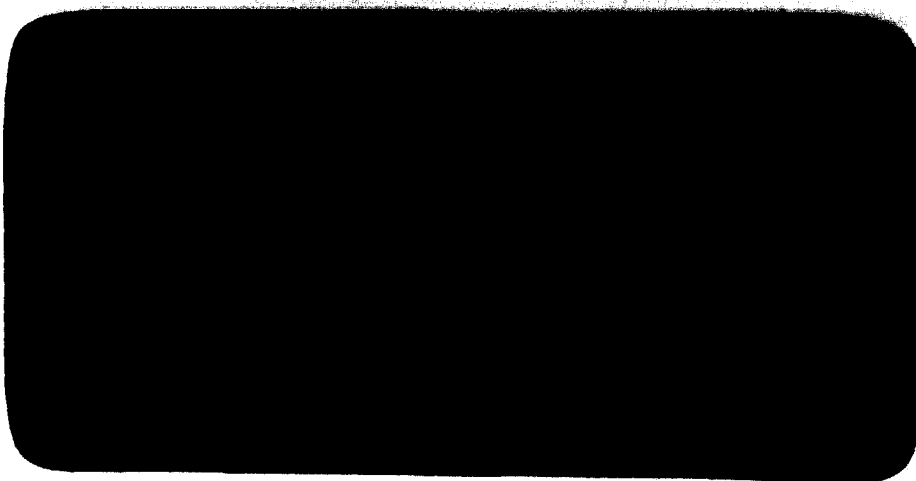




cena

CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

BR7600920



BOLETIM CIENTÍFICO

**CENA
ESALQ - USP - CNEN**

C E N A

BC-035

AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DO
P DE FOSFATOS DE Fe E DE Al

V.C. Bittencourt

V.B. Gomes

16 de julho de 1975

BOLETIM CIENTÍFICO

CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA
USP-CNEN
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA "LUIZ DE QUEIROZ"
PIRACICABA - SP
- BRASIL -

ÍNDICE

| | <u>Página</u> |
|-------------------------------------|---------------|
| RESUMO | 01 |
| ABSTRACT | 02 |
| 1. INTRODUÇÃO | 03 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS | 05 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 09 |
| 4. BIBLIOGRAFIA | 17 |

AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DO P DE FOSFATOS DE Fe E DE Al

V.C. Bittencourt - Depto. Química - ESALQ

V.B. Gomes - Bolsista do CNPq

R E S U M O

Fosfatos de Fe e Al preparados sinteticamente e marcados com ^{32}P quando aplicados a solos do Estado de São Paulo, apresentam uma certa fração de P disponível as plantas. Essa disponibilidade que decresce do fosfato de Al considerado amorfo (Al-P_{am}) para o fosfato de Al com certo grau de cristalinidade (Al-P_{cr}) e desde para o Fe-P_{am} seguido do Fe-P_{cr} , é influenciada pelas características dos solos e principalmente pelos constituintes ferrosos das amostras. Consequentemente pode ser esperado que a caracterização do P disponível dos solos através de extrações químicas que empregam o H_2SO_4 0,05 N ou aquelas baseadas no método de *CHANG e JACKSON (1957a)* não definem convenientemente a disponibilidade do P dos solos.

A aplicação de calcário não conduz a uma maior absorção de P pelas plantas sendo o seu efeito discutível.

EVALUATION OF P AVAILABILITY FROM
Fe AND Al LABELLED (^{32}P) PHOSPHATES

A B S T R A C T

Synthetically Fe and Al labelled phosphates (^{32}P) show a certain amount of available P to the plants when applied to São Paulo State soils. This availability decreases from considered amorphous Al-phosphate (Al-P_{am}) to Al phosphate with a certain cristalinity grade (Al-P_{cr}) and than from this to Fe-P_{am} followed by Fe-P_{cr} , and it is influenced by both the soil characteristics and mainly by the iron constituents of the samples. In this way, one can not expect that the 0,05 $\text{N}_2\text{H SO}_4$ and the *CHANG and JACKSON (1957a)* solutions can define properly the available P of these soils.

