, (Melich, citado por NELSON, MEHLICH & WINTERS, 1953) H_2SO_4 0,05 N + NH_4F 0,025 N (CATANI, NASCIMENTO & GALLO) e ácido acético, CH_3COOH , 0,10 N.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

A descrição geral, as características físicas e químicas das amostras de solos, que constituem o material do presente trabalho, constam dos quadros 1, 2, 3 e 4.

A análise granulométrica bem como a classificação textural das diversas amostras de solos foram feitas no Centro de Estudos de Solos da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

Os métodos utilizados para a determinação dos teores de Ca+Mg e Al³⁺ foram os descritos por ZUÑIGA & CATANI (1967).

QUADRO 1 — Classificação das amostras de solos ao nível de Grande Grupo (COMISSÃO DE SOLOS, 1960).

Amostras n.º	Grande Grupo
1	Latosol roxo (LR)
2	Podzolizado Vervelho Amarelo-orto (PV)
3	Latosol Vermelho Amarelo, face arenosa (LVa)
4	Podzolizado Lins-Marília, variação Marília (Pml)

QUADRO 2 — Características físicas das amostras de solos.

Amostras N.º	Horizonte	Argila %	Limo %	Areia %	Classe textural
1	Ap	42,38	31,52	26,10	argila
2	Ap	30,98	39,53	29,49	argila
3	Ap	17,49	10,51	72,00	barro argiloso
4	Ap	10,01	7,81	82,18	areia barrenta

QUADRO 3 — Principais características químicas das amostras de solos.

Amostras N.º	pH (1: 2,5)	em equivalentes miligramas/100 g solo				
		Ca+Mg *	Al ³⁺ *	K ⁺ ***	PO ₄ ³⁻ ***	H ⁺ **
1	5,70	4,95	tr	0,72	0,12	4,24
2	5,45	2,15	0,75	0,15	0,03	6,00
3	4,80	0,40	0,48	0,05	0,02	2,45
4	7,10	5,05	tr	0,13	0,22	1,64

* Em extratos obtidos com solução normal de KCl (ZUÑIGA & CATANI, 1967).

** Hidrogênio extraído com solução 1 N de acetado de cálcio com pH = 7,0 (CATANI & ALONSO 1969).

*** Extraídos com solução de H₂SO₄ 0,05 normal.

QUADRO 4 — Teores de sesquióxidos e de sílica.

Amostras N.º	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %
1	12,80	12,95	62,80
2	4,80	13,70	68,50
3	7,04	11,46	72,68
4	2,24	2,38	90,08

Métodos

Reativos

a) **Solução de ácido sulfúrico 0,0714 N.** Preparada por diluição a partir de uma solução padronizada 1 N.

b) **Solução sulfo-bismuto molíbdica.** Setenta e cinco ml de H₂SO₄ foram diluídos, aos poucos, em 200 ml de água destilada e depois de esfriar, foi adicionado 1 g de sub-carbonato de bismuto, agitando-se a solução. Em outro copo, foram dissolvidos 10 g de molibdato de amônio aos poucos, em 200 ml de água destilada a 80-90°C. Após o resfriamento, as duas soluções foram reunidas num balão de 500 ml e o volume completado com água destilada.

c) **Solução padrão "estoque" de fosfato monocálcico 0,10 N.** Foram transferidos 4,2015 g de fosfato monocálcico monohidratado Ca(H₂PO₄)₂.H₂O para balão de 1 litro contendo mais ou menos 400 — 500 ml de água destilada. Após a agitação e completa dissolução, o volume foi completado com água destilada.

d) **Solução padrão "de uso" de fosfato.** A partir da solução "estoque" foram preparadas as soluções padrões de fosfato, contendo 0,25 — 0,50 — 1,00 — 2,00 — 3,00 — 4,00 — 5,00 — 10,00 e 20,00 equivalentes — microgramas de fosfato por mililitro.

