

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DOS FOSFATOS, SUA
DOSAGEM, EXTRAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO NOS
SOLOS DO ESTADO DE S. PAULO.**



**RENATO A. CATANI
DA SEÇÃO DE AGROGEOLOGIA, INSTITUTO AGRONÔMICO
DE CAMPINAS.**

**TESE DE DOUTORAMENTO, APRESENTADA À ESCOLA SUPERIOR
DE AGRICULTURA "LUIZ DE QUEIROZ", DA
UNIVERSIDADE DE S. PAULO.**

CAMPINAS, OUTUBRO 1947

ERRATA

<u>pág.</u>	<u>linha</u>	<u>em lugar de</u>	<u>leia-se</u>
24	29 ^{cl}	ferrom	ferro
26	25 ^{cl}	supões	supõe
28	5 ^{cl}	chega	chegaram
28	13 ^{cl}	obteve	obtiveram
28	15 ^{cl}	empregou	empregaram
35	- numeração	de páginas repetida	
37	21 ^{cl}	10,00	10,10
49	34 ^{cl}	a descoberto a	a descoberto a
51	4 ^{cl}	folhelos	folhelhos



I N T R O D U Ç Ã O

A contribuição da química, em seus variados ramos, para o desenvolvimento das outras ciências e para o progresso da civilização, conquistou-lhe uma posição de relêvo no domínio dos conhecimentos humanos.

No caso particular da ciência do solo, a sua contribuição não é menos notável. Desde o estudo da gênese até o complexo problema da fertilidade do solo, a química vem esclarecendo e introduzindo conceitos precisos, que têm permitido solucionar inúmeras questões.

A contribuição mais importante reside no esclarecimento dos fenômenos coloidais do solo, porquanto a químico-física e a química analítica estabeleceram a natureza dos componentes coloidais, suas relações com a adsorção dos cátions Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , etc., e dos aniões, como o PO_4^{---} , resultando o conceito fundamental de teor trocável ou permutável.

Enquanto que a adsorção catiônica é hoje um fato bem conhecido e divulgado, o anião PO_4^{---} e suas formas de ocorrência estão ainda merecendo estudos em todos os países.

Nosso objeto é o estudo dos fosfatos no solo de um modo geral, interessando-nos desde o seu método colorimétrico de dosagem, como processos de extração, formas de ocorrência, adsorção e desorção, até a sua distribuição nos solos do Estado de São Paulo.



I - IMPORTANCIA FISIOLÓGICA DO FÓSFORO

A ação fisiológica do fósforo no organismo vegetal e animal confere-lhe o caráter de imprescindível. Nos vegetais, seu papel é múltiplo e complexo, sendo-lhe atribuídas as seguintes funções, conforme os trabalhos executados pelos fisiologistas.

Eckerson (24), conclue que o metabolismo do nitrogênio e portanto a síntese das proteínas, dependem além de outros fatores, do fósforo. O nitrogênio absorvido do solo, quando na forma de nitrato, sofre uma redução promovida pela enzima redutase, cuja atuação depende da presença do fósforo. Porém, trabalhos mais recentes de Breon e colaboradores (13), sugerem que o papel exercido diretamente pelo fósforo no metabolismo do nitrogênio, tem sido enaltecido demasiadamente e consideram-no mais, como componente de uma série de fatores que agem na formação das proteínas.

Outra função que lhe é atribuída relaciona-se com a fotó síntese, pois, os dados experimentais fisiológicos indicam a necessidade de sua presença no citado fenômeno e no metabolismo dos hidratos de carbono em geral. Na respiração dos vegetais superiores, os fosfatos desempenham importante papel, segundo os trabalhos de Lyon (42) e de Cokfair (16). Este último autor, chega a conclusão, depois de verificar a presença de hexosefosfatos em vegetais superiores, que o fósforo constitui um fator importante no complexo mecanismo do fornecimento de energia, na respiração. É interessante observar a semelhança da ação do fósforo na fermentação alcoólica, no metabolismo dos hidratos de carbono, nos músculos dos animais, para a libertação da energia necessária à contração muscular e agora nos fenômenos respiratórios dos vegetais superiores.

Devemos ainda mencionar a possível atuação do fósforo na divisão celular, porque sua presença em maior quantidade nos tecidos meristemáticos é um fato sempre comprovado.

A distribuição do fósforo nos vegetais tem sido pesquisada com o isótopo radioativo P_{32} e os estudos neste sentido por Arnon e colaboradores (1) e Biddulph (10), confirmam a sua função nos fenômenos já citados.

A tendência que os especialistas em nutrição vegetal vêm atualmente seguindo, em relação ao papel desempenhado pelos elementos nos fenômenos fisiológicos, restringem a ação individual, em benefício de uma atividade conjunta exercida pelos elementos indispensáveis. Apesar disso, é forçoso reconhecermos a importância com que o fósforo deve atuar nas sínteses dos compostos orgânicos, no organismo vegetal, uma vez que entra na composição das lecitinas e outros fosfolípidos, nos ácidos nucleicos e nucleoproteínas, nos carboidrato-fosfatos e outros compostos.

No organismo animal e em particular no organismo humano o fósforo é considerado elemento indispensável, pois de acordo com Auchter (3), mais de 70% da cinza do corpo animal é formada de cálcio e fósforo. Do cálcio total, 99% pertencem aos ossos e dentes e 30% do fósforo total, também integram aquelas duas frações.

Além desta função de integrante essencial do esqueleto animal, a atuação dos fosfatos no intricado fenômeno da transformação do glucogênio em energia útil ao organismo, está muito bem esclarecida.

Ainda mais, a importância clínica deste composto, especialmente ao homem, reveste-se também de valor, pois, a taxa de fosfatos no sangue e urina auxiliam a diagnose.

Sabemos que o fósforo passa ao organismo animal, através dos vegetais que por sua vez o retiram do solo.

O solo é, portanto, a fonte supridora de fósforo dos animais e o estudo de sua quantidade, formas de ocorrência etc., reveste-se de elevada importância. Antes, porém, é necessário que estudemos os métodos analíticos dos fosfatos, para podermos com segurança concluir, usando os dados obtidos.

II - DOSAGEM COLORIMÉTRICA DOS FOSFATOS

O molibdato de amônio em meio sulfúrico, forma com os ácidos ortofosfórico, ortoarsênico, meta e orto silícico, sais complexos, cujos ácidos correspondentes são denominados heteropoliácidos e apresentam as fórmulas $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$ e $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ respectivamente, segundo os trabalhos de Miolati e Rosenhaim, conforme cita Ephraim (27).

Estudos mais recentes de Jander, mencionados por Feigl (28), sobre estes complexos, indicam que o aniônio formado pelo P e Mo_2O_7 por exemplo, é de maior complexidade, fornecendo a seguinte fórmula: $[H_2PO_4 \cdot (H_3Mo_6O_{21})_2 \cdot xH_2O]^{---}$. Mas, as fórmulas mais correntes para os heteropoliácidos são as de Miolati e Rosenhaim, isto é, $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ para o ácido fosfomolibdico, $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$ para o arsenomolibdico e $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ para o silicomolibdico.

Nestes heteropoliácidos, os elementos fósforo, arsênico e silício ocupam a posição de átomos centrais do complexo, aos quais estão ligados os grupos $Mo_2O_7^{--}$ por covalência ou por valência de campo.

Sabemos que, no momento atual, o conceito de valência, é explanado de acôrdo com a teoria eletrônica da valência (52). Assim, conforme a natureza da ligação entre os elementos para formar os compostos químicos, classificam-se as valências em eletro-valência, covalência normal, covalência de coordenação e valência de campo.

Em linhas gerais, podemos resumir estes tipos de valências do seguinte modo. A eletro-valência tem lugar quando há transferência de um ou mais elétrons, de um elemento a outro, originando-se iônios. Assim, esquematicamente teríamos:



Os iônios $\overset{\cdot}{A}$ e $:\bar{B}$ permanecem unidos por atração eletrostática. Quando não se verificar transferência de elétrons, mas a participação em comum de dois ou mais elétrons estaremos em presença de covalência comum. Esquematizando: $A \cdot + \cdot B \quad \text{---} \quad \text{---} \quad A:B$.

ephes

Vemos que não há formação de iônios, como no caso anterior. A covalência de coordenação, outra modalidade de união entre os átomos, poderá ser delineada assim: $A: + \bar{B} \text{ ---}$



O átomo A coloca dois eletrônios no iônio B sem nada receber em troca, nascendo o iônio [A: B]

Temos ainda a valência de campo, que pode ser considerada como o resultado do campo elétrico criado em torno de um átomo, pelos seus eletrônios.

Um determinado tipo de valência só aparece em caráter exclusivo nos compostos mais simples, sendo a regra geral a coexistência de tôdas as classes de valências num mesmo composto.

Os grupos $\text{Mo}_2\text{O}_7^{--}$ estão ligados aos átomos centrais, como dissemos, por covalência normal ou pela ação do campo elétrico desenvolvido pelos eletrônios dos átomos centrais. É a valência de campo.

Os mencionados heteropoliácidos e seus sais, pela ação de redutores transformam-se em compostos de cor azul. O $\text{H}_7\text{[P(Mo}_2\text{O}_7)_6]$ por exemplo, que mais nos interessa, origina um produto azul, relativamente estável, encerrando o elemento fósforo, em sua molécula, cuja composição também é discutida (70). Assim, Deniges (19)⁷⁰ e (20)⁷⁰, indica que a fórmula do composto azul é: $\text{H}_3\text{PO}_4(4\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_2)_2$.

Auger (4) conclue que o produto final da redução, usando o cloreto de molibdênio como redutor é $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{Mo}_6\text{O}_{17}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sendo x cerca de 19. Brenstak e Dafert (11) admitem a composição $\text{H}_3\text{PO}_4(11\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_2)_2$.

Os diferentes resultados obtidos, evidenciam que a constituição desta classe de complexos, deve merecer ainda, amplos estudos.

Para o fim que temos em vista, a exata composição, tanto do ácido fosfomolibdico, como do seu produto de redução azul, não apresenta grande importância, porque o nosso interesse é a colorimetria.

Conhecido o fato da formação de compostos coloridos, pela ação de um agente redutor sobre o ácido fosfomolibdico, há muito que foram estabelecidos processos de dosa gem colorimétrica dos fosfatos (58).

Em síntese, os trabalhos que mais contribuíram para o esclarecimento da determinação colorimétrica dos fosfatos foram os seguintes:

Deniges (21) foi quem racionalizou o método, usando co mo redutor o cloreto estanhoso em condições adequadas, de modo a reduzir somente o heteropoliácido, sem agir, portanto, sobre o molibdato.

Wu (71) usa HI como redutor, mas estuda somente do pon to de vista qualitativo. Losana (40)⁵⁸ prescreveu o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como redutor, sendo a eficiência ignorada.

Bell e Doisy (8), usaram hidroquinona em meio alcalino, como redutor, conseguindo algum resultado, porém o reativo era sensível a este redutor. De um modo resumido o método de trabalho foi este: a um balão de 100 cm^3 adicionam 5 cm^3 de uma solução de molibdato de amônio a 5%, em H_2SO_4 N. Depois, juntam 5 cm^3 de hidroquinona a 2% em H_2SO_4 0,03 N e esperam 5 minutos para adicionarem 25 cm^3 de uma solução, contendo 200 g de carbonato de sódio e 37,5 g de sulfito de sódio por litro. Fazem volume e medem a cor imediatamente, pois sua intensidade decresce após 10-15 minutos.

Briggs (14) modifica, o redutor anterior tornando-o ácido, com resultados, também, eficazes, sem contudo remover o inconveniente apontado. Seu método de trabalho foi assim conduzido: à solução contendo o fosfato em balão de 100 cm^3 , juntou 5 cm^3 de uma solução encerrando 25 g de molibdato de amônio em 300 cm^3 de água, adicionada de 200 cm^3 de solução sulfúrica, obtida por diluição de 75 cm^3 de H_2SO_4 concentrado. Adiciona, depois, 4 cm^3 de uma solução de hidroquinona a 0,5% em H_2SO_4 0,01 N, 1 cm^3 de Na_2SO_3 a 20%, dilue até à marca e deixa 30 minutos para depois fazer a leitura. A reação é incompleta mesmo depois de 5 dias.

Benedict e Theis (9) usam um redutor similar aos anteriores, mas promovem a redução a 100° C durante 20-25 minutos, obtendo dados reprodutíveis. Trabalham da seguinte maneira: A solução encerrando fosfato, em balão de 50 cm^3 , juntam 5 cm^3 de uma solução, contendo 10 g de MoO_3 , 25 cm^3 de NaOH a 20% num volume de 250 cm^3 , adicionados de 250 cm^3 de H_2SO_4 concentrado. Adicionam depois 5 cm^3 de hidroquinona a 0,5% em bissulfito de sódio a 15%, diluem a 40 cm^3 aproximadamente e aquecem a 100° C, durante 25 minutos. Completam o volume e medem a côr.

Fiske e Subbarow (31), usaram 1-2-4-ácido aminonaftol sulfônico, a frio, em virtude da redução do molibdato processar-se conjuntamente com o fosfomolibdico, a quente. Orientaram seu método deste modo: A um balão de 50 cm^3 que encerra o fosfato, juntam 10 cm^3 de molibdato de amônio a 2,5% em H_2SO_4 5 N e diluem a solução a $35-40\text{ cm}^3$. Adicionam depois 5 cm^3 do redutor formado de 0,5 g de ácido amino-naftol-sulfônico + 195 cm^3 de NaHSO_3 a 15% + 5 cm^3 de Na_2SO_3 a 20%, num volume total de 250 cm^3 . Diluem até à marca e deixam em repouso durante 30 minutos para medir a côr.

Feigl (29) usou benzidina em solução amoniacal como redutor, mas seu uso tem sido mais preconizado, em análises de toque (30).

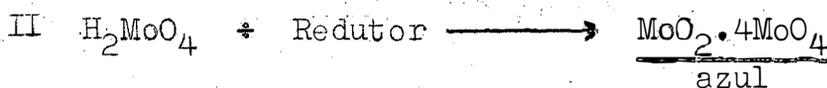
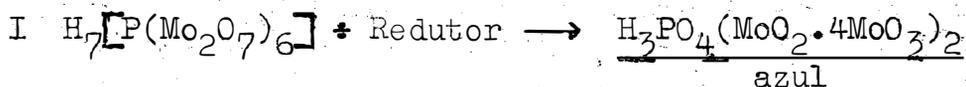
Truog e Meyer (62) modificam com êxito o redutor proposto por Déniges, tornando mais rápida a redução. A modificação proposta, é uma solução a 2,5% de Molibdato de amônio em H_2SO_4 10 N.

Zinzadze (72), usou um molibdato reduzido com molibdênio, como meio redutor e a 100° C e durante 25 minutos, a redução se completa. Suas indicações são as seguintes: A um balão de 50 cm^3 que contém o fosfato, junta 5 cm^3 de H_2SO_4 0,1 N e 5 cm^3 de NaHSO_3 a 8%, deixando em repouso durante a noite ou por 1 hora a 100° C, para reduzir o arsê-

apresent.

nico ou ferro presentes. Depois adiciona 5 cm³ do reativo preparado da seguinte maneira: dissolver 20,06 g de MoO₃ em 505 cm³ de H₂SO₄ 25 N, por aquecimento e depois de fria, a solução foi diluída a 500 cm³. Metade desta solução foi fervida durante 15 minutos com 0,89 g de molibdênio, e depois de fria, a solução foi diluída a 250 cm³. Esta solução foi titulada com KMnO₄ e misturada com a solução original para obter um redutor 0,1 N. Guarda em vidro escuro e dilua 10 vezes antes de usar. Adicionado o reativo, aquece durante 30 minutos a 100° C, refrigera, dilui até à marca e mede a côr.