The addition of lime to the soils do not drive to a better P absorption by the plants and its effects are ~~dubious~~. dubious

1. INTRODUÇÃO

Dados obtidos por isotermas de adsorção demonstraram que a capacidade de retenção do fosfato em solos do Estado de São Paulo está altamente correlacionada com os óxidos de ferros livre das amostras (*BITTENCOURT e ZAMBELLO Jr. 1973*). Do mesmo modo quantidades consideráveis de P se ligam com grande energia através de uma adsorção química com a superfície dos óxidos, os quais tendem a se difundir para as camadas mais internas, enriquecendo as formas ocluídas (*BITTENCOURT e ZAMBELLO Jr. 1974a e 1974b*). Além dessas reações o fosfato se intera com os óxidos de Al, com o Ca, com a matéria orgânica e com os minerais de argila (*LARSEN et alii, 1959; KITTRICK e JACKSON, 1956*).

Em solos brasileiros, o P nativo se encontra principalmente nas formas orgânica, ocluída e ligada aos constituintes ferrosos (*CATANI e BATAGLIA, 1968; BRAGA e DEFELIPC, 1972; JORGE e VALADARES, 1969*). Desse modo, nas nossas condições pode ser reconhecida uma predominância de compostos fosfatados de difícil solubilidade.

De um modo geral os teores de P na solução do solo ou aqueles disponíveis para as plantas são muito baixos apesar da concentração total do elemento algumas vezes se mostrar muito elevada. Consequentemente certas formas insolúveis do elemento atuam como uma reserva e se apresentam em equilíbrio com a solução do solo, restaurando-se sempre que necessário. *McKENZIE (1962)* verificou que as frações Al-P e Fe-P podem fornecer P para a solução, pois esses constituintes apresentam uma certa fração "ativa" nos processos iônicos (*SCHWERTMANN, 1973; BITTENCOURT e MONTANHEIKO, 1974*), devido principalmente ao elemento estar ligado à fase sólida do solo com energia de ligação variável (*BITTENCOURT e ZAMBELLO Jr. 1974a, 1974b*).

O objetivo deste trabalho é verificar a disponibilidade do P pelos fosfatos de Fe e Al em 3 solos do Estado de São Paulo através da aplicação de compostos sintéticos, marcados com ^{32}P .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Solos

Foram usados 3 solos do Estado de São Paulo, Latosol Roxo (LR), Latosol Vermelho Escuro - fase arenosa (LEa) e Podzolizado de Lins e Marília variedade Lins (Pln), os quais contêm teores variáveis de óxidos de Fe e de Al e cujas características, bem como as formas de P (CHANG e JACKSON, 1957a) são apresentados respectivamente nos Quadros 1 e 2.

Fosfatos de Fe e Al marcados com ^{32}P

Inicialmente preparou-se uma solução de H_3PO_4 a 45% a qual foi marcada com $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$ (400 μCi) e deixada em equilíbrio por 15 dias.

O fosfato férrico foi obtido pela adição de FeCl_3 , à solução de H_3PO_4 marcada a qual foi deixada em chapa quente a 90°C por 24 horas. O precipitado resultante foi lavado várias vezes com água, álcool e acetona, dividido em duas partes, uma das quais foi seca ao ar e a outra queimada a 900°C (CHANG e JACKSON 1957b).

Para o preparo do fosfato de Al dissolveu-se o metal em solução de H_3PO_4 marcado e a solução resultante após filtragem foi diluída a 8 litros com água a 60°C . Adicionaram-se então 4 litros de acetona com forte agitação e o precipitado obtido após lavagem com quente a pH 3.0 foi dividido em duas partes as quais foram secas ao ar ou queimada a 900°C (TAYLOR et alii, 1960). De ambos os fosfatos obtiveram-se difratogramas de raio X.