e) **Solução de ácido ascórbico a 3%.** Foram transferidos 0,750 g de ácido ascórbico para um balão volumétrico de 25 ml. Dissolveu-se com água destilada e o volume foi completado.

f) **Solução de fluoreto de amônio normal.** Foram pesados 18,5 g de fluoreto de amônio e dissolvidos em 200-300 ml de água destilada; transferiu-se a solução para balão de 500 ml e o volume completado com água destilada.

g) **Solução 0,0714 normal de ácido sulfúrico e 0,0357 normal em fluoreto de amônio.** Foram transferidos 71,5 ml de solução 1 normal de ácido sulfúrico e 35,7 ml de solução normal de fluoreto de amônio para balão de 1 litro; agitou-se, completou-se o volume com água destilada e transferiu-se para recipiente de plástico.

h) **Solução 0,0714 normal em ácido clorídrico e 0,0357 normal em ácido sulfúrico.** Preparada por diluição a partir de soluções padronizadas mais concentradas.

i) **Solução de ácido acético 0,143 N.** Preparada a partir de uma solução padronizada mais concentrada.

j) **Solução de ácido bórico a 4%.** Foram transferidos 40 g de ácido bórico para um copo de 800 ml contendo 600-700 ml de água destilada; aqueceu-se a solução e após a completa dissolução, esperou-se esfriar e o volume foi completado a 1 litro.

Estabelecimento da curva padrão. Transferiu-se 1 ml de soluções padrões contendo 0,25 — 0,50 — 1,0 — 2,0 — 3,0 — 4,0 — 5,0 equivalentes microgramas de PO_4^{3-} , para balões volumétricos de 50 ml. Reservou-se paralelamente um balão volumétrico de 50 ml para prova em branco, que não recebeu solução padrão de fosfato. Foram adicionados 40 ml de solução de H_2SO_4 0,05 N; ou 40 ml de solução 0,05 N em HCl e 0,025 N em H_2SO_4 ; ou 40 ml de solução de H_2SO_4 0,05 N e 0,025 N em NH_4F ; ou 40 ml de solução de ácido acético 0,010 N. Quando a solução extratora continha NH_4F adicionaram-se 2,5 ml de solução de ácido bórico a 4% (para eliminar a ação de F^-). Em seguida, em todos os casos foram adicionados 5 ml de reativo sulfo-bismuto molíbdico e 1 ml de solução de ácido ascórbico a 3%, agitando-se após a adição de cada reativo. O volume foi completado com água destilada, as soluções homogeneizadas e, após 15 minutos, foram executadas as leituras no colorímetro Lange modelo J, com filtro vermelho (620-640 milimicrons de comprimento de onda). Foram estabelecida 4 curvas e as respectivas equações de regressão.

Extração do fósforo das amostras de solos

A — Extração do fósforo nativo e do adicionado ao solo com 100 ml de solução de ácido sulfúrico 0,05 normal.

Procedimento:

a — Foram transferidos 4 vezes, 5, 10 e 20 g de cada amostra de solo para frascos de Erlenmeyer de 300 ml.

b — Em 3 das 4 amostras de 5 g, foi adicionado 1 ml de cada solução padrão de fosfato monocálcico contendo, respectivamente, 5, 10 e 20 equivalentes microgramas de fosfato. Uma das 4 amostras foi reservada para a extração do fósforo nativo, isto é, que não recebeu solução de fosfato. Adicionou-se, em seguida, água destilada em quantidade suficiente para que todas as amostras ficassem com um volume total de 3 ml.

c — Em 3 das 4 amostras de 10 g, foi adicionado um volume

de solução padrão de fosfato monocálcico a fim de fornecer, respectivamente, 10, 20 e 40 equivalentes microgramas de fosfato completando-se o volume de líquido a 6 ml de água destilada em todas as amostras. Reservou-se uma das amostras para a extração do fósforo nativo.