Como vemos, o redutor constitui uma das partes mais pesquisadas, na dosagem colorimétrica dos fosfatos, porque além da redução que deverá provocar no heteropolíacido e seus sais, é desejável uma indiferença em relação ao molibdato, que compõe o reativo. Assim, as reações I e II poderão processar-se simultaneamente.



Enquanto a reação I é de interêsse, a II viria prejudicar a dosagem.

Dos redutores citados, o SnCl₂ é considerado (70) o mais vantajoso pela rapidez com que atua e pela sensibilidade que oferece, pois, os outros redutores apesar de não fornecerem resultados mais precisos, exigem uma manipulação mais demorada e complexa.

Assim, quando a concentração em fósforo elementar, varia de 0,05 a 1 p.p.m. (partes por milhão), isto é, 0,05 mg a 1 mg de fósforo por litro de solução, a lei de Beer é seguida. O tempo necessário para o desenvolvimento máximo da côr é de 3-4 minutos, decrescendo ao fim de 10 minutos.

Handwritten signature

Os inconvenientes apontados no uso do SnCl_2 são: a turbidez, que às vezes aparece, a relativa instabilidade da cor e a conservação da solução de SnCl_2 , precária.

Usando a glicose como redutor, estudamos uma série de questões que nos permitem adotar uma nova técnica na dosagem colorimétrica dos fosfatos, sem as desvantagens do SnCl_2 .

Material usado e método de trabalho

A colorimetria foi executada mediante um fotômetro "Leifo" de fabricação de E. Leitz, Wetzlar e depois os dados foram comprovados pelo eletrofotômetro "Fisher".

Reativo

80 cm^3 ácido sulfúrico concentrado; densidade - 1,84 g

80 cm^3 molibdato de amônio a 10%

240 cm^3 água destilada.

Dilue-se o H_2SO_4 nos 240 cm^3 de água destilada e depois de fria a solução sulfúrica, adicionamos a solução de molibdato de amônio. Equivale a uma solução de molibdato de amônio a 2% em H_2SO_4 7 N.

Solução padrão

A partir de uma solução estoque de K_2HPO_4 0,0981 N, em relação ao aniônio PO_4^{---} , foi preparado por diluição o padrão. Um cm^3 do padrão encerra, 0,000981 equivalentes microgramas de PO_4^{---} que correspondem a 0,0101 mg de fósforo elementar.

Método de trabalho

Os padrões são pipetados para balões de 100 cm^3 , adicionamos água para perfazer um volume de 60 cm^3 , aproximadamente. Levamos ao banho maria, juntamos o reativo e após dez minutos a solução de glicose. Procedida a redução, resfriamos em água, completamos o volume e fotometrizamos.

Trabalhando do modo descrito foi-nos possível obter os seguintes resultados: 1) A quantidade mínima de PO_4^{---} suscetível de ser dosada com precisão é de 1,96 equivalentes microgramas em 100 cm^3 de solução que correspondem a 0,02 mg de fósforo elementar ou 0,2 p.p.m.

A lei de Beer é seguida de 1,96 a 14,96 equivalentes microgramas de PO_4^{---} ou de 0,2 a 1,52 p.p.m. de P. O último valor não constitui o limite máximo da lei de Beer deste processo, mas sim o limite imposto pelas características do fotômetro "Leifo".

O quadro I resume o que dissemos:

Quadro I

Proporcionalidade entre a concentração em PO_4^{---} e o módulo de extinção

Eq. microg. PO_4^{---}	p.p.m. P	w = módulo de extinção por unidade de camada
1,96	0,20	0,050
4,905	0,51	0,128
9,81	1,01	0,250
11,77	1,22	0,295
14,72	1,52	0,380

2) A quantidade de glicose que devemos usar é de 1,0 a 1,2 g conforme esclarece o quadro II.

Quadro II

Variação do módulo de extinção em função da quantidade de glicose

Eq. microg. PO_4^{---}	p.p.m. P	g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	w
9,81	1,0	0,2	0,160
9,81	1,0	0,4	0,235
9,81	1,0	0,6	0,245
9,81	1,0	0,8	0,245
9,81	1,0	1,0	0,250
9,81	1,0	1,2	0,250
9,81	1,0	1,4	0,250
9,81	1,0	1,6	0,250
9,81	1,0	1,8	0,250
9,81	1,0	2,0	0,250

[Handwritten signature]

Aos padrões contendo a mesma quantidade de PO_4^{10} adicionamos glicose, variando de 0,2 g, na forma de solução a 10%.

Praticamente a partir de 0,6 g os resultados são os mesmos, mas adotamos 1,2 g para maior segurança.

3) O volume de reativo que forneceu resultados satisfatórios foi de 5 cm^3 , isto é, 0,1 g de molibdato de amônio. Com maiores quantidades os resultados são os mesmos que com 0,1 g.

4) Quanto à influência da acidez, a partir de 70 equivalentes miligramas de H_2SO_4 por 100 cm^3 de solução (3,43 g H_2SO_4 em 100 cm^3), a redução já é prejudicada. Como a quantidade de reativo usada é de 5 cm^3 , que encerra 35 equivalentes miligramas de H_2SO_4 (1,215 g H_2SO_4), este valor constitui o mínimo de H_2SO_4 empregado.

O quadro III representa a influência da acidez:

Quadro III

Variação do módulo de extinção em função da quantidade de H_2SO_4

Eq. microg.	p.p.m.	Eq. mg	W
PO_4	P	H_2SO_4	
4,905	0,51	35	0,128
4,905	0,51	43	0,127
4,905	0,51	53	0,130
4,905	0,51	62	0,128
4,905	0,51	64	0,130
4,905	0,51	68	0,130
4,905	0,51	70	0,125
4,905	0,51	72	0,070
4,905	0,51	81	0,032

Como vemos, entre 35 e 70 Eq. mg de H_2SO_4 os resultados são os mesmos. Adotamos para esta parte de pesquisa do método, 55 Eq. mg de H_2SO_4 .

5) Influência da sílica.

Como vimos, os silicatos solúveis produzem com o molibdato de amônio um sal, correspondente ao heteropoliácido, suscetível, também, de originar produtos de cor azul, pela ação de redutores.

A sua presença, portanto, constitui um obstáculo na dosagem dos fosfatos.

Estudamos a possibilidade de remover esse inconveniente.

Sabemos que os aniônios SiO_3^{--} mesmo em mínimas quantidades, são reveladas pela coloração amarela produzida quando tratados por molibdato de amônio, em virtude da formação do sílico-molibdato de amônio.

Inicialmente, verificamos que em padrões contendo 50 eq. microgramas de SiO_3^{--} correspondendo a 7 p.p.m. de Si, a formação do sílico-molibdato de amônio é obstada, quando o teor em H_2SO_4 alcança 42 a 45 equivalentes miligramas (ou 2,058 g de H_2SO_4), por 100 cm^3 de solução.

Como normalmente usamos 55 Eq. mg de H_2SO_4 , não se forma o sílico-molibdato de amônio.

Como prova final, foram dosados padrões em fósforo, contendo quantidades variáveis de SiO_3^{--} , sem observarmos qualquer influência, como mostra o quadro IV.

Quadro IVDeterminação do PO_4^{---} em presença de SiO_3^{--}

Eq. microgr.	p.p.m.	Eq. microgr.	p.p.m.	W
PO_4^{---}	P	SiO_3^{--}	Si	
1,96	0,2	20	2,8	0,050
3,92	0,41	40	5,6	0,098
5,88	0,62	60	8,4	0,152
9,80	1,00	100	14,0	0,256

6) Influência dos cátions: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Al^{+++} , Mn^{++} , Fe^{+++} .

Desses cátions, com exceção do Fe^{+++} , não observamos influência direta ou indireta, mesmo em concentrações elevadas. O Fe^{+++} até 0,09 equivalentes miligramas por 100 cm^3 correspondendo a 50 p.p.m. não tem ação depressiva na coloração, mas atua retardando a redução. O quadro V esquematiza seu efeito.

Quadro V

Determinação do PO_4^{---} em presença do Fe^{+++}

Eq. microg. PO_4^{---}	p.p.m. P	Eq. microg. Fe^{+++}	p.p.m. Fe^{+++}	W	t
4,905	0,51	0,03	17	0,128	22m
4,905	0,51	0,05	28	0,128	30m
4,905	0,51	0,07	39	0,128	40m
4,905	0,51	0,09	50	0,130	47m

No quadro V, t representa o tempo em minutos, necessário para o início da redução do complexo, isto é, o início da coloração.

Como vemos, o íon Fe^{+++} retarda a redução, sem alterar o resultado final.

7) Influência da temperatura e estabilidade do complexo azul.

A temperatura, depois do redutor, é o fator mais importante na dosagem colorimétrica dos fosfatos, porque não só a velocidade da redução é afetada como também a especificidade do fenômeno é comprometida.

Além do íon fosfomolibdato, o molibdato pode ser reduzido.

A redução em banho maria (temperatura entre 94° e 97° C) tem-nos fornecido dados reprodutíveis e precisos. Todos os valores até agora citados foram obtidos desse modo. O tempo de permanência no banho maria é de 20-30 minutos, como mostra o quadro VI.

Assim, uma vez iniciada a coloração, que em geral se processa de 5 a 8 minutos, deverá o balão de 100 cm³ permanecer durante 20-30 minutos no banho maria.

Quadro VI

Influência do tempo de permanência em banho maria
sobre a velocidade de redução

Eq. microg. PO ₄ ⁻⁻⁻⁻	p.p.m. P	t minutos	W
9,81	1,0	20	0,253
9,81	1,0	25	0,253
9,81	1,0	30	0,256
9,81	1,0	35	0,253
9,81	1,0	40	0,253
9,81	1,0	45	0,256
9,81	1,0	50	0,256
9,81	1,0	55	0,250

A estabilidade do complexo reduzido é considerável, como mostram os quadros VII e VIII

Quadro VII

Estabilidade do complexo reduzido em função do tempo

Eq. microg. PO ₄ ⁻⁻⁻⁻	p.p.m. P	1 h	2 h	3 h	4 h	16 h
9,81	1,0	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250

Quadro VIII

Estabilidade do complexo reduzido em função do tempo

Eq. microg. PO ₄ ⁻⁻⁻⁻	p.p.m. P	1 h W	52 h W
1,96	0,20	0,050	0,050
4,905	0,51	0,128	0,126
9,81	1,01	0,250	0,245
11,77	1,22	0,295	0,295
14,72	1,52	0,380	0,380

No quadro VII, temos uma mesma quantidade de PO_4^{---} fotometrizada depois de 1, 2, 3, 4 e 16 horas e no quadro VIII diversos teores de PO_4^{---} fotometrizados depois de 1 e 52 horas. Vemos, que mesmo após 52 horas, a intensidade de coloração é a mesma. Esta estabilidade do complexo reduzido, sugere-nos um estado de equilíbrio não atingido com outros redutores.

Finalizando esta parte, podemos resumir os resultados obtidos do seguinte modo:

Os fosfatos podem ser dosados colorimetricamente pela redução do fosfomolibdico, usando-se a glicose como redutor. A redução opera-se em banho maria fornecendo resultados precisos e reprodutíveis.

Quando o teor em fosfatos varia de 1,96 a 14,72 equivalentes microgramas por 100 cm^3 que correspondem a 0,2 e 1,52 p.p.m. respectivamente; quando o teor em H_2SO_4 é de 55-65 Eq.mg, e a quantidade de molibdato de amônio é de 0,1 g, a glicose reduz o fosfomolibdico segundo a lei de Beer. A marcha de trabalho que usamos foi a seguinte: Ao balão de 100 cm^3 contendo o fosfato, adicionamos 5 cm^3 de H_2SO_4 5 N e água destilada para fornecer um volume de 65-70 cm^3 . Levamos ao banho maria, que deverá estar em ebulição e deixamos 5 minutos, depois juntamos 5 cm^3 do reativo (molibdato de amônio a 2% em H_2SO_4 7 N) e após 5 minutos, 10 cm^3 de solução de glicose a 12%, solução preparada durante a marcha operatória. A redução inicia depois de 4-8 minutos e deixamos no banho maria mais 30 minutos, que uma vez findos retiramos, refrigeramos em água, completamos o volume e fotometrizamos.

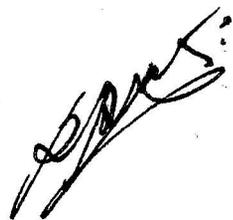
Ultimamente temos empregado o eletrofotômetro "Fisher" para o estudo da dosagem do PO_4^{---} e os dados concordam com os obtidos pelo fotômetro "Leifo".

É evidente que o eletrofotômetro "Fisher" e outros também providos de 2 fotocélulas, apresentam incomparáveis vantagens sobre os fotômetros comuns, pela anulação do fator pessoal, das variações da voltagem, etc., além de tornar mais rápida a determinação.

A determinação poderá ser executada na amplitude de 1 a 10 equivalentes microgramas de PO_4^{---} por 100 cm^3 que correspondem a 0,1 e 1,0 p.p.m. respectivamente. É claro que com artifícios de diluição, aliquotas etc. podemos dar maior amplitude a dosagem.

Usando a mesma marche analítica, já descrita, verificamos que cada graduação da escala (escala logarítmica) do eletrofotômetro "Fisher" corresponde a 0,148 equivalentes microgramas de PO_4^{---} em 100 cm^3 de solução ou 0,015 p.p.m. de P.

Com êste método analítico de fosfatos é que estudamos a sua distribuição nos solos em geral, e nos solos do Estado de São Paulo em particular, como adiante exporemos.



III - MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DOS FOSFATOS DO SOLO

No Brasil e particularmente no Estado de S. Paulo, pelo vulto da experimentação agrícola que já oferecê, em virtude dos trabalhos conduzidos pelo Instituto Agronômico, pôde-se afirmar, em tese, que dentre os fertilisantes inorgânicos, os fosfatos nas mais diferentes formas destacam-se no acréscimo da produção vegetal.

Mas, apesar de individualmente o fósforo constituir o elemento mais importante, são as fórmulas completas, isto é, as que contêm N, P, K que fornecem os melhores resultados experimentais, em relação às culturas principais do Estado de S. Paulo.

Contudo, a complexidade do problema solo-fósforo-planta é mais acentuada e podemos dizer, que a sua importância agronômica é um fato comprovado em todos os países, daí decorrendo as inúmeras tentativas levadas a frente, com o intuito de traduzir quimicamente a disponibilidade em que se apresentam os fosfatos do solo, às culturas.

Em geral, a questão tem sido encarada ora sob um prisma ora sob outro, nos diferentes países, faltando uma visão de conjunto que equacionasse o problema.

Em resumo, os processos que têm sido empregados na solubilização dos fosfatos são os seguintes:

Dyer (23)⁵⁴, em 1894, propôs o ácido cítrico a 1% como solução extratora de fosfatos, admitindo que a acidez desta solução era próxima a com que trabalham as radículas das plantas, no fenômeno da nutrição vegetal.

Este modo de extrair e suas variações têm sido mais usados que qualquer outro, não só para a extração dos fosfatos como também do potássio.

No caso particular dos fosfatos a extração com ácido cítrico a 0,5%, 1% e 2% comparados com o teor total, e ainda comparados com os dados experimentais agronômicos encontrou na escola alemã franca aceitação.

Os trabalhos de Lemmermann (37)⁷ e colaboradores são clássicos. Assim, os dados do quadro IX foram obtidos por aquele autor.