Quadro 1 - Características dos solos estudados*

| Solo | pH | Argila | Material | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | ppm | Cat. Troc. | | | b** | K*** |
|------|------------------|--------|----------|--------------------------------|--------------------------------|---|------------------|------------------|-------|------------------------------|--------------------------------|
| | H ₂ O | % | orgânico | livre | % | P H ₂ SO ₄ 0,05 N | Al ³⁺ | Ca ²⁺ | ETC | µg P (ads.) por g de solo | ml / µg P no sol. de equil. |
| LR | 4,7 | 44,47 | 3,87 | 10,28 | 1,37 | 4,91 | 0,034 | 4,38 | 12,78 | 647,87 | 0,78 |
| LEa | 4,1 | 22,30 | 2,80 | 2,50 | 0,41 | traços | 1,074 | 0,42 | 5,08 | 362,32 | 3,10 |
| Pin | 5,2 | 13,50 | 0,77 | 0,78 | 0,88 | 10,01 | 0,512 | 1,27 | 3,34 | 142,85 | 0,27 |

* Dados obtidos de BITTENCOURT e ZAMBELLO Jr. (1973).

** Adsorção máxima.

*** Constante de seletividade calculadas pela isoterma de Langmuir (BITTENCOURT e ZAMBELLO Jr. 1973).

Quadro 2 - Fracionamento do P nas amostras de solos.

| Solos usados | P solúvel em H ₂ O | P ligado ao Al | P ligado ao ferro | P ligado ao Ca | P orgânico | P ligado a outros compostos ou ocluído | P total |
|--------------|-------------------------------|----------------|-------------------|----------------|------------|--|---------|
| ppm de P | | | | | | | |
| LR | traços | 48,0 | 10,0 | 21,0 | 18,0 | 83,0 | 180,0 |
| LEa | traços | traços | 2,5 | 12,0 | 7,5 | 18,0 | 40,0 |
| Pin | traços | 1,5 | traços | 13,0 | 3,5 | 2,0 | 20,0 |