d — Em 3 das 4 amostras de 20 g, foi adicionado um volume de solução padrão de fosfato monocálcico a fim de fornecer, respectivamente, 20, 40 e 80 equivalentes microgramas de fosfato, completando-se o volume líquido a 12 ml, com água destilada em todas as amostras. Reservou-se uma das amostras para extração do fósforo nativo.

e — As amostras foram deixadas em repouso durante 4 dias.

f — Após o repouso, foram adicionados 70 ml de solução de ácido sulfúrico 0,0714 normal, que correspondem a 5 equivalentes miligramas de hidrogênio, a todas as amostras e os volumes foram completados a 100 ml com água destilada.

g — Procedeu-se a agitação em agitador mecânico durante 15 minutos e depois as soluções foram filtradas, através de papel Whatman n.º 1, para outros frascos de Erlenmeyer.

h — Dos filtrados, foram transferidas alíquotas convenientes, para balões de 50 ml (para alíquotas menores de 40 ml, este volume foi completado com a solução extratora).

i — Foram adicionados a cada balão, 5 ml de solução sulfo-bismuto molíbdica e 1 ml de ácido ascórbico a 3% e, após a homogeneização, os volumes foram completados a 50 ml com água destilada. Reservou-se paralelamente um balão de 50 ml (que constituiu a prova em branco) que recebeu 28 ml de solução de ácido sulfúrico 0,0714 N, 5 ml de reativo sulfo-bismuto molíbdico, 1 ml de ácido ascórbico e o volume foi completado a 50 ml, com água destilada.

j — As soluções foram deixadas em repouso durante 15 minutos e a seguir foram efetuadas as leituras contra a prova em branco, no colorímetro Lange com filtro vermelho (620-640 mm de comprimento de onda).

k — As leituras obtidas foram convertidas em absorbância e a quantidade de fósforo existente nos extratos foi calculada mediante a equação de regressão já estabelecida.

B — Extração do fósforo nativo e do adicionado ao solo com 100 ml de solução de ácido clorídrico 0,05 N e ácido sulfúrico 0,025 N.

Procedimento :

O tratamento das amostras com solução de fosfato foi o mesmo descrito para o caso da extração com ácido sulfúrico 0,05 N.

Para extração do fósforo nativo e do adicionado ao solo foram introduzidos 70 ml de solução 0,0714 N em ácido clorídrico e 0,0357 N em ácido sulfúrico e os volumes foram completados a 100 ml com água destilada.

C — Extração do fósforo nativo e do adicionado ao solo com 100 ml de solução de ácido sulfúrico 0,05 N e fluoreto de amônio 0,025 N.

Procedimento :

Foi seguido o mesmo procedimento dos casos anteriores, isto é, para extração do fósforo nativo e do adicionado ao solo, foram adicionados 70 ml de solução de ácido sulfúrico 0,0714 N e o fluoreto de amônio 0,0357 N e os volumes completados a 100 ml com água destilada. Dos extratos filtrados foram tomadas alíquotas convenientes e transferidas para balões de 50 ml. Adicionaram-se 2,5 ml de solução de ácido bórico a 4% para eliminação do excesso de fluoreto. Posteriormente foram adicionados 5 ml de reativo sulfobismuto molíbdico, 1 ml de ácido ascórbico a 3% e o volume completado a 50 ml com água destilada.

D — Extração do fósforo nativo e do adicionado ao solo com 100 ml de solução de ácido acético 0,10 N.

Procedimento :

Seguiu-se o mesmo procedimento dos casos anteriores e a extração foi feita com 70 ml de solução de ácido acético 0,143 N, os volumes completados a 100 ml com água destilada. A seguir foi procedida a mesma técnica descrita para os casos de extração com solução ácido sulfúrico 0,05 N e com solução de ácido clorídrico 0,05 N e ácido sulfúrico 0,025.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos referentes à extração do fósforo nativo são apresentados no quadro 5.