Quadro IXRelação entre P₂O₅ extraído por processo químico e
e necessidade de adubação

Solos Nº	P ₂ O ₅ total mg	P ₂ O ₅ ac. cítrico	Necessidade de adubação	Solubilidade relativa %
9	814	445	nenhuma	54,6
2	158	53	"	33,5
1	48	20	"	41,5
10	158	14	pouca	8,8
5	93	13	"	14,0
3	70	14	muita	20,0
4	50	10	"	20,0
6	84	15	"	17,8
7	148	21	"	14,2
8	80	16	"	20,0

Observa Lemmermann que os solos cuja solubilidade relativa, isto é, relação $\frac{\text{mg P}_{2}\text{O}_{5} \text{ extraído ac. cítrico}}{\text{mg P}_{2}\text{O}_{5} \text{ total}}$

foi superior a 25% não necessitaram de adubação fosfatada e os que apresentaram aquela relação menor que 25% reagiram.

Mais tarde, conclue que um solo apresentando solubilidade relativa, igual ou superior a 25% não necessita de fósforo desde que a quantidade de P₂O₅ extraída com ácido cítrico seja superior a 25 mg. Entre 20 e 25 mg os resultados são duvidosos e com um teor inferior a 20 mg de P₂O₅, extraído com ácido cítrico, recomenda a adubação.

Fraps (32)³⁵ preconizou o uso de HNO₃ 0,2 N e admitia extrair o ácido fosfórico realmente ativo na alimentação vegetal, mas hoje este método não têm largo emprêgo.

Van Spuij (66) compara os dados obtidos, extraíndo fósforo com HCl concentrado, ácido cítrico, a 0,5% a 1%, HNO₃ 0,2 N e o teor total, com os resultados experimentais agrônômicos.

Os solos com que trabalha são identificados mediante análise com HCl e 10% sendo estes os dados:

Quadro X

Caraterísticas dos solos trabalhados por van Spuij

Solos	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% CaO	% MgO	% CO_2
A	0,826	1,203	0,932	0,150	0,215
B	2,460	3,694	0,694	0,107	0,015
C	1,945	1,998	0,761	0,122	0,150
D	3,247	3,319	0,934	0,232	0,100
E	2,007	2,154	1,033	0,158	0,225
F	2,511	2,708	3,655	0,253	1,15
H	2,055	2,312	0,903	0,176	0,135
K	1,883	2,755	0,632	0,194	0,105
L	2,870	2,652	0,963	0,203	0,300
M	1,039	2,161	0,776	0,126	0,125
N	2,586	6,854	0,967	0,193	0,150
O	2,672	2,149	0,914	0,186	0,125
P	2,236	4,218	2,882	0,205	1,985
Q	1,870	4,528	0,864	0,212	0,345
R	1,515	3,092	1,033	0,438	0,275

Como vemos são solos de baixo teor em sesquióxidos, pois, a amostra de maior % em Fe_2O_3 , é a N com 6,854% e com Al_2O_3 é a amostra D com 3,247%. Por outro lado, são ricos em carbonatos de cálcio e magnésio, conforme os números da 3ª, 4ª e 5ª colunas.

Os resultados conseguidos nas dosagens dos fosfatos, com as diferentes extrações são os do quadro XI.

Quadro XI

Diferentes extrações de fosfatos, conforme
van Spuij

Solos	P ₂ O ₅ total mg	P ₂ O ₅ HCl 10% mg	P ₂ O ₅ ac. cítrico 1% mg	P ₂ O ₅ ac. cítrico 0,5% mg	P ₂ O ₅ HNO ₃ 0,2 N mg
A	180	161	67	35	32
B	178	151	31	19	20
C	182	157	26	16	17
D	246	216	89	45	44
E	214	159	72	35	35
F	364	316	147	79	74
H	215	163	32	15	18
K	223	186	89	47	43
L	253	215	110	54	58
M	184	174	76	42	44
N	253	203	32	12	19
O	278	213	129	67	66
P	1096	981	635	411	353
Q	204	181	44	26	28
R	275	243	104	56	50

São solos ricos em fosfatos e as conclusões apresentadas depois de comparar com os dados agrônômicos, são estas.

O teor total e o extraído em HCl a 10% não estão relacionados com os resultados experimentais.

Os teores obtidos com ácido cítrico a 1% e 0,5% evidenciam alguma relação, especialmente se interpretados como preconiza Lemmermann, sendo os teores obtidos com ácido cítrico a 0,5% os melhores.

O HNO₃ 0,2N também forneceu bons resultados.

Thornton, Conner e Fraser (60)³³ usaram HCl 0,75 N para testes rápidos de fertilidade do solo, mas com pouco sucesso.

Morgan (46)³³ usou ácido acético 0,52 N com acetato de sódio a 10%, também para testes rápidos de fertilidade, sendo ainda agora muito usada. O pH da solução é 4,8.

Hibbard (35), usou ácido cítrico, ácido oxálico, ácido clorídrico, ácido acético, em diferentes concentrações, diversas relações entre terra e solução, extraíndo por percolação e por equilíbrio, chegando à conclusão que o ácido cítrico e oxálico não são apropriados para a dosagem dos fosfatos disponíveis, porque formam com Fe, Al etc. complexos. Recomenda a extração com 3 ou mais diferentes concentrações de ácido para obter uma idéia mais aproximada.

Truog (63) conclue que a extração de fosfatos facilmente disponíveis é obtida com H_2SO_4 0,002 N, tamponado com $(NH_4)_2SO_4$, a pH=3.

Este método tem largo emprego nos EE.UU. sendo mesmo recomendado pelo recente Comité de uniformização de métodos de análises de solos (53), juntamente com o método de Morgan.

Egner (25)⁷ recomenda o emprêgo de uma solução de lactato de cálcio 0,02 N com HCl 0,01 N, para extrair fosfatos. O pH desta solução é 3,5. É empregada na Suécia com resultados!

A interpretação dos dados obtidos com o método de Egner deverá, segundo o próprio autor, levar em consideração também a natureza do solo, isto é, se argiloso, arenoso, turfoso etc., pois, o mesmo dado analítico terá significação diferente conforme o solo.

Lohse e Ruhnke (39) usam uma solução de $KHSO_4$ 0,01 M, com pH=2. A extração é feita na proporção de 2 g de terra e 400 cm³ de solução e os resultados obtidos são sempre superiores aos conseguidos pelo método de Truog.

Puri e Ashgar (54) empregam o clássico processo do CO_2 na extração, por meio de um tubo em U, obtendo resultados comparáveis.

Um estudo relativamente completo sôbre os processos de extração dos fosfatos, até 1935, é descrito por Behrens (7). Cita êste autor, inúmeros compostos minerais e orgânicos, empregados na mobilização dos fosfatos, compara os diferentes resultados e relaciona-os com os processos biológicos.

Fraps e Fudge (33), em trabalho recente, após estudarem alguns extratores, apresentam os dados do quadro XII que representam as médias de análises.

Quadro XII

Diferentes extrações de fosfatos, conforme Fraps e Fudge

	P ₂ O ₅ total %	H ₃ PO ₄ em p.p.m.			
		HNO ₃ 0,2 N	HCl 0,75 N	H ₂ SO ₄ 0,002N	ac. acético 0,52 N
média de 12 análises	0,032	11	11	12	4
média de 9 análises	0,028	22	22	26	9
média de 13 análises	0,056	79	58	62	16

Concluem que os métodos químicos determinam a maior ou menor solubilidade dos fosfatos, mas não a sua disponibilidade às plantas, aconselhando que a interpretação química dos resultados, deveria ser completada por dados agrônômicos.

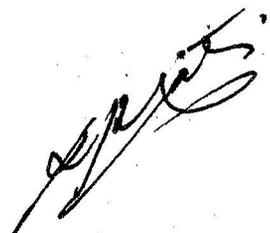
Como vemos, esta é a situação em que está o problema. Muitos dados analíticos, muitos dados agrônômicos, algumas conclusões positivas ao lado de inúmeros resultados contraditórios. Mas, era necessário que chegassemos a êste estágio para que nova orientação fosse dada à questão.

O primeiro fato evidente é que todos os processos de extração dos fosfatos, até agora usados, são de natureza convencional, isto é, não estão apoiados num fenômeno ou numa condição estabelecida. Como exemplo oposto, temos os catiô-

nios K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} etc. que em geral procuramos determinar o teor trocável, isto é, aquêlê teor que ocorre em determinado lugar nos coloides do solo, independentemente da solução extratora.

O ideal seria uma solução extratora que levasse em conta não só as peculiaridades da planta, como exigência em fosfatos, ciclo vegetativo, ou econômico etc., como também as características do solo.

Mas, diante da impossibilidade de conseguir tal solução, que satisfaça a tôdas culturas, solos e climas, o caminho mais acertado é procurar extrair os fosfatos, tomando-se como base o próprio solo e levando em conta o aspecto coloidal da questão.



IV - OS FOSFATOS SOB O PONTO DE VISTA COLOIDAL E A NUTRIÇÃO VEGETAL

Sabemos que, à luz da químico-física, os coloides representam um estado da matéria e não propriamente, uma forma ou natureza, pois, admitindo-se como número limitantes 100 milimicra e 1 milimicron, as partículas coloidais, também denominadas micelas, apresentam diâmetro médio enquadrado naqueles números.

Partículas cujo diâmetro é maior que 100 milimicra pertencem às suspensões grosseiras e quando menores que 1 milimicron, caem no domínio das soluções moleculares. Sendo assim, qualquer elemento composto, etc., poderá atingir o estado coloidal, desde que as condições sejam favoráveis.

Sabemos que a relação entre a superfície e a massa é proporcional ao grau de divisão das partículas materiais e os fenômenos, cuja sede reside na superfície, intensificam-se com o grau de divisão.

Esta é a razão que localiza a propriedade de adsorção na fração coloidal do solo, fenômeno observado no século passado, mas que encontrou a mais ampla significação somente há algumas décadas.

Podemos imaginar, num material tão heterogêneo e variável como o solo a dificuldade existente em classificar seus constituintes coloidais e a clássica divisão, em componentes minerais e orgânicos, ainda é a mais satisfatória.

Os componentes minerais podem ser de um modo geral, considerados formados por certas argilas do tipo caolinita, tipo montmorillonita etc.; óxidos de ferro, alumínio, titânio, manganês, com grau variável de hidratação; sílica, certos silicatos como a mica etc.

A parte orgânica muito mais complexa e menor estudada, recebe a denominação genérica de humus, estando grande parte ligado aos componentes minerais, funcionando como uma unidade.

Enquanto os catiônicos ocupam uma posição, relativamente bem definida no complexo coloidal, tem-se verificado a presença do fósforo como integrante interno dos coloides minerais (2), como importante componente do humus; combinado com Ca, Mg, Al, Fe, Ti, Mn etc., e adsorvido na forma de PO_4^{---} , pelos geis de Fe_2O_3 , nH_2O_3 , nH_2O , Al_2O_3 , nH_2O , $\text{TiO}_2\text{nH}_2\text{O}$ e outros.

Conforme as características do solo, uma forma predomina sobre a outra, mas sempre ocorre a coexistência das formas citadas.

Vemos agora, qual a razão de dificuldade em se obter um processo de extração do fósforo, que sirva a todos os solos.

A adsorção sofrida pelo PO_4^{---} em presença de geis, tem sido muito estudada e hoje é aceita como um dos fatores de primeira ordem na retenção daquele aniônio.

Murphy (47) após longo trabalho, conclue que ao lado adsorção efetuada pelos diferentes sistemas de ferro, alumínio, a adsorção determinada pela caolinita é de elevada importância na fixação dos fosfatos. Porém, Coleman (17) esclarece que a adsorção verificada pela caolinita e montmorillonita na fração argila dos solos, é atribuída ao ferro e alumínio que essas argilas encerram.

Eliminando ferro e alumínio, a adsorção torna-se de pequena monta conforme os dados que o autor apresenta.

Restam, portanto, como verdadeiros responsáveis principais, pelo fenômeno da retenção dos fosfatos, os geis de Fe_2O_3 , nH_2O ; Al_2O_3 , nH_2O , Ti , nH_2O , etc.

Russel e Prescott (57)⁴⁷ já evidenciavam a influência dos compostos de ferro, alumínio, e sílica coloidais na retenção dos fosfatos, mas os trabalhos de Lichtenwalner, Plenner e Gordon (38), com geis de óxidos de ferro e alumínio, preparados, iniciaram uma nova fase de investigações, cujo progresso e alcance têm sido elevados.

Os estudos de Mattson (43) sôbre as propriedades dos geis e suas relações diretas e indiretas com os fosfatos, têm esclarecido enormemente o assunto, sob o ponto de vista teórico.

Ravikowitch (55) e (56) estuda a adsorção do PO_4^{---} pelos coloides do solo e sua libertação, apontando a ação dos hidróxilos na troca com PO_4^{---} .

Sintetizando, podemos dizer que as pesquisas mais recentes e conduzidas sob a orientação da químico-física, estabeleceram que a ocorrência de fosfatos no solo não se faz como compostos definidos, mas conforme fosfatos coloidais essencialmente, ou como participantes de sistemas coloidais.

Como já têm sido verificado, os fosfatos adsorvidos nos geis dos óxidos hidratados e mesmo os fosfatos de ferro alumínio, são perfeitamente assimilados pelas plantas, sendo portanto considerados como importante fonte supridora.

Nagaoka (48) trabalhando com os fosfatos de ferro e alumínio na adubação de arroz, verificou considerável acréscimo na produção, determinado por aquêles fertilizantes.

Usando o superfosfato duplo como referência, isto é, atribuindo-lhe um efeito fertilizante 100, os dados apresentados são os seguintes:

Quadro XIII

	1º ano	2º ano	3º ano	4º ano	média
Superfosfato duplo	100	100	100	100	100
Fosfato férrico	140	141	399	58	184,5
Fosfato ferroso	87	88	194	44	130
Fosfato de alumínio	92	145	514	112	216
Fosfato de cálcio	117	110	161	118	126,5

Conforme êstes resultados, vemos que tanto o fosfato férrico como o de alumínio mostraram-se mais fertilizantes que o superfosfato duplo, no decorrer da experiência, pois suas médias de produção demonstram êste fato.

O fosfato ferroso, normalmente deveria produzir resultados até inferiores aos citados, porque o íon Fe^{++} não é bem tolerado em quantidades apreciáveis, pelas plantas.

Truog (64)⁴⁷ verifica que os fosfatos de ferro e alumínio precipitados produzem crescimento normal nas plantas.

Ellet e Kill (26)⁴⁷ usando hidróxidos de ferro e alumínio como fixadores de fosfatos, provenientes do $Ca(H_2PO_4)_2$ e superfosfatos, comprovam também, que os fosfatos adsorvidos, estão ao dispor das plantas.

Lichtenwalner, e colaboradores (38) chegam à conclusão que os vegetais utilizam os fosfatos adsorvidos pelos geis dos óxidos hidratados de ferro e alumínio.

Wiley e Gordon (69) chegam às mesmas conclusões anteriores.

Tiulin (61) trabalhando com geis de óxido hidratado de ferro saturados com PO_4^{---} , segundo uma técnica adequada, consegue demonstrar, que realmente, há absorção de fosfatos por parte da aveia e encara o fato sob um ponto de vista coloidal.

Expõe em seguida uma teoria, elaborada por Kargin e não publicada, segundo a qual a adsorção dos fosfatos e mesmo a desorção (fenômeno inverso à adsorção) teriam lugar na camada elétrica dupla das partículas coloidais, de maneira que o aniônio PO_4^{---} estaria sujeito, à semelhança dos catiônios, a um fenômeno de troca com outros aniônios.

Em lugar de admitir, como a maioria dos autores, que o fosfato adsorvido faça parte da rede cristalina, supõe-se que o radical PO_4^{---} penetra entre as duas camadas de íônios de micela coloidal, tornando-se dessa maneira suscetível de troca com outros aniônios. Esta teoria, relativamente avançada, parece-nos que vem sendo confirmada pelos resultados analíticos em todos os pormenores.