Condução do experimento

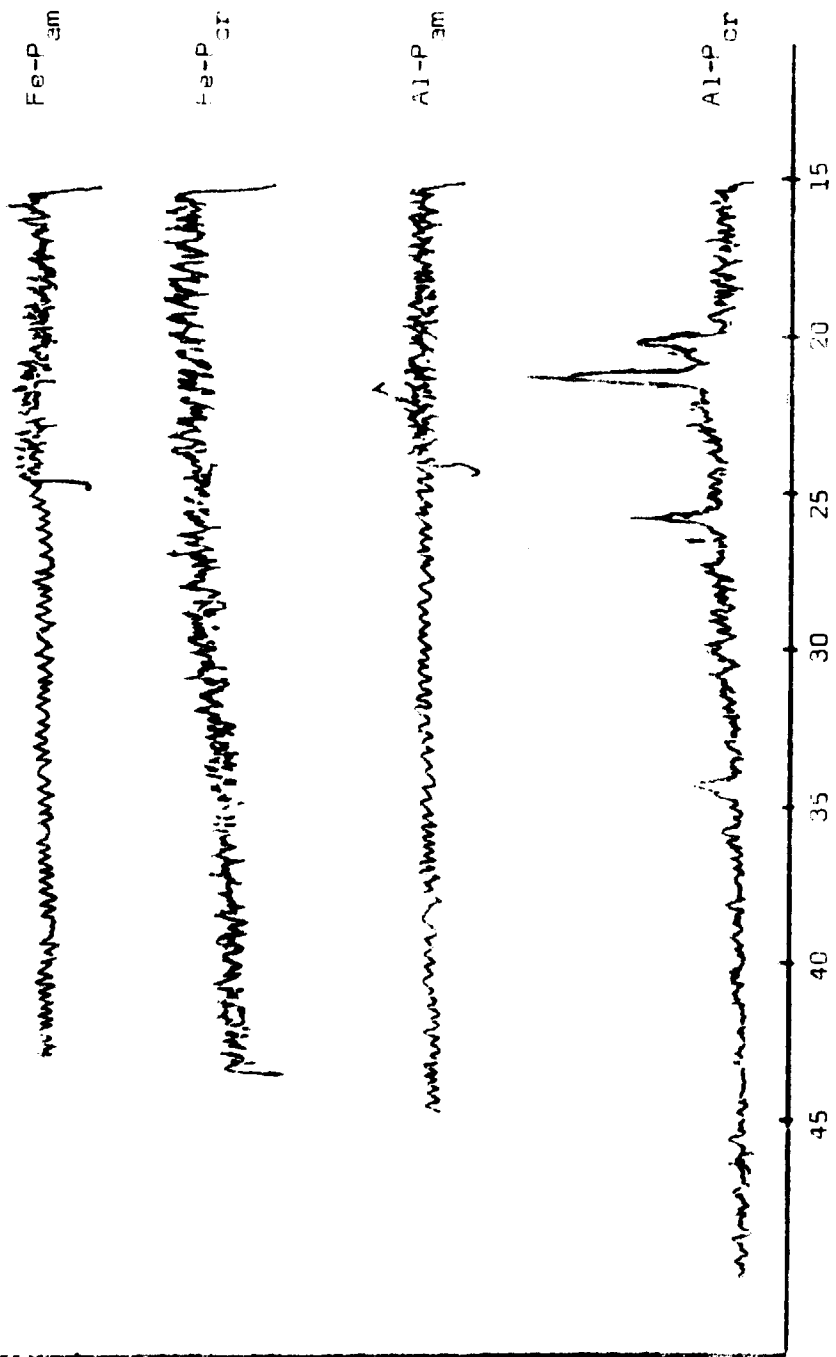
De cada solo tomaram-se 2 porções de 1 Kg as quais foram transferidas para vasos e colocados em casa de vegetação. Uma das amostras recebeu uma dose de calcário correspondente a 2 ton/ha e todos os tratamentos foram adubados com 135 mg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 75 mg de KCl. Logo após adicionou-se 2 g de um dos fosfatos marcados e mantiveram-se os solos úmidos por uma semana. Plantou-se 4 sementes de milho e deixou-se vegetar por 40 dias. Após esse período, o vegetal e amostras dos fosfatos foram digeridas, radioensaiadas em espectrofotômetro de cintilação líquida e o P total além do Ca, Mg, K, Al e Fe nos vegetais foram determinados pelos métodos convencionais.

A porcentagem de P das plantas proveniente do fertilizante foi calculado pela equação $\%P_f = 100 \times Sp/Sf$ na qual Sf e Sp são respectivamente as atividades específicas do fosfato adicionado e da planta (THAUNG, 1960).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização dos diversos fosfatos através do raio X (Fig. 1) não esclarece muito a respeito da natureza dos constituintes. Assim o fosfato de Al queimado a 900°C (Al-P_{cr}) apresenta alguns picos mais evidentes revelando um certo caracter cristalino enquanto que o fosfato de Fe preparado nas mesmas condições (Fe-P_{cr}) mostra um difratograma de difícil interpretação. Assim há coincidência com os valores característicos da variscita ou do fosfato de alumínio cristalino e nem para strengita ou outro fosfato de ferro cristalino. Entretanto devido a queima pode se atribuir um grau de cristalinidade maior para esses fosfatos do que aqueles secos ao ar.