Os dados do quadro 5 esclarecem que quando o valor da relação solo: solução variou de 5:100 para 20:100 a capacidade de extração de fósforo das soluções diminuiu consideravelmente. A diminuição foi mais acentuada nos solos Latosol roxo (LR) e Podzolizado Vermelho Amerelo-orto (PV) e Latosol Vermelho Amarelo, fase arenosa (LVa). No solo Podzolizado Lins e Marília, variação Marília, o decréscimo na extração do fósforo com o aumento da relação solo: solução foi menor. Este fato talvez seja explicável pelo baixo teor de sesquióxidos e pelo alto valor do pH e do teor de cálcio mais magnésio, que dariam ao fósforo uma tendência menos pronunciada de se ligar ao ferro e alumínio, do que nos demais solos.

Quanto à capacidade de extração das diversas soluções, conservando-se constante a relação solo: volume de solução, pode-se dizer que as duas soluções de H_2SO_4 0,05 N e a 0,05 N em HCl e 0,025 N H_2SO_4 , apresentaram-se equivalentes. A solução 0,05 N em H_2SO_4 e 0,025 N em NH_4F extraiu mais fósforo do que as duas anteriores nos solos LR, PV e LVa, indicando que o ânion fluoreto (F^-) favorece a extração do fósforo de solos com um teor apreciável de sesquióxidos. Esse fenômeno, já constatado em trabalhos anteriores CATANI, NASCIMENTO & GALLO, 1957; CATANI & PELLEGRINO, 1957), poderia ser explicado quer pela ação complexante do ânion fluoreto frente ao ferro e alumínio, liberando o ânion fosfato, quer pela troca do ânion fluoreto com fosfato do solo. No caso do solo Podzolizado Lins e Marília (Pml), variação Marília, as diferenças na extração de fósforo pela solução de ácido sulfúrico contendo fluoreto e as soluções de H_2SO_4 e de HCl e de HCl + H_2SO_4 foram muito pequenas, ou mesmo, praticamente não ocorreram. A explicação do fato poderia encontrar apoio também na composição do solo em aprêço, isto é, baixo teor de sesquióxidos, alto pH e relativamente alto teor de cálcio mais magnésio.

QUADRO 5 — Variação da quantidade de fosfato nativo extraído do solo, em função da natureza da solução extratora e da proporção entre o peso (em gramas) de amostras de solo e o volume (em ml) de solução extratora.

Solo	Relação Solo Solução	H_2SO_4 0,05 N	HCl 0,05 N H_2SO_4 0,025 N	H_2SO_4 0,05 N NH_4F 0,025 N	CH_3COOH 0,10 N
		e. mg PO_4^{3-} /100 g	e. mg PO_4^{3-} /100 g	e. mg PO_4^{3-} /100 g	e. mg PO_4^{3-} /100 g
LR	5:100	0,103	0,088	0,174	tr
LR	10:100	0,072	0,062	0,127	tr
LR	20:100	0,037	0,041	0,067	0,002
PV	5:100	0,020	0,027	0,053	tr
PV	10:100	0,019	0,021	0,031	tr
PV	20:100	0,012	0,013	0,017	tr
LVa	5:100	0,017	0,017	0,083	tr
LVa	10:100	0,011	0,009	0,044	tr
LVa	20:100	0,006	0,006	0,013	tr
Pml	5:100	0,234	0,240	0,236	0,179
Pml	10:100	0,219	0,219	0,255	0,165
Pml	20:100	0,204	0,204	0,224	0,123

Finalmente, em relação a extração do fósforo nativo, é conveniente examinar os dados obtidos com solução de ácido acético 0,10 N.

Sòmente o solo (Pml) permitiu a extração de fósforo em quantidade determinável, enquanto os demais solos, forneceram apenas traços de fósforo. A explicação para o fenômeno em questão poderia fundamentar-se na ação solubilizante do ácido acético em relação aos fosfatos integrando sistemas cálcidos e com pH elevado (6,5 ou mais). Por outro lado, o ácido acético não apresenta capacidade de solubilizar o ânion fosfato quando o mesmo pertence a sistemas em que predominam os sesquióxidos e com pH baixo (5,8 ou menos), o que explicaria a baixa extração dos fósforo nos demais solos.