Do que acabamos de ver, uma importante conclusão podemos tirar: os fosfatos quer admitindo-os adsorvidos aos óxidos de ferro, alumínio etc., quer combinados quimicamente, ao ferro, alumínio, etc., são perfeitamente assimiláveis pelas plantas.

O alcance dêste fato é muito grande para as nossas condições, porque vem demonstrar a improcedência do receio que temos, em geral, manifestado, em relação à retrogradação dos fosfatos solúveis frente ao ferro, alumínio etc., existentes no solo.

V - A EXTRAÇÃO DO P_2O_5 SOB O PONTO DE VISTA COLOIDAL

Já em 1916 Russel e Prescott (57)⁴⁷ haviam observado que a capacidade de extrair fosfatos do solo, com soluções 0,1 Normal dos ácidos oxálico, cítrico, sulfúrico, nítrico e clorídrico era a seguinte: ac. oxálico > ac. cítrico > ac. sulfúrico > ac. nítrico clorídrico.

Tamm (59), para estudar o movimento do ferro através dos horizontes no solo, usou uma solução saturada de oxalato ácido de potássio.

Mais tarde passa a usar uma solução contendo 0,2 moles de oxalato ácido de amônio e 0,075 moles de oxalato neutro de amônio por litro, para estudar a migração do ferro, alumínio e sílica. O pH desta solução é 3,25.

Lundblad (41), também usou a solução de Tamm modificada para estudar a migração dos sesquióxidos e sílica, nos diferentes horizontes de podsol e outros tipos de solos.

Recentemente, Lajoie e De Long (36), usando a solução de Tamm para estudar alguns solos do Canadá, concluem entre outros fatos, que tal solução se apresenta como bom extrator dos fosfatos do solo.

Os dados obtidos são os do quadro XIV.

Quadro XIV

Teores em P_2O_5 extraídos com a solução de Tamm nos solos do Canadá

Solos	H o r i z o n t e s				
	A ₀	A ₂	B ₁	B ₂	C
	P_2O_5 %	P_2O_5 %	P_2O_5 %	P_2O_5 %	P_2O_5 %
1	0,086	0,017	0,081	0,068	0,038
2	0,118	0,039	0,083	0,073	0,047
3	0,206	0,053	0,041	-	0,050

1 - Podzol

2 - Brown Podzol

3 - Ill-drained podzol

Os números indicam-nos ser a solução de Tamm, um solvente apropriado não só para os sesquióxidos, como tem sido em pregado até agora, mas também para os fosfatos.

Demolon e Bastisse (18) estudando a químico-física dos aniônios no solo, chega a interessantes resultados, como mostra o quadro XV, sobre a extração dos fosfatos.

Os dados do quadro XV foram obtidos, tratando-se 10 g do solo com 200 cm³ de solução contendo 20 equivalentes miligramas do aniônio por litro. São, portanto, soluções 0,02 N em relação ao aniônio.

Para a sílica foi preparado um hidrosol, neutralizando uma solução de silicato de potássio com HCl e dializando para eliminar o KCl formado. Diluindo obteve uma solução com 20 eq.mg por litro.

Para os humatos empregou uma dispersão neutra de ácido húmico em KOH, da mesma concentração em peso que a da sílica.

Os números do quadro indicam a extração conseguida, admitindo-se a extração aquosa = 100. Na última coluna está indicada a extração efetuada pela água destilada, expressa em mg de P₂O₅, de maneira que para calcular a quantidade em mg de P₂O₅ extraída de 100 g de solo, devemos multiplicar a extração em água destilada pela extração da solução desejada e dividir o resultado por 10.

Como vemos, a eficiência de extração dos fosfatos é muito pequena nos aniônios Cl⁻, NO₃⁻ e relativamente grande nos outros e é interessante examinar a ação dos humatos e da sílica coloidal na libertação dos fosfatos, que os dados indicam ser muito ativa.

No momento, porém, queremos frisar a ação do aniônio (COO)₂⁻ como um bom mobilizador do PO₄⁻, que, praticamente, se apresenta com capacidade similar a do citrato.

A Secção de Agrogeologia do Instituto Agronômico, há muito que vem empregando para a extração de fosfatos, dos solos do Estado de S.Paulo, uma solução preparada da seguinte maneira:

apert.

Quadro XV

Teores em mg de P₂O₅ extraídos com diferentes aníons, conforme Demolon e Bastisse

Solos	pH	KCl	KNO ₃	Citrato potássio	Oxalato potássio	humatos potássio	hidrosol sílica	silicato potássio	água destilada
1	7,0	38	38	173	149	122	149	511	0,114
2	6,4	51	51	250	211	185	149	984	0,192
3	8,2	73	73	254	300	169	175	266	0,210
4	8,2	47	42	280	316	135	169	153	0,240
5	8,0	72	79	284	365	140	190	230	0,253
6	8,0	61	65	291	352	151	199	123	0,368
7	6,4	41	52	192	182	159	134	388	0,464
8	8,0	83	83	294	363	134	164	164	0,325
9	6,6	22	37	103	117	125	88	541	0,192
10	7,0	47	43	87	130	58	71	260	0,630
11	6,6	153	153	507	307	307	200	1507	0,028
12	7,0	146	163	397	312	198	217	677	0,071
13	6,4	120	108	348	301	197	178	674	0,142

A 1 volume de uma solução normal em ácido oxálico, adicionamos 3 volumes de outra solução normal em oxalato de potássio.

A solução resultante apresenta um pH=3,7 e tem-se mostrado muito adequada na extração de fosfatos, quando comparada com outras.

Assim, depois de usar HNO_3 0,2 N, H_2SO_4 0,2 N solução de Morgan (ácido acético + acetato de sódio com pH 4,8); oxalato de potássio N, com pH 6,92; ácido oxálico N; ácido cítrico a 2%, concluímos que a solução tampão de ácido oxálico e oxalato de potássio é mais eficiente na extração dos fosfatos, conforme o quadro XVI.

Como era esperado a ação do HNO_3 e H_2SO_4 0,2 N na mobilização dos fosfatos foi pouco eficiente apesar do baixo pH que essas soluções devem apresentar.

A solução de Morgan (ácido acético + acetato de sódio com pH=4,8) e o ácido cítrico a 2% deram traços de fosfatos, sendo a extração do ácido cítrico pouco superior, mas mesmo assim, esperavamos resultados bem maiores, conhecida como é a ação deste ácido na solubilização dos fosfatos.

Comparando o ácido oxálico N, oxalato de potássio N e a solução $1(\text{COOH})_2\text{N} + 3(\text{COOK})_2\text{N}$, vemos que esta última foi mais eficiente.

É interessante verificar que as três soluções apresentam a mesma normalidade e devemos atribuir como causa às diferentes capacidades de extrair os fosfatos, ao pH e fatores correlatos, pois, o fator concentração é o mesmo.

Qual seria o fenômeno que tem lugar quando os iônios $(\text{COO})_2^{--}$ entram em contato com o solo, arrastando os iônios PO_4 ? Haveria uma complexação do ferro, alumínio, manganês, etc., e conseqüente libertação do aniônio PO_4^{--} , ou simplesmente uma troca entre os aniônios $(\text{COO})_2^{--}$ e PO_4^{--} ?

A primeira hipótese é aceita pela maioria dos autores e a segunda apesar de esboçada, ainda não foi muito estudada.

Quadro XVI

Extração dos fosfatos com diferentes soluções

Nº	HNO ₃ 0,2 N		H ₂ SO ₄ 0,2N		CH ₃ COOH 2%		Ac. Cítrico 2%		(COOH) ₂ N		(COOK) ₂ N		(COOH) ₂ N+(COOH) ₂ N	
	Eq. mg	mg	Eq. mg	mg	Eq. mg	mg	Eq. mg	mg	Eq. mg	mg	Eq. mg	mg	Eq. mg	mg
1	0,158	3,74	0,46	10,90	tr.	tr.	0,08	1,9	0,75	17,77	0,12	2,84	1,16	27,5
2	0,092	2,18	0,22	5,21	tr.	tr.	0,05	1,2	0,68	16,12	0,10	2,37	0,92	21,8
3	0,14	3,32	0,51	12,09	tr.	tr.	0,07	1,7	1,06	25,12	0,13	3,08	1,40	33,18

Qualquer das hipóteses admite, como vimos, a existência de geis de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e outros, no solo.

Uma vez que, o teor em óxidos hidratados é relativamente alto nos solos do Estado de São Paulo, devemos dar particular atenção, como fonte supridora dos vegetais, aos fosfatos adsorvidos pelos geis dos óxidos hidratados, pois, não encontramos minerais fosfatados em nossos solos e a matéria orgânica sempre escassa, em virtude da ação dos fatores climáticos estarem associados aos fatores microbiológicos na sua destruição.

Os nossos solos apresentam os seguintes teores médios em SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 conforme os dados de Paiva Netto (50) que constam do quadro XVII.

Quadro XVII

Teores percentuais médios em SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 nos solos do E. S. Paulo

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
Solos do Arqueano	10,2	13,9	4,4	0,6	1,10
Solos do Glacial	14,0	24,0	9,0	1,0	0,49
Solos do Corumbataí	12,3	17,0	13,0	1,1	0,63
Solos da Série de S. Bento:					
A) Arenito Botucatu	3,8	4,6	2,1	0,8	0,73
B) Terra roxa	11,1	24,4	30,6	7,1	0,54
Solos do Caiuê	3,4	4,4	1,2	0,4	0,53
Solos do Bauru	4,8	4,1	1,4	0,4	0,91

A terra roxa é a mais rica em óxidos hidratados e temos verificado que sua capacidade de adsorção de fosfatos é mais intensa, tendo sido por essa razão, escolhida para os nossos estudos.

As características químicas interessantes de duas amostras trabalhadas são as que constam do quadro XVIII.

Quadro XVIIICaraterísticas químicas de duas amostras de "terra roxa"

Solos	pH	Mt. org. g	N % g	CaO % g	K ₂ O % g	SiO ₂ % g	Al ₂ O ₃ % g	Fe ₂ O ₃ % g	TiO ₂ % g
400 a	7,0	6,29	0,450	0,58	0,023	8,1	22,2	28,5	6,5
409 a	6,0	4,42	0,309	0,24	0,028	7,3	22,2	26,6	6,8

Estudamos êstes solos extraíndo os elementos que nos interessavam empregando a percolação, conforme técnica descrita por Paiva Netto (51).

O tubo percolador permitindo uma extração contínua facilitou-nos trabalhar o mesmo material, com diferentes soluções extratoras; assim, iniciamos passando 100 cm³ de HNO₃ 0,2N e depois mais 100 cm³ sôbre 10 g de terra. Nestas duas frações designadas por I e II, dosamos o PO₄⁻⁻⁻, Ca^{..}, Fe^{...}, Al^{....} e Mn^{..}.

Passamos depois 100 cm³ de água destilada para lavar o excesso de HNO₃ e finalmente passamos 2 vêzes 100 cm³ de (COOH)₂ N + 3(COOK)₂ N, dosando na solução percolada, os mesmos elementos. O quadro XIX resume os resultados analíticos obtidos.

Os métodos analíticos empregados foram os seguintes: Os fosfatos dosamos colorimêtricamente usando a glicose como redutor, sendo os detalhes adiante descritos. O cálcio pelo método clássico permanganimétrico, o ferro usando o dicromato de potássio como oxidante, o alumínio é dosado por acidimetrica usando-se um artifício de complexação (50); o manganês também por colorimetria na forma de permanganato, sendo o oxidante o persulfato de amônio.

Os dados do quadro XIX indicam-nos o seguinte: O elemento cálcio não está ligado aos fosfatos, pois, os primeiros 100 cm³ de HNO₃ 0,2 N extraíram todo o cálcio, retirando mínima quantidade de PO₄⁻⁻⁻. Na segunda porção de HNO₃ 0,2 N não encontramos o cátionio cálcio. Nas duas extrações seguintes, com a solução que contém o aniônio (COO)₂⁻⁻⁻, a quantidade de PO₄⁻⁻⁻ foi relativamente grande.

Para comprovação, em outras duas porções de terra das mesmas amostras, invertemos a marcha da extração. Assim, passamos em primeiro lugar a solução de oxalato em duas frações de 100 cm³ sôbre 10 g de terra em tubo percolador e depois a solução de HNO₃ 0,2 N, obtendo os resultados do quadro XX.

O quadro XX esclarece-nos que a solução de oxalato extrai os fosfatos sem solubilizar o cálcio, pois, êste elemento é extraído totalmente pela solução de HNO₃ 0,2 N, passada posteriormente.

Os números obtidos atestam que realmente não há relação entre a extração dos fosfatos e do cálcio e ainda mais, devemos concluir que êste elemento nao insolubiliza o PO_4^{---} em nossos solos.

A extração do alumínio conforme o quadro XIX, também parece não estar relacionada com a dos fosfatos, pelos dados obtidos. O único elemento que talvez tenha ligação com a extração dos fosfatos, é o ferro. De fato, os números mostram alguma correlação, mas mesmo assim, não muito evidente. Por exemplo, comparando as extrações em Fe⁺⁺⁺ e PO_4^{---} do 400 I e 400 II vemos que há o mesmo número de mg de ferro, para valores bem distintos de PO_4^{---} . O mesmo acontece com o 409 I e II.

Seria mais racional admitir uma troca de aniônios conjuntamente com uma complexação do Fe, Al etc.

Os dados obtidos em inúmeras determinações, nos diferentes tipos de solos, parecem confirmar uma troca de aniônios e uma complexação do ferro, alumínio etc.

Um estudo muito importante para esclarecer a adsorção de fosfatos e a sua libertação por meio de troca com outros aniônios, foi feito por Dikman e Bray(22) que usaram como material adsorvente caolinita e como aniônio para a troca o fluoreto.

A escolha recaiu sôbre o F⁻ porque é o mais eletronegativo dos aniônios as aniônios apresentando ainda, outras vantagens.

Quadro XIX

Formas de ocorrência do PO_4 no solo tipo "terra roxa"

Amostras	H N O ₃		0,2 N		1(COOH) ₂ N		3(COOK) ₂ N		mg Mn %	mg solo	mg Fe %	mg Al %	mg Mn %
	Eq. mg PO_4	% g solo	Eq. mg PO_4	% g solo	Eq. mg PO_4	% g solo	Eq. mg PO_4	% g solo					
400a I	0,145	3,40	580	44,4	144	19,2	1,03	24,4	nihil	206,7	319,0	20,0	5,0
400a II	0,055	0,13	tr.	7,4	não dosado	não dosado	0,56	13,3	nihil	206,7	272,0	5,0	5,0
Soma	0,200	3,53	580	51,8	-	19,2	1,59	37,7	nihil	413,4	591,0	25,0	9,0
409a I	0,14	3,3	240	55,5	162,0	28,6	0,99	23,5	nihil	258,4	287,6	9,0	5,5
409a II	0,07	0,16	tr.	7,4	25,0	não dosado	0,59	14,0	nihil	232,6	245,8	5,5	5,5
Soma	0,210	3,46	240	62,9	187,0	28,6	1,58	37,5	nihil	492,4	533,4	14,5	14,5

Quadro XX

Formas de ocorrência do PO_4 no solo tipo "terra roxa"

Amostras	1(COOH) ₂ N		3(COOK) ₂ N		HNO ₃ 0,2 N		mg Ca	mg P_2O_5	mg P_2O_5	mg Ca
	Eq. mg PO_4	% g solo	Eq. mg PO_4	% g solo	Eq. mg PO_4	% g solo				
400 a I	1,18	27,9	tr.	0,09	2,1	556	tr.	0,7	tr.	218
400 a II	0,36	8,5	tr.	0,03	0,7	tr.	tr.	1,4	tr.	tr.
409 a I	1,14	27,0	tr.	0,06	1,4	218	tr.	0,9	tr.	tr.
409 a II	0,54	12,8	tr.	0,04	0,9	tr.	tr.	0,9	tr.	tr.