Os dados do Quadro 1 mostram que o teor de P solúvel em H₂SO₄ 0,05 N é baixo em todas as amostras, principalmente no LEa, o qual ainda é caracterizado por um alto valor da constante de seletividade. O fracionamento do P nos solos (Quadro 2) indica que a forma predominante não é a mesma para todas as amostras. Assim o LR apresenta uma alta porcentagem do P total numa forma considerada ocluída (46,1%), vindo a seguir o P-Al com 26,7%, o P-Ca com 11,67% e finalmente o P-Fe com apenas 5,6%. No LEa do mesmo modo a forma dominante é a ocluída, a qual representa 45,0% do P-total seguida do P-Ca com 30,0%, do P orgânico com 18,7% e por último o P-Fe com 6,2%. No Pln a forma P-Ca chega a representar 85,0% do P-total seguida das frações orgânicas (17,5%), da ocluída (10,0%) e da ligada ao alumínio (7,5%). Esses dados até certo ponto confirmam os obtidos por BITTENCOURT e ZAMBELLO Jr. (1974) segundo os quais, o P ligado aos constituintes ferrosos tende a se deslocar para camadas mais inferiores enriquecendo a forma ocluída a qual possivelmente se apresenta menos disponível do que aquelas não ocluídas. Portanto de uma maneira mais adequada, poderia se considerar que as formas não ocluídas se comportariam como possíveis fontes de reserva de P do solo. Sendo assim, o LR conteria 97,0 ppm do elemento, seguido



Angulo 2 θ

Figura 1 - Difractogramas de raio X dos vários fosfatos.

de 22,0 ppm no LEa e de 18,0 ppm no Pln. Entretanto, além desses valores deve ser considerado na reposição do P da solução solo, a velocidade com que essas formas se solubilizam (*FRIED e SHAPIRO, 1960*), a qual por sua vez depende das características de cada solo.

Os dados a respeito das produções de milho nos vários solos (Fig. 2) mostram que nos tratamentos que não receberam qualquer fosfato as maiores produções foram conseguidas no LEa, seguida do LR e finalmente do Pln. Esses resultados não estão de acordo com os níveis de P solúvel em H_2SO_4 , 0,05 N e com as quantidades consideradas de reserva. Possivelmente a caracterização do nível de fertilidade e das várias frações do P através da técnica de *CHANG e JACKSON (1957)* não sejam apropriadas (*RAJINDRAN e SUTTON, 1970*).

O P total nas plantas (Fig. 3) reflete exatamente as mesmas tendências mostradas pelos dados de produção evidenciando que maiores quantidades do elemento são absorvidas do LEa seguida do LR e finalmente do Pln. Portanto o LEa apresenta realmente quantidades de P disponíveis maiores que os outros dois solos, apesar do LR conter quantidades de reserva muito mais elevadas.

As porcentagens de P absorvido pelas plantas proveniente do fertilizante e do solo (Quadro 3) mostram que apesar das pequenas diferenças nas produções, a disponibilidade do P nas várias formas de fosfatos decresce na seguinte ordem: $Al P_{am} > Al P_{cr} > Fe P_{am} > Fe P_{cr}$. Também pode ser verificado que para os diversos solos o P disponível dos fosfatos (Quadro 3) é variável sendo maior no Pln, e decrescendo para o LEa e para o LR. Portanto os constituintes dos solos, possivelmente os óxidos de ferro interferem na disponibilidade do elemento dos fosfatos de Fe e de Al. Pode ser sugerido que, principalmente no LR e em menor intensidade no LEa, as formas de reserva não podem suprir com facilidade as necessidades de P das plantas. Por outro lado no Pln o deslocamento do elemento para a solução se processa com maior facilidade. De um modo geral a apli-