Os dados concernentes à extração do fósforo adicionado às amostras de solos estudados, com diversas soluções e em diferentes proporções de solo : volume de solução, são apresentados nos quadros n.os 6, 7, 8 e 9.

Os dados do quadro 6 evidenciam que a extração do fósforo adicionado ao solo, com a solução de H_2SO_4 0,05 N decresceu pronunciadamente com o aumento de relação pêso da amostra : volume da solução. Pode-se perceber de um modo mais nítido o que foi afirmado através dos dados das colunas “% Solubilização”, isto é, a porcentagem de fósforo solubilizadora, calculada em função da quantidade adicionada. Verifica-se que para os solos LR, PV e PVa, a % de solubilização do fósforo adicionado decresceu em 50% ou mais quando a proporção solo ; solução cresceu de 5:100 20:100. Para o solo Podzolizado Lins e Marília, variação Marília, houve também um decréscimo, mas inferior aos ocorridos com os outros solos.

Vê-se também que quando a quantidade de fósforo adicionado cresceu, a quantidade extraída cresceu proporcionalmente, mantendo porém, a % de solubilização.

Os dados do quadro 7 mostram que a extração com a solução 0,05 N em HCl e 0,25 N em H_2SO_4 seguiram a mesma linha geral da solução anterior (H_2SO_4 0,05 N).

Os dados do quadro 8 confirmam a influência da relação pêso da amostra : volume da solução, sobre a solubilização do fósforo adicionado e esclarecem que a solução 0,05 N em H_2SO_4 e 0,025 N em NH_4F extraiu muito mais fósforo adicionado, do que as duas soluções anteriores, para os solos LR, PV e LVa. Confirma-se portanto, que nos solos ácidos, com um certo teor em sesquióxidos, o ânion fluoreto aumenta a capacidade de extração das soluções que o contém, pelas razões já apontadas. Entretanto, no solo Pml, a solução que contém fluoreto extraiu menos fósforo que as duas anteriores. Como nesse solo o teor de sesquióxidos é baixo, o pH é 7,10 e o teor de cálcio mais magnésio é razoável, o ânion fluoreto só pode prejudicar a extração do fósforo pelo efeito tampão exercido sobre a solução extratora.

QUADRO 6 — Variação da quantidade de fosfato extraída do solo em função da quantidade adicionada e da proporção entre o peso (grama) da amostra e o volume (ml) da solução de H_2SO_4 0,05 N.

Fosfato adicionado e. mg PO_4^{3-} 100 g de solo	Fosfato extraído					
	Proporção solo: volume, na extração					
	5:100		10:100		20:100	
	e. mg PO_4^{3-} /100 g	% Solubilização	e. mg PO_4^{3-} /100 g	% Solubilização	e. mg PO_4^{3-} /100 g	% Solubilização
Solo: Latosol roxo (LR)						
0,100	0,036	36,0	0,024	24,9	0,016	16,0
0,200	0,076	38,0	0,051	25,5	0,031	15,5
0,400	0,153	38,3	0,114	28,5	0,069	17,3
Solo: Podzolizado Vermelho Amarelo-orto (PV)						
0,100	0,036	36,0	0,016	16,0	0,011	11,0
0,200	0,071	35,5	0,045	22,5	0,029	14,5
0,400	0,141	35,3	0,099	24,8	0,064	16,0
Solo: Latosol Vermelho Amarelo, fase arenosa (PVa)						
0,100	0,015	15,0	0,010	10,0	0,007	7,0
0,200	0,041	20,5	0,022	11,0	0,012	6,0
0,400	0,084	21,0	0,056	14,0	0,034	8,5
Solo: Podzolizado Lins-Marília, variação Marília (Pm1)						
0,100	0,093	93,0	0,078	78,0	0,056	56,0
0,200	0,174	87,0	0,163	81,5	0,130	65,0
0,400	0,309	77,3	0,300	75,0	0,277	69,3

QUADRO 7 — Variação da quantidade de fosfato extraída do solo em função da quantidade adicionada e da proporção entre o peso (grama) da amostra e o volume (ml) de solução 0,05 N em HCl e 0,025 N em H₂SO₄.