De acôrdo com os dados obtidos pelos autores mencionados haveria uma troca aniônica, similar a que se processa entre os catiônios.

Mais recentemente, Bray e Kurtz (12) evidenciaram que os fosfatos adsorvidos no solo são de muita importância na alimentação vegetal, havendo um paralelismo entre o teor adsorvido e o teor solúvel em ácidos ou ácidos contendo um "buffer". Ainda mais, frisam a necessidade de se conhecer o teor adsorvido, afim de compreender-se a função desempenhada pelo PO_4^{---} na fertilidade do solo.

Como solução extratora preconizam NH_4F 0,5 N com $pH=7$, para o PO_4^{---} adsorvido e para o teor adsorvido somado ao teor solúvel extraem em primeiro lugar com HCl 0,1 N e depois com NH_4F 0,5 N.

Procuramos conhecer o teor extraído com NH_4F dos nossos solos e adotamos uma solução normal em NH_4F , tendo um $pH=7$. Comparando os resultados obtidos com a extração promovida pelo fluoreto com a obtida com a solução de 1 volume de $(COOH)_2N + 3$ volumes de $(COOK)_2N$ temos o quadro XXI.

Quadro XXI

Extração do aniônio PO_4^{---} com NH_4F e $(COOH)_2 + (COOK)_2$

	Solução extratora NH_4F N $pH = 7,0$		Solução extratora $1(COOH)_2N + 3(COOK)_2N$	
	Eq. mg PO_4 %g	mg P_2O_5 %g	Eq. mg PO_4 %g	mg P_2O_5 %g
	solo	solo	solo	solo
406 a I	0,54	12,8	0,65	15,4
406 a II	0,36	8,5	0,28	6,6
409 a I	1,20	28,4	1,14	27,0
409 a II	0,70	16,6	0,54	12,8
5 I	1,20	28,4	1,35	32,0
5 II	0,34	8,1	0,36	8,5
7 I	0,74	17,5	0,80	19,0
7 II	0,25	5,9	0,27	6,4

As amostras 406 a e 409 a são representantes típicas de terra roxa, 5 e 7 de terra massapé. Cada amostra foi extraída 2 vezes no tubo percolador usando-se cada vez 100 cm^3 da solução extratora e estão simbolizadas por I e II.

Preferimos usar a solução de NH_4F N em lugar de 0,5 N para comparar os resultados com a extração executada pela solução de oxalato (1 volume de $(\text{COOH})_2\text{N}$ + 3 volumes de $(\text{COOK})_2\text{N}$), conforme já dissemos.

É interessante observar a proximidade dos resultados obtidos com as duas soluções extratoras o que indica a predominância da forma adsorvida em que se encontra o PO_4^{---} em nossos solos.

Creemos que a solução "buffer" de ácido oxálico e oxalato de potássio é mais indicada que a de NH_4F por algumas razões. Assim, a percolação com o "buffer" é mais rápida, a determinação é mais fácil e os resultados analíticos são praticamente os mesmos.

Para obtermos maiores esclarecimentos sobre este importante assunto, isto é, a adsorção do PO_4^{---} no solo, estudamos a capacidade de fixação de alguns dos principais tipos de nossos solos em relação a aquêle aniônio.

Procedemos do seguinte modo: num tubo percolador colocamos 5 a 10 g de terra e adicionamos 200 cm^3 de solução de $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ 0,025 N, em função do PO_4^{---} . Terminada a percolação, lavamos o tubo e a amostra de solo com 300 cm^3 água destilada para remover a solução de fosfato retida e depois juntamos 100 cm^3 da solução de ácido oxálico contendo oxalato de potássio. Percolados os 100 cm^3 juntamos mais 100 cm^3 da solução extratora e dosamos o PO_4^{---} , em alíquotas nos dois percolados.

Os dados de interesse são os do quadro XXII.

As amostras 400, 402, 406, 409 e 415 são de terra roxa pura; a 489 e 490 terra roxa misturada; 115, 117 arenito Caiuá; 144 e 145 arenito Baurú; 421, 427 e 430 tipos massapé-salmouirão (Arqueano).

Como vemos a terra roxa pura, com baixa relação $\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$ foi a que mais adsorveu fosfato, vindo em seguida a terra roxa misturada 489 e 490.

Handwritten signature

Quadro Nº XXIIAdsorção de fosfato por alguns de nossos tipos de solos

Solos	PO ₄ ⁻⁻⁻ adsor- vido em eq.mg por 100 g de solo	P ₂ O ₅ adsorvido em g por 100 g de solo	Relação
			$\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$
400a I	9,00	0,213	0,34
400a II	1,20	0,028	0,34
402a I	8,80	0,208	0,45
402a II	0,64	0,015	0,45
406a I	8,82	0,209	0,37
406a II	0,94	0,022	0,37
409a I	9,10	0,216	0,38
409a II	1,04	0,025	0,38
400e I	12,38	0,293	0,23
400e II	1,20	0,028	0,23
406e I	9,70	0,230	0,28
406e II	1,09	0,026	0,28
409e I	12,60	0,299	0,25
409e II	1,00	0,024	0,25
415a I	10,00	0,239	0,36
415a II	0,86	0,070	0,36
489a I	4,50	0,107	1,06
489a II	0,26	0,006	1,06
490a I	6,86	0,163	0,80
490a II	0,56	0,013	0,80
115a I	0,88	0,021	0,56
115a II	0,05	0,001	0,56
117a I	0,47	0,011	0,37
117a II	0,01	0,0002	0,37
144a I	0,46	0,011	0,49
144a II	0,04	0,0009	0,49
145a I	0,61	0,014	0,76
145a II	0,01	0,0002	0,76
421a I	0,63	0,015	1,37
421a II	0,03	0,0007	1,37
427a I	1,08	0,026	1,07
427a II	0,10	0,002	1,07
430a I	0,39	0,009	1,30
430a II	0,01	0,0002	1,30

As amostras de terra tipo massapé-salmourão adsorveram pouco fosfato relativamente ao seu teor em argila e as amostras de solos arenosos procedentes do Caiuá e Baurú, fixaram menos ainda.

As amostras 400e, 406e e 409e, isto é, camadas localizadas a 3 metros de profundidade, adsorveram um pouco mais de fosfato que as camadas superficiais 400a, 406a, 409a respectivamente. Este fato vem indicar que a matéria orgânica não desempenha papel importante na adsorção de fosfatos, porquanto as camadas simbolizadas por e a 3 metros de profundidade são praticamente desprovidas naquela substância.

Outras conclusões que podemos tirar dos dados apresentados relacionam-se com a intensidade da adsorção. Vemos que para tôdas as amostras a primeira extração com a solução de ácido oxálico e oxalato de potássio removeu em torno de 90% do teor adsorvido, restando apenas 10% para a segunda extração, sugerindo que a adsorção do PO_4^{---} não apresenta o grau de intensidade que em geral se supõe. Ainda mais, vemos que em tôdas as outras amostras 115, 117, 144, 145, 421, 427 e 430 a adsorção foi muito baixa, indicando a possibilidade de lavagem dos fosfatos solúveis, quando empregados como fertilizantes, em oposição aos conceitos até agora tidos sobre a sua fixação, retrogradação etc., e inutilização às plantas.

Em poucas palavras, podemos dizer que estes dados vêm, mais uma vez, salientar a ação benéfica da adsorção dos fosfatos pelos nossos solos em lugar de considerá-la como prejudicial e devemos lastimar a baixa capacidade de adsorção de alguns tipos de solos do Estado de São Paulo.

A Secção de Algodão do Instituto Agronômico do Estado de São Paulo, obteve dados experimentais^(x), que constituem a melhor prova agronômica de que a inutilização do PO_4^{---} , pela adsorção promovida pelo solo, não se verifica em relação à cultura algodoeira

(x) Relatórios da Secção de Algodão do Instituto Agronômico do Estado de S. Paulo, 1941/2, 1942/3, 1943/4 e 1944/5, não publicados.

Assim, os ensaios conduzidos em diversas Estações Experimentais localizadas em diferentes pontos do Estado e durante alguns anos, esclarecem que os fosfatos solúveis do tipo do superfosfato, apresentam produções comparáveis às obtidas com outros tipos de fosfatos menos solúveis.

Conforme vemos pelo quadro XXIII o acréscimo anual médio determinado pelo superfosfato um pó é ligeiramente superior ao granulado, que por sua vez é equivalente ao serranofosfato.

Os teores médios em Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 neste tipo de solo, oscilam em torno de 15% para o Fe_2O_3 , 18% para o Al_2O_3 e 14% para o SiO_2 , isto é, as condições químicas para a inutilização do PO_4^{---} existem, mas não teve lugar, conforme atestam os resultados.

O quadro nº XXIV reúne a experimentação executada durante 4 anos e 2 anos em Campinas e Ribeirão Preto respectivamente, com os tratamentos especificados.

Os solos também correspondem ao tipo ideal para que se verificasse a inutilização do PO_4^{---} , porquanto a composição média de Campinas é a descrita anteriormente e a de Ribeirão Preto corresponde a 12% SiO_2 , 30,6% de Fe_2O_3 , 24% de Al_2O_3 .

Os dados experimentais permitem concluir sobre a equivalência do superfosfato, serranofosfato e farinha de ossos em Campinas e quanto a Ribeirão Preto o superfosfato mostrou-se mais eficiente, apesar dos acréscimos anuais serem baixos, para tôdas as formas de fertilizantes fosfatados.

Outros dados possui a Secção de Algodão, que fornecem sempre a mesma indicação, isto é, sobre a igualdade ou equivalência no valor fertilizante do superfosfato, serranofosfato e farinha de ossos degelatinados, mas o que especialmente nos interessa é verificar aquela igualdade em solos tipo terra roxa misturada e legítima com elevados teores em Fe_2O_3 e Al_2O_3 .

Então, sintetizando as conclusões sobre a adsorção e inutilização do PO_4^{---} sob o ponto de vista químico e agrônômico, verificamos o seguinte: a adsorção do PO_4^{---} , pelos solos ricos em Fe_2O_3 existe, mas esta adsorção não impede que as plantas o aproveitem para a sua alimentação.

Quadro Nº XXIIIValor comparativo de diversas fôrmas de fosfatosEstação Experimental de CampinasCaracterísticas essenciais do ensaio: 7 tratamentos, 6 repetições

Algodão em caroço, em arroba (15 quilos)
por alqueire (24.200 m²)

Tratamentos	ano			total	média	acréscimo (x)
	41/42	42/43	43/44			
N+K+Renaniafosfato.....	299,2	204,4	260	763,6	254,5	156,3
N+K+Serranafosfato.....	322,5	222,4	256	800,9	267,0	168,8
N+K+Cibrafosfato.....	285,0	176,7	217	678,7	226,2	128,0
N+K+Rofosfato.....	299,4	235,7	243	778,1	259,4	161,2
N+K+Superfosfato em pó.....	340,3	250,3	271	861,8	287,2	189,0
N+K+Superfosfato granulado.	336,7	214,8	254	805,5	268,5	170,3
N+K sem fosfato.....	154,0	76,5	64	294,5	98,5	-

(x) O acréscimo é anual médio em relação ao tratamento N+K sem fósforo.

Doses dos adubos

N - 30 quilos por Ha, na fôrma de salitre do Chile

P₂O₅ - 90 quilos por Ha, em diversas fôrmas

K₂O - 80 quilos por Ha, na fôrma de cloreto de potássio

Características essenciais do solo Características dos adubos

<u>Características essenciais do solo</u>		<u>Características dos adubos fosfatados</u>	
% média SiO ₂	14,0	Renaniafosfato	29% P ₂ O ₅
% média Fe ₂ O ₃	15,0	Serranafosfato	27% P ₂ O ₅
% média Al ₂ O ₃	18,0	Cibrafosfato	27% P ₂ O ₅
$\frac{SiO_2}{R_2O_3}$	0,86	Rofosfato	27% P ₂ O ₅
		Superfosfato pó	20,5% P ₂ O ₅
		Superf. granulado	20,5% P ₂ O ₅
Tipo de solo - terra-roxa misturada.			

Quadro nº XXIV

Valor comparativo de diversas fôrmas de fosfatos

Estações Experimentais de Campinas e Ribeirão Preto

Características essenciais do ensaio: 6 tratamentos, 4 repetições

Campinas

Ribeirão Preto

Algodão em caroço em arrobas

Algodão em caroço em arrobas

(15 quilos) por alqueire (24,200 m²)

(15 quilos) por alqueire (24,200 m²)

total média acrescimento (x)

ano ano ano

ano ano ano

ano ano ano

acrescimento(x)

ano ano

ano ano

ano ano

N+K+Serrana-

fosfato.....

N+K+Superfos-

fato.....

N+K+farinha

de ossos.....

N+K+cibra-

fosfato.....

N+K+sem

fósforo.....

sem adubo.....

(x) Acréscimo anual médio em relação ao tratamento N+K sem fósforo

(N - 20 Kg por Ha, na fôrma de salitre

(P₂O₅ - 80 Kg por Ha, em diversas fôrmas

(K₂O - 30 Kg por Ha, na fôrma de cloreto de potássio

Características essenciais dos solos

% média SiO₂ 14,0

% média Fe₂O₃ 15,0

% média Al₂O₃ 18,0

SiO₂ 0,86

R₂O₃ 0,46

Tipo de terra-roxa mist. Tipo de terra-roxa leg.

Características dos adubos fosfatados

Serranafosfato.....25% P₂O₅

Superfosfato.....20% P₂O₅

Farinha de ossos.....28% P₂O₅

Cibrafosfato28% P₂O₅

VI - A DESORÇÃO QUANTITATIVA DOS FOSFATOS

Uma vez conhecida a especificidade da ação da solução $1(\text{COOH})_2 \text{ N} + 3(\text{COOK})_2 \text{ N}$, no fenômeno mobilizador dos fosfatos do solo, é de interêsse saber, como se processa, sob o aspecto quantitativo, a solubilização daquele aniônio, através de extrações sucessivas.

Sabemos que o aniônio PO_4^{---} , do mesmo modo que outros iônios, sofrem uma solubilização gradativa, pela ação das substâncias extratoras.

Assim, passando-se diversas vês e sucessivamente 100 cm^3 de $1(\text{COOH})_2 \text{ N} + 3(\text{COOK})_2 \text{ N}$ ou de outro líquido extrator qualquer, num percolador contendo 10 g de terra, vamos verificar a presença de PO_4^{---} nas diferentes frações, indicando que a desorção do PO_4^{---} (fenômeno inverso da adsorção) nunca é total, na primeira extração.

Os quadros XXV e XXVI reúnem algumas extrações sucessivas em diferentes tipos de solos do Estado de S. Paulo, com a solução de ácido oxálico e oxalato de potássio.

Representando em ordenadas a quantidade de PO_4^{---} extraída, em Eq. mg; em abcissas os volumes de $1(\text{COOH})_2 \text{ N} + 3(\text{COOK})_2 \text{ N}$ veremos, que se esboça uma curva cuja expressão analítica, tem sido muito estudada.

Vageler e Alten (65) empregam pela primeira vez uma equação hiperbólica, para traduzir os fenômenos de adsorção dos iônios no complexo coloidal do solo.

Ainda é a equação, que mais satisfaz, mesmo para os fosfatos, para expressar de um modo quantitativo êstes fenômenos, apesar de nem sempre o solo se comportar como um mecanismo matemático, mas o seu uso por algum tempo, permitirá uma interpretação mais segura dos dados obtidos.