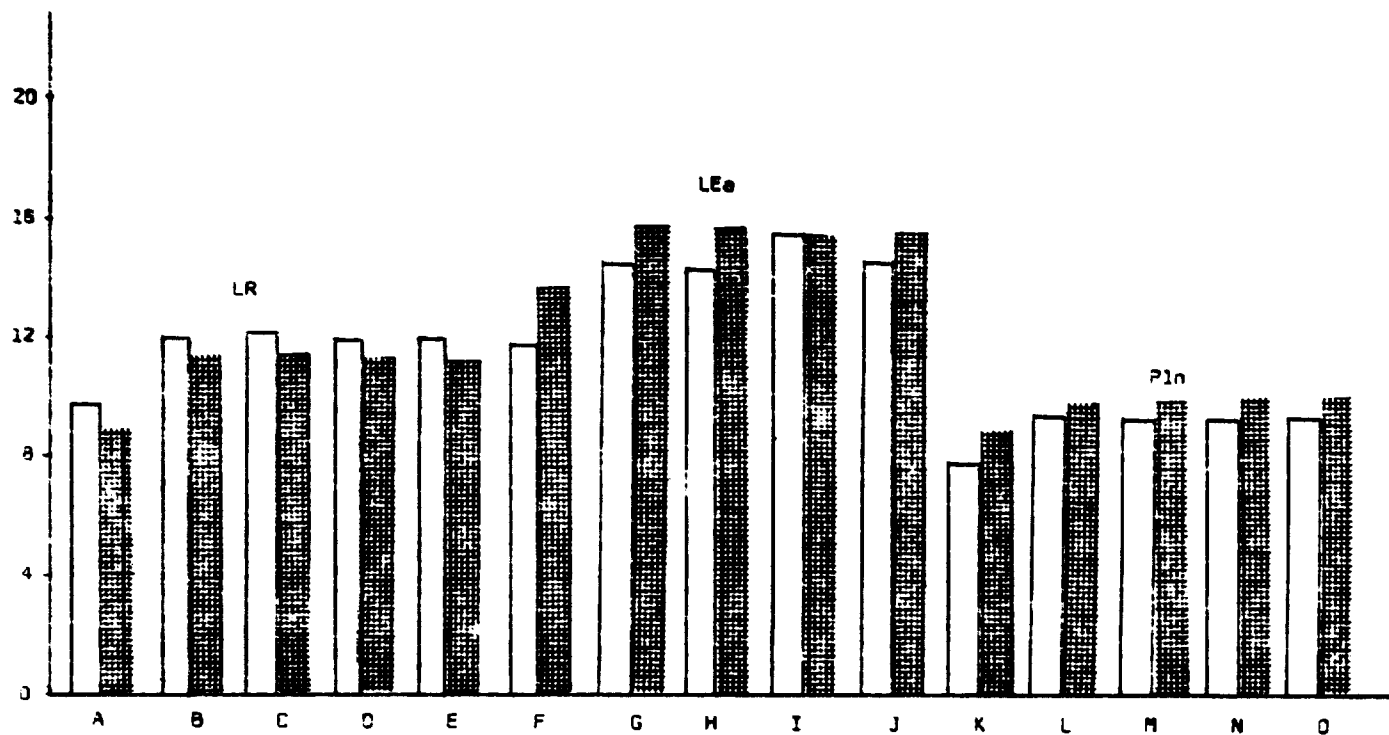


Figura 2 - Produção do milho em função dos vários tratamentos (A = P = 0; B = Al-P_{am}; C = Al-P_{cr}; D = Fe-P_{am}; E = Fe-P_{cr}; F = P = 0; G = Al-P_{am}; H = Al-P_{cr}; I = Fe-P_{am}; J = Fe-P_{cr}; K = P = 0; L = Al-P_{am}; M = Al-P_{cr}; N = Fe-P_{am}; O = Fe-P_{cr}).