Fosfato adicionado e. mg PO ₃₋₄ 100 g de solo	Fosfato extraído					
	Proporção solo: volume, na extração					
	5:100		10:100		20:100	
	e. mg PO ₃₋₃₋₄ /100 g	% Solubilização	e. mg PO ₃₋₄ /100 g	% Solubilização	e. mg PO ₃₋₄ /100 g	% Solubilização
Solo: Latosol roxo (LR)						
0,100	0,025	25,0	0,024	24,0	0,019	19,0
0,200	0,071	35,5	0,056	28,0	0,037	18,5
0,400	0,135	33,8	0,120	30,0	0,084	21,0
Solo: Podzolizado Vermelho Amarelo-orto (PV)						
0,100	0,036	36,0	0,023	23,0	0,016	16,0
0,200	0,081	40,5	0,053	26,5	0,038	19,0
0,400	0,156	20,8	0,116	29,0	0,083	20,8
Solo: Latosol Vermelho Amarelo, fase arenosa (PVa)						
0,100	0,021	21,0	0,015	15,0	0,006	6,0
0,200	0,036	18,0	0,028	14,0	0,014	7,0
0,400	0,083	20,8	0,057	14,3	0,037	9,3
Solo: Podzolizado Lins-Marília, variação Marília (Pm1)						
0,100	0,087	87,0	0,068	68,0	0,052	52,0
0,200	0,178	89,0	0,159	79,5	0,163	81,5
0,400	0,334	83,5	0,330	82,5	0,315	78,8

QUADRO 8 — Variação da quantidade de fosfato extraída do solo em função da quantidade adicionada e da proporção entre o peso (grama) da amostra e o volume (ml) da solução 0,05 N em H_2SO_4 e 0,025 em NH_4F .

Fosfato adicionado e. mg PO_4^{3-} 100 g de solo	Fosfato extraído					
	Proporção solo: volume, na extração					
	5:100		10:100		20:100	
	e. mg PO_4^{3-} /100 g	% Solubilização	e. mg PO_4^{3-} /100 g	% Solubilização	e. mg PO_4^{3-} /100 g	% Solubilização
Solo: Latosol roxo (LR)						
0,100	0,050	50,0	0,036	36,0	0,020	20,0
0,200	0,106	53,0	0,072	36,0	0,036	18,0
0,400	0,224	56,0	0,180	45,0	0,102	26,0
Solo: Podzolizado Vermelho Amarelo-orto (PV)						
0,100	0,040	40,0	0,038	38,0	0,023	23,0
0,200	0,126	63,0	0,083	31,5	0,048	24,0
0,400	0,254	63,5	0,170	42,5	0,110	27,5
Solo: Latosol Vermelho Amarelo, fase arenosa (PVa)						
0,100	0,055	55,0	0,040	40,0	0,022	22,0
0,200	0,106	53,0	0,089	44,5	0,047	23,5
0,400	0,244	61,0	0,188	47,0	0,111	27,8
Solo: Podzolizado Lins-Marília, variação Marília (Pm1)						
0,100	0,040	40,0	0,038	38,0	0,023	23,0
0,200	0,126	63,0	0,083	31,5	0,048	24,0
0,400	0,254	63,5	0,170	42,5	0,110	27,5

QUADRO 9 — Variação da quantidade de fosfato extraída do solo em função da quantidade adicionada e da proporção entre o peso (gramas) da amostra e o volume (ml) de solução de ácido acético 0,10 N.