A equação que Vageler e Alten aplicam em geral a solos é, como dissemos, uma equação hiperbólica em função da assíntota, cuja expressão final é:

$$\frac{n}{y_2} - \frac{1}{y_1} = \frac{1}{T} \quad (1)$$

Quadro XXV

Extrações sucessivas de PO₄ no solo

S o l o s Percolação	-1-		-2-		-3-		-4-		-5-	
	Eq. mg PO ₄	mg P ₂ O ₅	Eq. mg PO ₄	mg P ₂ O ₅	Eq. mg PO ₄	mg P ₂ O ₅	Eq. mg PO ₄	mg P ₂ O ₅	Eq. mg PO ₄	mg P ₂ O ₅
I	1,20	28,44	0,52	12,32	1,25	29,62	1,16	27,49	1,22	28,91
II	0,38	9,00	0,20	4,72	0,40	9,48	0,38	9,00	0,19	4,50
III	0,28	6,64	0,18	4,27	0,27	6,40	0,21	4,97	0,16	3,79
IV	0,24	5,69	0,16	3,79	0,18	4,27	0,12	2,84	0,15	3,55
V	0,16	3,79	0,14	3,72	-	-	-	-	-	-
VI	0,12	2,87	-	-	-	-	-	-	-	-

Quadro XXVI

S o l o s Percolação	-6-		-7-		-8-		-9-		-10-	
	Eq. mg PO ₄	mg P ₂ O ₅	Eq. mg PO ₄	mg P ₂ O ₅	Eq. mg PO ₄	mg P ₂ O ₅	Eq. mg PO ₄	mg P ₂ O ₅	Eq. mg PO ₄	mg P ₂ O ₅
I	0,28	6,64	0,72	7,58	0,20	4,74	0,17	4,03	0,19	4,50
II	0,16	3,79	0,11	2,61	0,13	3,08	0,12	2,84	0,14	3,31
III	0,06	1,42	0,06	1,42	0,08	1,89	0,08	1,89	0,08	1,89

onde y_1 = número de eq.mg de PO_4^{---} em 100 g de solo, obtido com uma extração e_1

y_2 = número de eq.mg de PO_4^{---} em 100 g de solo, obtido com uma extração $n e_1$

n = relação entre as extrações

T = valor assintótico, isto é, teor limite em PO_4^{---} que seria alcançado com uma extração infinita.

Se $n = 2$, a equação (1) se transforma em

$$\frac{2}{y_2} - \frac{1}{y_1} = \frac{1}{T}$$

Vamos supor que colocamos num tubo percolador 10 g de terra e passamos 100 cm^3 da solução extratora. Dosando o PO_4^{---} e expressando o teor em % no solo, temos y_1 . Passando-se mais 100 cm^3 , dosando o teor percentual do PO_4^{---} e somando-se o valor encontrado a y_1 , teremos y_2 .

Multiplicando-se por 2 a recíproca de y_2 e subtraindo-se de y_1 , temos o valor $\frac{1}{T}$; calculando sua recíproca temos o valor de T , procurado.

Tomemos o solo nº 1 do quadro XXV como exemplo numérico. Passando-se 100 cm^3 de $1(\text{COOH})_2 \text{ N} \div 3(\text{COOK})_2 \text{ N}$, e dosando-se PO_4^{---} encontramos 1,20 Eq.mg%. Passando-se mais 100 cm^3 e dosando-se o PO_4^{---} temos 0,38. Somando $1,20 \div 0,38 = 1,58$

$$y_1 = 1,20$$

$$y_2 = 1,58$$

$$\frac{1}{T} = \frac{2}{1,58} - \frac{1}{1,20}$$

$$\frac{1}{T} = 2 \times 0,6329 - 0,8333$$

$$\frac{1}{T} = 0,4325$$

$$T = \frac{1}{0,4325} = 2,31\%$$

O valor 2,31% expressa a percentagem limite de PO_4^{---} , que seria alcançada com uma extração infinita.

É de interesse conhecer este valor porque nos indica a quantidade de PO_4^{---} que poderá ser mobilizada pelo aniônio $(\text{COO})_2^{--}$, o que dissemos, talvez mobilizável naturalmente pelos humatos, ou aniônios de outra origem.

Vejamos qual a marcha que temos seguido para a dosagem dos fosfatos em solos.

A extração poderá ser efetuada por percolação ou mediante a agitação.

a) Por percolação

Num tubo percolador de 2,5 x 30 cm colocamos 10 g de solo conforme a técnica descrita. Passamos 100 cm³ de uma solução formada de 1 volume de ácido oxálico normal, e 3 volumes de oxalato de potássio normal. Recebidos os 100 cm³, passamos mais 100 cm³ da mesma solução.

Simbolizando por I os primeiros 100 cm³ e por II a segunda porção, pipetamos 10 cm³ de I e 10 cm³ de II para dois balões graduados de 100 cm³.

Adicionamos 6 cm³ de H₂SO₄ 5 N e pouco menos de 10 cm³ de KMnO₄ normal, para a oxidação do aniônio (COO)₂⁻.

Aos poucos, ou mesmo, gota a gota, vamos juntando mais KMnO₄ normal, até que haja excesso de 1-2 gotas. Juntamos 30-35 cm³ de água destilada e colocamos em banho maria, cuja água deverá estar fervendo. Depois de 10 minutos adicionamos 10 cm³ de uma solução de glicose a 12% e deixamos no banho maria até a solução tornar-se incolor, isto é, até à redução completa do MnO₂ pela glicose.

Finalmente, são adicionados 5 cm³ do reativo (molibdato de amônio em ácido sulfúrico) e uma vez iniciada a coloração deixamos de 20 a 35 minutos mais, no banho maria. Para pequenos teores em PO₄⁻, deixaremos 20-25 minutos e para elevados teores, 35-40 minutos.

Para a maioria, 30 minutos é o tempo necessário e suficiente.

Retiramos do banho maria, refrigeramos em água, completamos o volume e fotometrizamos.

Usando o fotômetro "Leifo", e trabalhando a quantidade de terra indicada, o módulo de extinção da unidade de altura da camada de solução colorida, multiplicado por 3,81 nos dará o número de equivalentes miligramas de PO₄⁻, por 100 g de solo.

Multiplicando o número de eq. mg por 0,0237, teremos o número de g de P_2O_5 , por 100 g de solo.

Com o eletrofotômetro "Fisher" calculamos o número de equivalentes miligramas de PO_4^{---} multiplicando a leitura L feita na escala logarítmica por 0,015.

$$L \times 0,015 = \text{eq. mg } PO_4^{---} \text{ em 100 g solo}$$

$$L \times 0,015 \times 0,0237 = \text{g } P_2O_5 \text{ em 100 g solo}$$

b) Por agitação

A extração do PO_4^{---} no solo também poderá ser feita por agitação.

Pesamos 5 e 10 g de solo de uma mesma amostra, em garrafas Stohman de 500 cm³ e adicionamos 100 cm³ da solução extratora. Depois de 18 horas de repouso e uma hora de agitação num agitador, filtramos.

Do filtrado tomamos 10 cm³ e seguimos a marcha analítica descrita.

O cálculo é feito usando a mesma fórmula.

$$\frac{1}{T} = \frac{2}{y_2} - \frac{1}{y_1}$$

Neste caso, y_2 será a percentagem em PO_4^{---} calculada, pela dosagem sobre 0,5 g de terra (10 cm³ do filtrado de 5 g de terra em 100 cm³ da solução extratora N) e y_1 a percentagem calculada a partir da determinação sobre 1 g de terra (10 cm³ do filtrado).

Os resultados obtidos por agitação são bons, mas os obtidos por percolação são melhores porque a extração é mais perfeita, os erros de diluição são evitados, a extração e a filtração processam-se simultaneamente, além das vantagens de economia de tempo etc.

Vamos examinar como estão distribuídos os fosfatos nos solos do Estado de S. Paulo para podermos fazer uma avaliação das possibilidades de nossos solos em PO_4^{---} .

VII - OS SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

No Estado de S. Paulo, os solos têm merecido um estudo sistematizado e organizado há apenas onze anos, pela Seção de Agrogeologia do Instituto Agronômico resultando da exiguidade do tempo uma taxionomia eminentemente baseada no fator de maior importância para as nossas condições: o fator geológico.

Sabemos que o solo é o produto da transformação das rochas pela ação de uma série de fatores e de acordo com a predominância de um grupo daqueles fatores o solo toma as suas características.

O fator geológico de um modo geral é como dissemos, o predominante considerando-se os outros fatores, relativamente constantes nos diferentes pontos do Estado.

Vamos abordar de um modo sumário as nossas formações geológicas, principalmente nos assuntos que mais de perto nos interessam.

A distribuição das formações geológicas no Estado de S. Paulo apresenta-se em faixas quanto à sua forma e as suas idades são mais recentes, à medida que se afastam do oceano Atlântico (67).

Assim, inicialmente temos uma larga faixa ocupando cerca de 25% da área total do Estado cuja cronologia não é bem conhecida, mas reconhecem os geólogos a presença de camadas originadas desde o Arqueano até a Paleozoica (44).

Esta formação, a mais antiga não só de S. Paulo, como do Brasil, está assinalada na carta geológica do Estado de S. Paulo, publicada em 1929 por Pd, isto é, Predevoneano e na cópia que estamos apresentando, corresponde ao Arqueano. Como dissemos é formada por camadas pertencentes ao período Arqueano e pela Série de S. Roque, formada no período Algonqueano.

As condições que presidiram a gênese das camadas Predevoneanos foram as mais severas, temperatura e pressão elevadas, fornecendo uma topografia acidentada e as rochas que

compõem esta formação geológica são granitos, gnais, xistos, filitos etc. e outras metamórficas.

Os solos originados desta formação tomam a denominação de massapés e salmourões quando típicos e de um modo geral, designamos solos do Arqueano.

Depois da formação que acabamos de ver, a mais antiga foi depositada no período Devoneano, tirando dêsse fato o nome da formação. A importância do Devoneano no Estado de São Paulo é secundária, porque sua área de exposição é pequena, de modo que não iremos cogitar dos solos procedentes desta formação geológica.

Depois do Devoneano, temos o Sistema de Santa Catarina estudado em primeiro lugar por White (68)⁴⁹, que esclareceu a sua ocorrência no sul do Brasil em geral.

Morais Rego (45) descreveu as três séries componentes dêsse sistema no Estado de São Paulo, do seguinte modo:

A série inferior é denominada série Itararé - Tubarão, a média, série Passa Dois e a superior, série S. Bento.

A série Itararé - Tubarão é caracterizada por apresentar sedimentos de natureza glacial, fluvial e lacustre, resultando dêste fato a denominação Itararé - Tubarão, pois enquanto o primeiro termo indica uma deposição em que predomina o fácies glacial, a designação Tubarão caracteriza o predomínio da sedimentação fluvial ou lacustre. Em São Paulo a sedimentação glacial predomina e a formação geológica toma esta denominação, sendo sua cronologia permo-carbonífera.

A área de exposição do glacial em S. Paulo é grande, sendo as rochas principais arenitos, tilitos, varvitos etc. Os solos oriundos desta formação geológica são denominados solos do glacial e em geral são pobres.

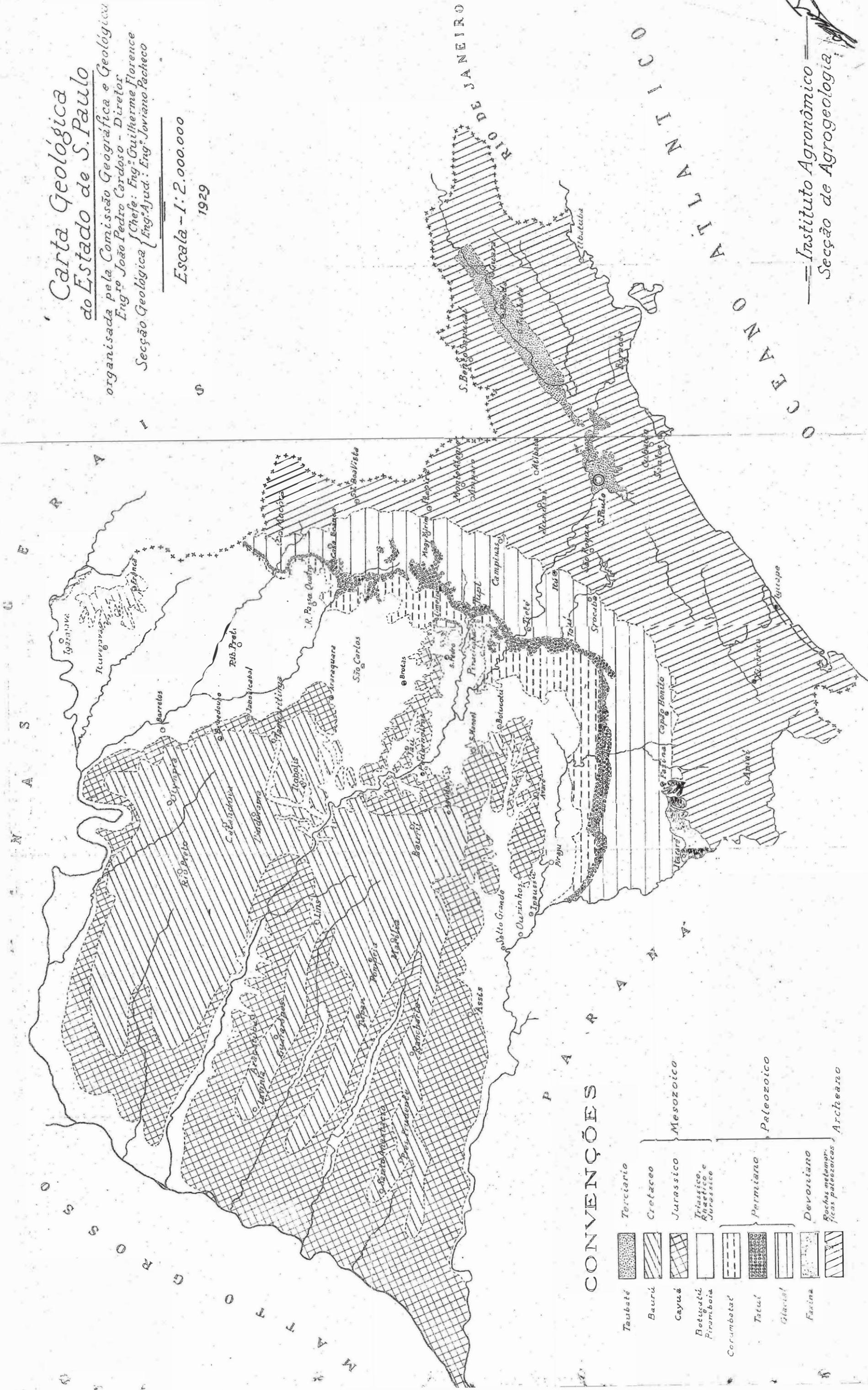
Na carta geológica do Estado de São Paulo, figura a formação denominada Tatuí, mas que não merece, segundo Moraes Rego (45), a categoria de andar e ainda mais, Washburn (67) considera-a como camadas formadas no fim do Glacial, sendo a sua litologia constituída por arenitos e folhelhos. Sob o ponto de vista de solos a semelhança entre Tatuí e o Glacial é mais estreita e podemos reuni-los sob a denominação única de solos do Glacial.