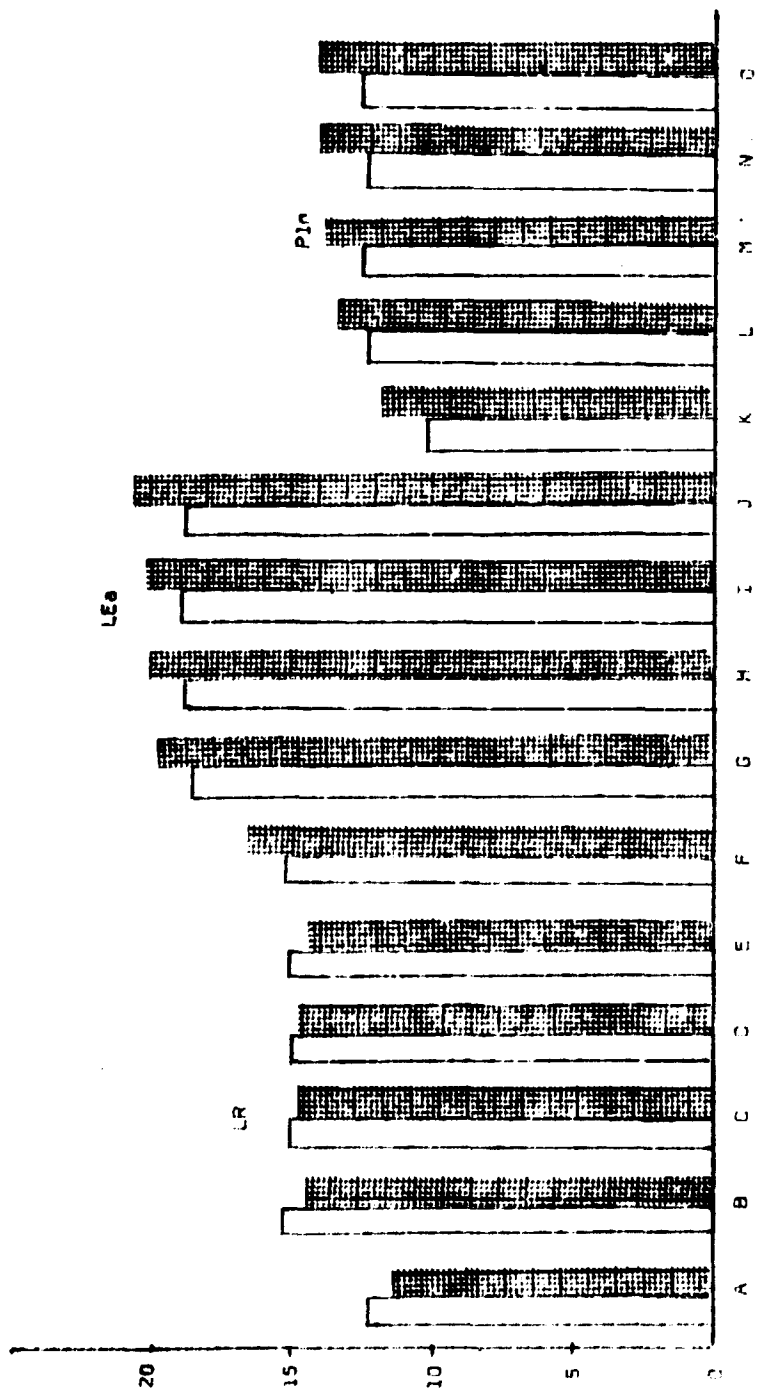


Figura 3 - Absorção de P pelo milho em função dos vários tratamentos (A = P = 0; B = Al-P_{am}; C = Al-P_{cr}; D = Fe-P_{am}; E = Fe-P_{cr}; F = P = 0; G = Al-P_{am}; H = Al-P_{cr}; I = Fe-P_{am}; J = Fe-P_{cr}; K = P = 0; L = Al-P_{am}; M = Al-P_{cr}; N = Fe-P_{am}; O = Fe-P_{cr}).