Fosfato adicionado e. mg PO ₄ ³⁻ 100 g de solo	Fosfato extraído					
	Proporção solo : volume, na extração					
	5:100		10:100		20:100	
	e. mg PO ₄ ³⁻ /100 g	% Solubilização	e. mg PO ₄ ³⁻ /100 g	% Solubilização	e. mg PO ₄ ³⁻ /100 g	% Solubilização
Solo: Latosol roxo (LR)						
0,100	0,007	7,0	0,005	5,0	tr	tr
0,200	0,012	6,0	0,005	2,5	0,001	0,5
0,400	0,017	4,3	0,012	3,0	0,005	1,3
Solo: Podzolizado Amarelo-orto (PV)						
0,100	tr	tr	tr	tr	tr	tr
0,200	0,007	3,5	0,003	1,5	0,003	1,5
0,400	0,012	3,0	0,009	2,3	0,007	1,8
Solo: Latosol Vermelho Amarelo, fase arenosa (PVa)						
0,100	tr	tr	tr	tr	tr	tr
0,200	tr	tr	tr	tr	tr	tr
0,400	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Solo: Podzolizado Lins-Marília, variação Marília (Pm1)						
0,100	0,086	86,0	0,071	71,0	0,061	61,0
0,200	0,148	74,0	0,152	76,0	0,133	66,5
0,400	0,313	78,3	0,301	75,3	0,255	63,8

Os dados do quadro 9 mostram que a solução de ácido acético 0,10 N praticamente não solubilizou o fósforo adicionado aos solos LR, PV e PVa, porquanto a porcentagem máxima de fosfato solubilizado, calculada em função da quantidade adicionada, foi de 7,0%, no solo LR. Daí, pode-se depreender que o fósforo adicionado a solos com características similares aos LR, PV e PVa, utilizados no presente experimento (teor apreciável de sesquióxidos e pH baixo), tende a integrar sistemas de sesquióxidos, tornando-se insolúvel em soluções de ácido acético. Por outro lado, a porcentagem de solubilização do fósforo adicionado ao solo Pml, em solução de ácido acético 0,10 N, foi elevada, o que confirma que nesse solo (com as características descritas) tanto o fósforo nativo como o adicionado tendem a participar de sistemas cálcidos.

CONCLUSÕES

a) A extração do ânion fosfato nativo e do adicionado ao solo decresceu pronunciadamente quando a relação pêso da amostra: volume da solução extratora variou de 5:100 para 20:100, fato êste de importância no estabelecimento de técnicas a serem empregadas em análises de solos, para fins de fertilidade.

b) A solução de H_2SO_4 0,05 N e a de HCl 0,05 N + H_2SO_4 0,025 N mostraram-se praticamente equivalentes na extração do fósforo nativo e do adicionado às amostras de solos estudadas.

c) A solução 0,05 N em H_2SO_4 e 0,025 N em NH_4F extraiu mais fósforo nativo e adicionado do que as duas citadas no item b, nos solos LR, LVa e PV, isto é, em solos com certo teor de sesquióxidos e pH baixo, indicando a ação solubilizante do ânion fluoreto, quer pela ação complexante frente ao ferro e alumínio, quer pelo fenômeno de troca aniônica, ou ainda, evitando a refixação ou readsorção do fósforo extraído e que se encontra em solução.

d) A solução de ácido acético 0,10 N praticamente não extraiu fósforo nativo e adicionado dos solos LR, LVa e PV, indicando que nesses solos o ânion fosfato tende a integrar sistemas de sesquióxidos; por outro lado no solo Pml (pH = 7,1 com baixo teor em sesquióxidos) a solução de ácido acético 0,10 N extraiu um teor relativamente elevado do fósforo nativo e do adicionado, fornecendo para êste último uma elevada porcentagem de solubilização e indicando que em solos com características semelhantes, o fósforo tende a se unir a sistemas cálcicos.