Washburn

Carta Geológica do Estado de S. Paulo

organizada pela Comissão Geográfica e Geológica
 Eng.º João Pedro Cardoso - Diretor
 Secção Geológica { Chefe: Eng.º Guilherme Florence
 Eng.º Ajud.: Eng.º Joviano Pacheco

Escala - 1:2.000.000
 1929



CONVENÇÕES

Taubaté	Terciário
Baurú	Cretáceo
Cayua	Jurássico
Botucatu, Piratuba	Triássico, Rhaetico e Jurássico
Corumbatze	Permiano
Tatuí	Devoniano
Glacial	Rochas metamórficas paleozoicas
Faxina	Archeozoico

Instituto Agrônomo
 Secção de Agrogeologia

A série Passa Dois, componente médio do Sistema de Santa Catarina, é formado de 3 andares conforme Moraes Rego (45), andar Irati, andar Guareí e andar Estrada Nova.

O andar Irati constitui a base da série Passa Dois, de deposição marinha no período Permiano, é de pequena extensão e suas rochas são formadas por folhelhos betuminosos associados com calcáreos.

Os andares Estrada Nova e Guareí, ocupando as posições média e superior da série, respectivamente, receberam dos geólogos paulistas a denominação única de Formação Corumbataí e é assim que figura na carta geológica, sendo-lhe anexo por razões cartográficas o andar Irati (67).

Então, o que está cartografado como Corumbataí na carta geológica do Estado de São Paulo, de deposição entre o fim do Permiano e o início do Triássico (Mesozóica), corresponde aos andares Irati, Estrada Nova e Guareí, constituídos por folhelhos escuros, avermelhados, arroxeados contendo ou não calcáreo, sendo comum a presença de silex na parte superior.

A série de São Bento, de larga distribuição no Estado de São Paulo, tem sua cronologia delimitada entre o Triássico e o início do Jurássico e é formada quase que exclusivamente pelo arenito Botucatu associado a lençóis efusivos de eruptivas diabásicas e localmente pelo arenito de Pirambóia.

O arenito Botucatu sedimentado, principalmente, pela ação do vento é rosado, arroxeadado ou avermelhado, sua estratificação é em diagonal e pela própria natureza de deposição, origina solos muito pobres conhecidos como Solos do Arenito de Botucatu.

Enquanto sedimentava o arenito houve erupções de lavas básicas que cobriram os arenitos, nova sedimentação de arenito e novos lençóis de efusivas, de modo que o aspecto da série de São Bento é de camadas de eruptivas intercaladas no arenito(45).

Onde a erosão desnudou, o arenito ficou a descoberto à eruptiva, de modo que há locais onde aflora o arenito e em outros a eruptiva.

As eruptivas com as denominações de diabásio, basaltito, meláfiro, gabro etc., conforme características petrográficas, por transformações dão lugar a terra roxa e quando há contribuição de produtos de transformações das eruptivas e do arenito teremos as terras roxas misturadas. Então, na série de São Bento podem ocorrer de um modo geral, terra roxa pura, terra arenosa muito pobre de origem do arenito e terra roxa com grau variável de mistura.

Na parte mais ocidental do Estado temos o arenito Caiuá e o Bauru. O primeiro conforme Washburn e Pacheco (67) é de sedimentação eólica, arenito pobre e de cronologia Jurássica.

O arenito Bauru, depositado no Cretáceo, é de sedimentação terrígena e lacustre e é constituído por um arenito cujos grãos de quartzo estão cimentados por calcáreo e argila.

Tem havido muita controvérsia sobre a distinção entre as formações Caiuá e Bauru, pois, enquanto Washburn e Pacheco (67), admitem-nas como formações geológicas distintas, Morais Rego (45), Barbosa (5)⁴⁹ e outros consideram-nas como formação única Bauru, e Gutmans (34), apoiado numa série de fatos, supõe que o Caiuá não seja outra coisa que o Botucatu.

Apesar de ainda permanecer duvidosa esta questão, tem sido observado na Secção de Agrogeologia que os solos procedentes do arenito Bauru são, em geral, mais ricos na maior parte dos elementos úteis às plantas, que os solos originados do arenito Caiuá.

Este fato nos aconselha a encarar tais formações como diferentes, ainda que exclusivamente sob o ponto de vista de solos.

Na era Cenozóica, a sedimentação de maior importância para o Estado de São Paulo é a que corresponde às camadas do Paraíba, localizadas no Vale do rio do mesmo nome, apresentando uma extensão de 6 a 20 quilômetros de largura por 120 de comprimento (49).



Os dados paleontológicos esclarecem que estes depósitos pertencem ao período terciário e que a natureza de sua deposição é flúvio-lacustre. A litologia é constituída por folhelos betuminosos, argilosos, às vezes calcáreos, camadas arenosas etc.

Convém assinalar, que entre os solos formados na região mapeada como terciário, há muita contribuição de depósitos aluvionais provocados pelo rio Paraíba, fornecendo uma grande variabilidade na composição dos solos.

Resumindo, então, o que dissemos, temos para os grandes tipos de solos do Estado:

Arqueano - massapés, salmourões e solos do Arqueano em geral, tendo como rochas mater, granitos, gnais, xistos etc.

Glacial - solos do Glacial - rochas mater, arenitos, tilitos, varvitos etc.

Corumbataí - solos do Corumbataí - rochas mater, folhelhos com calcáreos ou não, silex etc.

Série de São Bento a) solos procedentes das eruptivas básicas - terra roxa

b) solos procedentes do arenito Botucatu - solo arenoso pobre

c) solos com contribuição de eruptivas e arenito - terras roxas misturadas.

Formação Caiuá - solos do Caiuá - rocha mater - arenito eólico - solo arenoso pobre.

Formação Bauru - solos do Bauru - rocha mater - arenito com teor variável em calcáreo - solo arenoso.

Terciário - solos do terciário - rocha mater, folhelhos argilosos, betuminosos etc.

Como dissemos, a taxionomia que a Secção de Agrogeologia emprega para os solos do Estado de S. Paulo apresenta um critério genético muito ligado aos fatores geológicos, em virtude de nossos solos, serem na maior parte eluviais, isto é, autóctones, o que permite, às vezes, estabelecer alguma relação entre os solos e a rocha mater, especialmente do ponto de vista químico.



No caso dos fosfatos, esta relação nem sempre é muito evidente, porque em geral as rochas já são muito pobres naquele composto.

Assim, conforme os dados de Clarke (15) a composição média da litosfera numa espessura de 16 quilômetros, é a que consta do quadro XXVII.

Quadro XXVII

Composição da litosfera segundo Clarke

SiO ₂	59,08	F.....	0,027
Al ₂ O ₃	15,23	S.....	0,049
Fe ₂ O ₃	3,10	SO ₃	0,026
FeO.....	3,72	P ₂ O ₅	0,285
MgO.....	3,45	CrO ₃	0,052
CaO.....	5,10	V ₂ O ₃	0,023
Na ₂ O.....	3,71	MnO.....	0,118
K ₂ O.....	3,11	NiO.....	0,024
H ₂ O.....	1,30	BaO.....	0,051
TiO ₂	1,03	SrO.....	0,020
ZrO ₂	0,037	Li ₂ O.....	0,007
CO ₂	0,350	Cu,Zn,Pb.....	0,016
Cl.....	0,045	C.....	0,040

Como vemos o teor em P₂O₅ na litosfera em geral, é de 0,285%, enquanto que os outros elementos, também de interesse primário na alimentação vegetal, apresentam-se em maiores percentagens.

Comparando-se agora o teor em P₂O₅ nas rochas eruptivas e nas sedimentares vamos verificar que as primeiras são mais ricas e ainda mais, tem sido observado nas eruptivas que há um acréscimo, aliás pequeno, no teor em P₂O₅ de acordo com o decréscimo em SiO₂, de maneira que os basaltos, diabásio e outras básicas seriam um pouco mais ricas que os granitos etc., conforme Behrend e Berg (6).

Entre os minerais fosfatados o mais importante e de maior distribuição é a apatita, 3Ca₃(PO₄)₂.CaF₂ e 3Ca₃(PO₄)₂.CaCl₂.

que ocorre como mineral acessório na forma de pequenos cristais e temos ainda a xenotime YPO_4 e monazita $(Ce, La, Di)PO_4$, acessórios em granitos, gnais, pegmatitos etc., mas, repetindo, a apatita e o mineral fosfatado de maior importância, nas rochas.

Pela ação de fatores relativamente complexos, a apatita é solubilizada e uma parte do ácido fosfórico ou fosfatos solúveis é transportada pelos rios ao mar onde é absorvida pelos seres vivos; outra parte reage com outros produtos de decomposição das rochas formando novos fosfatos secundários e finalmente uma última fração, a maior, vai integrar o solo, que sofrendo algumas transformações é absorvida pelas plantas que servem de intermediário aos animais.



VIII - DISTRIBUIÇÃO DOS FOSFATOS NOS SOLOS DO ESTADO DE
SÃO PAULO

Conhecidos êstes fundamentos e as idéias gerais sôbre a gênese dos solos do Estado de S. Paulo, versaremos agora sôbre a distribuição dos fosfatos nos mesmos.

Em primeiro lugar, vejamos de um modo geral o teor em fosfatos, sem levarmos em conta, o tipo de solo. Assim, em 1398^(x) amostras coletadas nos diferentes tipos de solos, procedentes das diversas formações geológicas, 963 apresentaram um teor limite em PO_4^{---} , menor que 1,00 equivalente miligrama por 100 g de solo, que corresponde a 0,0237 g de P_2O_5 por 100 g de solo. Apresentando um teor limite em PO_4^{---} , de 1,01 a 3,00 equivalentes miligramas, temos 311 amostras e de 3,01 a 6,00, 93 amostras e finalmente com um teor em PO_4^{---} superior a 6,00 equivalentes miligramas, apenas 31 amostras.

No quadro XXVIII apresentamos os dados analíticos, distribuídos em quatro grupos convencionais conforme o teor em PO_4^{---} .

Para a interpretação dos dados apresentados, são necessárias algumas considerações. Assim, a extração usada, com a solução de ácido oxálico e oxalato de potássio, é muito mais eficiente que as preconizadas até agora e devemos, ainda, levar em conta que os dados apresentados se referem ao teor limite em PO_4^{---} , isto é, seria atingido com uma extração infinita, calculando a partir de duas determinações.

Dêste modo, podemos admitir que até 1,00 equivalente miligrama de PO_4^{---} , correspondendo a 0,0237 g de P_2O_5 por 100 g de solo, estamos em presença de um teor baixo em fosfatos. De 1,01 a 3,00 eq. mg PO_4^{---} ou de 0,0237 a 0,0711 g P_2O_5 podemos considerar teor médio. De 3,01 a 6,00 eq. mg PO_4^{---} ou de 0,0713 a 0,1422 g P_2O_5 é um teor alto e além dêste último valor, consideramos teor muito alto.

(x) A Secção de Agrogeologia conta atualmente com um número maior de amostras, mas os dados analíticos confirmam as conclusões apresentadas.

Quadro XXVIII

Distribuição quantitativa dos fosfatos nos solos do Estado
de São Paulo

Eq. mg PO_4^{---} 100 g solo	0,01 a 1,00	1,01 a 3,00	3,01 a 6,00	mais de 6,00
g P_2O_5 100 g de solo	0,000237 a 0,0237	0,0239 a 0,0711	0,0713 a 0,1422	mais de 0,1422
Números de amostras	963	311	93	31
Porcentagem	68,88	22,25	6,65	2,22

Como as amostras foram coletadas de solos procedentes de tôdas as formações geológicas, podemos estender os resultados obtidos, aos solos do Estado de São Paulo. Assim, podemos dizer que 68,88% de nossos solos são pobres em fosfatos, 22,25% apresentam um teor médio, 6,65% alto e 2,22% teor muito alto.

É evidente que os conceitos de riqueza explanados apresentam um critério químico, mas como os dados analíticos foram obtidos levando-se em conta certas condições coloidais inerentes ao solo, julgamos a possibilidade de usá-los como uma base para as interpretações agrônômicas.

Verificando agora, a distribuição de fosfatos, de acôrdo com os grandes tipos de solos, vamos chegar a resultados similares aos anteriores. Tomando-se de cada formação geológica alguns perfis típicos e estudando o teor em fosfatos nas camadas A e B, até 1,00 m de profundidade chegamos aos seguintes dados, conforme o quadro XXIX

Como vemos, os solos procedentes da formação geológica Corumbataí e a terra roxa denominada legítima, apresentam um teor em fosfatos dignos de nota.

Este fato é explicável, pois, nas eruptivas básicas, rochas mater da terra roxa, ocorre apatita como, mineral acessório com mais frequência, conforme vimos, e o elevado teor em sesquióxidos dêste tipo de solo determina a retenção de

Quadro XXIXDistribuição quantitativa dos fosfatos segundo o tipo de solo

	Eq.mg. PO_4^{---}	P_2O_5 %
Solos do Arqueano	0,54	0,0128
Solos do Glacial	0,35	0,0083
Solos do Corumbataí	1,29	0,0306
Solos "terra-roxa" típica	3,24	0,0768
Solos do Arenito Botucatu	0,69	0,0163
Solos do Arenito Caiuá	0,17	0,0040
Solos do Arenito Bauru	0,23	0,0054
Solos do Terciário	0,70	0,0166

PO_4^{---} . Mas, é necessário esclarecer que o teor em PO_4^{---} indicado se refere à terra roxa típica, sem contribuição do Arenito Botucatu.

Devemos ainda ressaltar que os solos procedentes do Arenito Botucatu apresentam um valor médio que devemos considerar um pouco alto, se as amostras representassem solos de origem exclusiva daquele arenito, mas muitos casos eram solos com alguma contribuição de terra roxa, que, como vimos, são de larga distribuição na série de São Bento.

Outro fato que convém assinalar é o resultado obtido para os solos do Arqueano, que, como vimos, é baixo e, esperávamos dados um pouco mais elevados, mas, de um modo geral, os números indicados para os diferentes tipos de solos são concordes com os dados obtidos extensivamente para os solos do Estado de São Paulo, sem distinção do tipo.

Vemos então que nossos solos são efetivamente pobres em fosfatos, pois, comparando os dados aqui obtidos com os de outros países verificamos o seguinte:

Na Alemanha os trabalhos de Lemmerman (37) e de van Spuij (66) fornecem indicações da riqueza em fosfatos nos solos daquele país. Assim, o primeiro autor aconselha a adubação fosfatada sempre que o teor em P_2O_5 por 100 g de solo fôr inferior a 20 mg, que corresponde a 0,84 Eq.mg. PO_4^{---} extraído com áci

do cítrico a 1% e van Spuij trabalhando com 15 amostras de solo obtém como resultados médios os do quadro XXX.

Quadro XXX

Dados analíticos de van Spuij para solos da Alemanha

	Ac. cítrico 1%	Ac. cítrico 0,5 %	HNO ₃ 0,2 N
mg P ₂ O ₅ 100 g solo	112	63,9	60,0
Eq. mg PO ₄ ⁻⁻⁻ 100 g solo	4,72	2,7	2,53

Considerando que as extrações efetuadas pelo ácido cítrico a 1% e HNO₃ são muito inferiores à da solução contendo ácido oxálico e oxalato de potássio, poderíamos mesmo assim interpretar os teores do quadro XXV, segundo os nossos números do seguinte modo: com ácido cítrico 1% teor muito alto; com ácido cítrico a 0,5% e HNO₃ 0,2 N teores altos.

Sabemos que a extração não é proporcional à concentração mas para efeito de comparação convém sabermos que as soluções de ácido cítrico a 1% e 0,5% são 0,156 N e 0,078 N respectivamente em relação ao aniônio, portanto 6,4 e 12,8 vezes mais diluídas que a solução empregada pela Secção de Agrogeologia.

No Canadá Lajoie e De Long extraíram fosfatos com uma solução mais próxima à empregada entre nós. Trata-se de uma solução 0,55 N em relação ao aniônio (COO)⁻⁻⁻ e os resultados médios obtidos em 3 amostras para os horizontes A₀, A₂, B₂ e C são os seguintes, conforme o quadro XXXI.

Nestas amostras é interessante notar a distribuição dos fosfatos nos diferentes horizontes que de acôrdo com a interpretação dada por nós, teríamos: horizontes A₀ teor muito alto, A₂, B₁, B₂ e C altos.

Handwritten signature

Quadro XXXIDados analíticos de Lajoie e De Long para solos do Canadá

Horizontes	mg P ₂ O ₅	Eq. mg PO ₄ ⁻⁻⁻
A ₀	136,5	5,76
A ₂	36,3	1,53
B ₁	68,3	2,88
B ₂	47,0	1,98
C	45,0	1,90

Outros dados comparativos poderiam ser citados demonstrando que nossos solos são pobres em fosfatos, mas cremos que o melhor argumento é fornecido pelo êxito em geral obtido, com as adubações fosfatadas.

Podemos admitir que os nossos fatores climáticos de certo modo compensam a pobreza dos solos, no fenômeno do crescimento das plantas, porque além de sua velocidade ser maior que em climas mais amênos, a própria solubilização das substâncias nutritivas seria mais intensa.

Realmente assim é, mas se de um lado admitimos como vantajosa, a rápida mobilização dos nutrientes, de outro é necessário que concordemos que o empobrecimento do solo é acelerado, pois o que a planta não aproveita, as águas encarrregam-se de transportar.

É oportuno examinar o problema dos fosfatos sob este prisma, porque a intensa ação climática desgastando o solo em suas propriedades coloidais, traz como consequência a lavagem dos fosfatos. A existência dos óxidos hidratados de ferro, alumínio etc., promovendo a retenção dos fosfatos constitui um obstáculo à sua lavagem e sugere-nos que o fenômeno de adsorção é benéfico à manutenção da fertilidade de nossos solos.

Finalmente, considerando a elevada importância que os fosfatos desempenham na alimentação vegetal e animal inclusive o homem, a fertilização fosfatada deveria ser indicada não para atender somente à face econômica do problema, isto é, do acréscimo da produção, mas também para a melhora do valor nutritivo das colheitas, quando a produção tem como finalidade a alimentação.

C o n c l u s õ e s

1 - A dosagem colorimétrica dos fosfatos na forma de compostos reduzidos, procedentes do $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, fornece resultados precisos e reprodutíveis, quando empregamos a glucose como redutor e ainda quando a redução se processa em banho maria.

As vantagens principais decorrentes do uso dêste redutor - a glucose - são:

a - grande inatividade frente ao aniônio molibdato, tornando-o mais específico na redução do fosfomolibdato.

b - não existência do problema da conservação do redutor porque seu preparo é feito durante a análise.

c - fácil preparação, que consiste apenas em dissolução da glucose.

Usando a glucose como redutor, podemos dosar o PO_4^{---} na amplitude de concentração de 2 a 15 equivalentes microgramas de PO_4^{---} em 100 cm^3 de solução que corresponde a 0,2 a 1,5 p.p.m. de fósforo elementar respectivamente.

2 - A extração do PO_4^{---} no solo tem sido encarada em geral, nos outros países, sob um prisma puramente convencional. Não se tem levado em conta a face coloidal do problema.

A solução de ácido oxálico contendo oxalato de potássio (1 volume de solução normal em ácido oxálico e 3 volumes de oxalato de potássio, normal), com $pH = 3,70$, mostrou-se mais eficiente que H_2SO_4 0,2 N; HNO_3 0,2 N; solução de Morgan (ácido acético e acetato de sódio); ácido cítrico a 2% e outras, na extração do PO_4^{---} .

Ainda mais, a extração com a solução oxálica é muito próxima à fornecida pela solução de NH_4F normal, indicando que estamos extraíndo o PO_4^{---} adsorvido e que se processa um fenômeno de troca de aniônios. Este fato apresenta grande importância, porque evidencia que os dados analíticos obtidos, refletem uma condição químico-física do solo, isto é, são dados obtidos através de um processo que não se reveste de um caráter convencional preestabelecido.

Estudando as formas de ocorrência do fósforo inorgânico, verificamos que em terras roxas, com elevado teor em cálcio, o PO_4^{---} não se acha ligado aquêles catiônios, confirmando a predominância da forma adsorvida.

3 - A adsorção de PO_4^{---} pelos solos tipo terra roxa, isto é, solos com elevado teor em Fe_2O_3 e Al_2O_3 é um fato que comprovamos e os dados alcançados permitem concluir que apesar dêste fenômeno ser amplo, sob o ponto de vista quantitativo, não apresenta, contudo, intensidade apreciável, o que equivale dizer, não inutiliza o PO_4^{---} às plantas. Assim, citando números, sabemos que um hectare de terra roxa, numa profundidade de 30 cm e com os teores $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 30,6\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 24,4\%$ e $\text{SiO}_2 = 12,0\%$ tem capacidade para adsorver o PO_4^{---} contido em 35 toneladas de superfosfato com 20,5% de P_2O_5 , mas que esta adsorção significa apenas obstáculo à lavagem.

A prova agrônômica de que os fosfatos solúveis do tipo superfosfato não são inutilizados pelos solos com apreciável teor em Fe_2O_3 e Al_2O_3 , foi obtida pela Secção de Algodão do Instituto Agrônomo de Campinas, que comparando diversas formas de fertilizantes fosfatados concluiu sôbre a equivalência do valor fertilizante do superfosfato e outras formas menos solúveis.

4 - Os solos do Estado de São Paulo são realmente pobres em fosfatos. Dividindo os solos em quatro grupos conforme o teor em PO_4^{---} , vamos verificar que aproximadamente 69% apresentam menos de 1 equivalente miligrama de PO_4^{---} ou de 23,7 miligramas de P_2O_5 por 100 g de solo. De 24 a 71 mg P_2O_5 por 100 g de solo, 22%; de 71,3 a 142,2 mg de P_2O_5 por 100 g de solo, 7% de nossos solos e finalmente com um teor em P_2O_5 maior de 142,2 mg por 100 g de solo, apenas 2% dos solos do Estado de São Paulo.

Conforme o tipo de solo, verificamos que a terra roxa legítima, em geral é a mais rica em fosfatos, vindo depois os solos de origem da formação Corumbataí, talvez do andar Irati.

Os solos de origem do Arqueano, apresentam teores variáveis com o local, mas em geral são baixos e finalmente os solos de origem do Glacial, Botucatu, Caiuá e Bauru são muito pobres em PO_4 .

5 - Os fertilizantes fosfatados são de elevada importância para a nossa agricultura em geral, e cada dia que passa cresce o seu valor em virtude do intenso desgaste dos nossos solos, provocado pelo fator clima, associado às práticas inadequadas de cultivo, que predominam em nosso meio.



B i b l i o g r a f i a

- (1) - Arnon, D.J.; Stout, P.R. e Sipos, F; Am.J.Bot. 27-791-798-1940.
- (2) - Atkinson, H.J.; Sci.Agr. 23-273-1943.
- (3) - Auchter, A.C.; Science, 89-421-427-1939.
- (4) - Auger, V.; Compt.rend. 205-1070-(1937).
- (5)⁴⁹ Barbosa, O. Min.Met. I-145-1938.
- (6) - Behrend, F. e Berg, G.; "Chemische Geologie" pg.33-1927 editado por Ferdinand Enke.
- (7) - Behrens, W.U.; "Die Methoden zur Bestimmung des Kali und Phosphorsäurebedarfs landwirtschaftlich genutzter Böden 7-178-1935.
- (8) - Bell, R.D. e Doisy, E.A.; J.Biol.Chem. 44-55-(1920).
- (9) - Benedict, S.R. e Theis, R.C.; J.Biol.Chem. 61-64-(1924)
- (10) - Biddulph, O.; Am.J.Bot. 28-348-352-1941.
- (11) - Brenstak, L. e Daffert, O.A.; Z.angew.Chem. 43-216-(1930).
- (12) - Bray, R.H. e Kurtz, L.T.; Soil Sci. 59-39-45-1945.
- (13) - Breon, W.S.; Gillam, W.S. e Pendum, D.J. Plant Physiol. 19-495-507-1944.e 19-649-1944.
- (14) - Briggs, A.P.; J.Biol.Chem. 53-13-(1922).
- (15) - Clarke, F.W. "The Data of Geochemistry" pg 34-7~~2~~ edição 1924, Bull. 770 - U.S.Geological Survey.
- (16) - Cockfair, E.A.; Am.J.Bot. 18-583-597-1931.
- (17) - Coleman, R.; Soil Sci 58-71-1944.
- (18) - Demolon, A. e Bastisse E.; An.Agron. 4-53-1934.
- (19) - Denigés, G.; Bull.soc.pharm.Bordeux 65-107-1927
- (20) - Denigés, G.; Compt.rend.185-777-1927.
- (21) - Denigés, G.; Compt.rend.171-802-(1920) e 185-777-(1927).
- (22) - Dickman, S.R. e Bray, R.H.; Soil Sci. 52-263-273-1941.
- (23) - Dyer, B.; Trans.Chem.Soc. 65, 115, 1894.
- (24) - Eckerson, S.H.; Bot.Gaz. 77-377-390-1924.

- (25) - Egner, H. Meddelande Nr. 125 f. Centr.för försöksva-
sendet p. jordleruksområdet Stockholm 1932.
- (26) - Ellet, W.B. e Hill, H.H.; Virginia Agr.Exp.Sta.
Techn.Bull. 13-46-72-1917.
- (27) - Ephraim, F. "Química Inorgânica" 2ª edição espanhola,
traduzida da 5ª edição alemã por Blanes Sureda J.;
1940 - pg.466.
- (28) - Feigl, F. "Specific and special reactions" traduzido
para o inglês da 3ª edição alemã por Moser, R.E.
1940, pg. 33.
- (29) - Feigl, F.; Zeit.anal.Chem. 74b-386-(1928).
- (30) - Feigl, F.; "Qualitative analysis by Spot tests", 2th
edition - traduzida da 3ª edição alemã por Yanet W.
Matthews (1939) pg.216-318 Nordemann publishing
company Inc. N.Y.
- (31) - Fiske, C.W. e Subbarow, Y.; J.Biol.Chem. 66-375-(1925)
- (32) - Fraps, G.S.; Texas Agric.Exp.Sta.Bull. 126-1909.
- (33) - Fraps, G.S. e Fudge J.F.; J.Am.Soc.Agron. 37-532-1945.
- (34) - Gutmans, M.; Vageler, P.; Bragantia, I-441-451-1941.
- (35) - Hibbard, P.L.; Soil Sci. 31-437-1931.
- (36) - Lajole, P.J. e De Long, W.A.; Sci.Agr. 25-215-1945.
- (37) - Lemmermann, O. e Fresenius, L.; Zeitschr.Pflanzen-
ernähr. A 2-363-1923- e B, 6-163-1927.
- (38) - Lichtenwalner, D.C.; Plenner, A.L. e Gordon, N.E.;
Soil Sci. 15-157-1923.
- (39) - Lohse, H.W. e Ruhnke, G.N.; Soil Sci. 35-437-1933.
- (40) - Losana, L.; Giorn.Chim.ind.appl. 4-60-(1922).
- (41) - Lundblad, K.; Soil Sci. 37-137-1934.
- (42) - Lyon, Ch.; J.Am.J.Bot. 14-274-283-1927.
- (43) - Mattson, S.; "The Laws of Soil colloidal behavior"
III - Soil Sci. 30-459-1930; IV - Soil Sci. 31-57-
1931; VI - 32 - 343-1931.
- (44) - Moraes Rego, L.F. "Contribuição ao Estudo das formações
predevoneanas de S.Paulo" 5-43-1933 - Instituto Astronô-
mico e Geográfico de S.Paulo.

- (45) - Morais Rego, L.F. "A geologia do Estado de S.Paulo" Separata do Boletim D.E.R. da Secretaria da Viação de S.Paulo - pg. 78 - 1941.
- (46) - Morgan, M.F.; Conn.Agr.Exp.Sta.Bull. 450-1941.
- (47) - Murphy, H.F.; Hilgardia - 12-343-1938,1939.
- (48) - Nagaoka, M.; Exp.Sta.Record. 16-555-1904.
- (49) - Oliveira, A.I. e Leonardos, O.H. "Geologia do Brasil" pg. 87-90 e 143-147. S.I.A. Minist.Agricultura, 2ª edição - 1943.
- (50) - Paiva Netto, J.E.; Bragantia 2-355-432-1942.
- (51) - Paiva Netto, J.E.; Bragantia 2-93-100-1942.
- (52) - Pauling, L. "The nature of Chemical bond" pg.2, 2ª edition, 1944. Cornell University Press.
- (53) - Peech, M., Reed, J.F., Alexander, L.T. e Dean, L.A; "Methods of soil analysis for soil fertility investigations" Division of soil fertilizer investigations. U.S.Department of Agr.1945.
- (54) - Puri, A.N. e Asghar, A.G.; Soil Sci. 42-39-1936.
- (55) - Ravikovitch, S.; Soil Sci.38-219-1934.
- (56) - Ravikovitch, S.; Soil Sci.38-279-1934.
- (57) - Russel, E.J., e Prescott, J.A.; J.Agr.Sci.8-65-1916.
- (58) - Snell, F.D. e Snell, C.T. "Colorimetric methods of analysis" - Vol.I.pg.480-516 - (1936) D.Var Nostrand Company Inc. N.Y.
- (59)⁴¹ Tamm, O. Meddl.Statens.Skogsforsöksanst (Sweden) 17-300-1920.
- (60) - Thornton, S.F.; Conner, S.D. and Fraser, R.R.; Ind. Agr.Exp.Sta.Circ. 304-1934.
- (61) - Tiulin Th.; Soil.Sci. 42-291-1936.
- (62) - Truog, E. e Meyer, A.H.; Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 1-136-1929.
- (63) - Truog, E.; J.Am.Soc.Agron. 22-874-1930.
- (64) - Truog, E.; Wisconsin Agr.Exp.Sta.Research.Bull,41-1916
- (65) - Vageler, P. e Alten, F.; Zeit.F.Pflanzenern.Düng.u. Bondek. A -22-30-1931.

- (66) - van de Spuij, M.J.; Zeitschr. Pflanzenernähr. A - 5-281-1925.
- (67) - Washbúrn, C.W. "Geologia do petróleo do Estado de S. Paulo" pg.31-1939. Traduzido, comentado e ampliado por Joviano Pacheco - Ministério da Agricultura.
- (68)⁴⁹ White, I.C.; Relatório final da Comissão de Carvão. Rio de Janeiro 1908.
- (69) - Willey, R.C. e Fordon, N.E. Soil Sci. 15-371-1923.
- (70) - Woods, J.T.; Mellon, M.G.; Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.13-760;(1941)
- (71) - Wu, H.J. Biol.Chem.43-218-(1920).
- (72) - Zinzadze, Ch.; Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 7-227-1935.



ÍNDICE GERAL

	pág.
Introdução	
I -- Importância fisiológica do fósforo.....	1
II - Dosagem colorimétrica dos fosfatos.....	3
III - Métodos de extração dos fosfatos do solo.....	16
IV - Os fosfatos sob o ponto de vista coloidal e a nutrição vegetal.....	23
V - A extração do PO_4^{---} sob o ponto de vista coloidal.....	27
VI - A desorção quantitativa dos fosfatos.....	42
VII - Os solos do Estado de S. Paulo.....	47
VIII - Distribuição dos fosfatos nos solos do Estado de S. Paulo.....	54
Conclusões.....	59
Bibliografia.....	62