SUMMARY

SOLUBILITY OF NATIVE AND ADDED SOIL PHOSPHORUS

Native and added phosphorus were extracted from several soils samples with 0.05 N H_2SO_4 , 0.05 N HCl + 0.025 N H_2SO_4 , 0.05 N

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.025 \text{ N NH}_4\text{F}$ and CH_3COOH 0.10 N solutions, in conjunction with three solution : soil ratio, 5:100, 10:100 and 20:100 keeping constant the length of extraction period for 15 minutes.

The soil solution ratio showed a marked influence on the phosphorus extraction, that is, there was a decrease of 50% or more, when the ratio varied from 5:100 to 20:100.

The 0.05 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.025 \text{ N NH}_4\text{F}$ solution extracted more phosphorus than 0.05 N H_2SO_4 and 0.05 $\text{HCl} + 0.025 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ solutions from the soil with pH 5.70 or less and with more than 17.0% of $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. This point out that the anion F^- allows a better phosphorus extraction from those soils.

The 0.10 N CH_3COOH solution extracted phosphorus only from the soil with pH = 7.10 and with 5.6% of $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, showing that acetic acid solution did not extract native and added phosphorus from acid soils and with a high content of iron and or aluminium oxides.

LITERATURA CITADA

- BINGHAM, F. T., 1962 — Chemical soil tests for available phosphorus. *Soil Sci.* 94:87-95.
- CATANI, R. A., GALLO, J. R. & GARGANTINI, H., 1955 — Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. S. Paulo, Instituto Agronômico de Campinas (Boletim) 69 28 pp.
- CATANI, R. A., NASCIMENTO, A. C. DO & GALLO, J. R., 1957 — Formas de ocorrência do fósforo nos solos do Estado de S. Paulo. *Revista de Agricultura*, 32:147-163.
- CATANI, R. A. & PELLEGRINO, D., 1957 — A fixação do fósforo em alguns solos do Estado de S. Paulo, estudada com auxílio do fósforo radioativo P^{32} . *Revista de Agricultura*, 32:237-252.
- CATANI, R. A. & GLÓRIA, N. A. DA, 1964 — Evaluation of the capacity of phosphorus fixation by the soil through the isotopic exchange, using $^{15}\text{P}^{32}$. *Anais da ESALQ*, 21:229-237.
- CATANI, R. A. & ALONSO, O., 1969 — Avaliação da exigência de calcário do solo. *Anais da EALQ*, 26:141-155.
- COMISSÃO DE SOLOS, 1960 — Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado de São Paulo. Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas. Boletim n.º 12. R. J. Brasil. 634 pp.
- LARSEN, S., 1967 — Soil Phosphorus. *Em: Advances in Agronomy*. Vol. 19. Editado por A. G. Norman. Academic Press. New York. pp. 151-210.
- MURRMANN, R. P. & PEECH, M. 1969 — Effect of pH on labile and soluble phosphate in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33:205-210.
- NAKAMURA, P. N., 1970 — A variação de fixação do fósforo em função do pH do solo. Relatórios apresentados à FAPESP (datilografados).

- NELSON, W. L., MEHLICH, A. & WINTERS, E., 1953 — The Development, Evaluation and Use of Soil Tests for Phosphorus Availability. *Em: Soil and Fertilizer Phosphorus in Crop Nutrition*. Editado por W. H. Pierre & A. G. Norman. Academic Press Inc. New York. pp. 153-183.
- OLSEN, S. R. & DEAN, L. A., 1965 — Phosphorus. *Em: Methods of Soil Analysis*. Parte 2. Editado por C. E. Black e outros. Amer. Soc. of Agron. Inc. Publisher. Madison. Wisconsin. pp. 1035-1049.
- THOMAS, G. W., 1967 — Problema Encountered in Soil Testing Methods. *Em: Soil Testing and Plant Analysis*. Parte I. Soil Sci. Soc. of Amer. Inc. Publisher. Madison. Wisconsin. pp. 37-54.
- ZUÑIGA, A. A. T. & CATANI, R. A., 1967 — Extração de diversos íons do solo com solução normal de KCl. *Anais da ESALQ*, 24:289-313.