Quadro 3 - Porcentagens de P absorvido pelo milho provenientes dos fertilizantes e do solo.

| Solo | Tratamento | P absorvido | | | |
|------|--------------------|--------------|-------|--------------|-------|
| | | sem calcáreo | | com calcáreo | |
| | | Fertilizante | Solo | Fertilizante | Solo |
| | | % | | | |
| LR | Al P _{am} | 9,95 | 90,05 | 7,34 | 92,66 |
| | Al P _{cr} | 2,10 | 97,90 | 2,00 | 98,00 |
| | Fe P _{am} | 0,82 | 99,18 | 0,70 | 99,30 |
| | Fe P _{cr} | 0,20 | 99,80 | 0,22 | 99,78 |
| LEa | Al P _{am} | 12,00 | 88,00 | 10,81 | 89,19 |
| | Al P _{cr} | 2,90 | 97,10 | 3,07 | 96,93 |
| | Fe P _{am} | 0,60 | 99,14 | 0,55 | 99,45 |
| | Fe P _{cr} | 0,60 | 99,40 | 0,43 | 99,57 |
| Pln | Al P _{am} | 36,91 | 63,09 | 30,95 | 69,95 |
| | Al P _{cr} | 4,26 | 95,74 | 3,76 | 96,24 |
| | Fe P _{am} | 2,43 | 97,57 | 1,39 | 98,61 |
| | Fe P _{cr} | 0,90 | 99,10 | 0,50 | 99,50 |

cação de qualquer um dos fosfatos ocasiona um certo aumento na produção de milho, devido a esses compostos apresentarem uma certa fração de P disponível.

O calcário por sua vez ocasiona efeitos variáveis nos solos, e portanto não pode ser atribuído qualquer ação do corretivo na absorção do P pelas plantas.

Poderia se supor uma certa influência do Al e do Fe na absorção de P pelas plantas, porém a análise dos vegetais (Quadro 4) não revela qualquer tendência de aumento na absorção desses íons nos vários tratamentos. Observando-se os dados do Quadro 1 nota-se que o solo LR possui altos teores de P, enquanto que o Pln e o LEa possuem níveis mais baixos. Assim no LR, o calcário ocasiona um certo decréscimo na produção, possivelmente devido a uma certa insolubilização dos fosfatos.

A absorção de Ca, Mg e K pelas plantas não mostra qualquer tendência, e conseqüentemente o calcário não contribui para uma maior absorção desses elementos. Portanto a ação do corretivo como fonte supredora de Ca e Mg, mesmo no LEa é discutível.

Em vista aos dados apresentados sugere-se que a "atividade" das formas de P dos solos não é convenientemente caracterizada por extrações químicas como as propostas por *CHANG e JACKSON (1957a)* e pelo H_2SO_4 0,05 N. Outros fatores são envolvidos no processo, como as energias de retenção, as quais determinam as tendências com que as formas de reserva possam suprir as necessidades das plantas. Possivelmente essas características estejam ligadas principalmente aos teores e as atividades dos constituintes ferrosos das amostras.

Quadro 4 - Quantidades dos vários elementos absorvidos pelo milho (elemento absorvido em matéria seca).

| Tratamento | Al | Fe | Ca | Pg | K |
|--------------------------------|-------|-------|-------|------|------|
| | µg/g | | mg/g | | |
| <u>LR sem calcáreo</u> | | | | | |
| P = 0 | 170,0 | 230,0 | 11,00 | 6,84 | 2,02 |
| Al P _{am} | 110,0 | 210,0 | 9,00 | 6,04 | 1,15 |
| Al P _{cr} | 172,0 | 220,0 | 10,07 | 6,07 | 1,12 |
| Fe P _{am} | 93,0 | 230,0 | 9,10 | 7,60 | 1,61 |
| Fe P _{cr} | 105,0 | 260,0 | 10,60 | 6,24 | 1,67 |
| <u>LR com calcáreo</u> | | | | | |
| P = 0 | 171,7 | 217,0 | 8,07 | 6,60 | 2,01 |
| Al P _{am} | 115,0 | 205,0 | 9,02 | 6,64 | 1,87 |
| Al P _{cr} | 170,1 | 210,0 | 9,01 | 7,98 | 1,91 |
| Fe P _{am} | 125,0 | 215,0 | 8,60 | 7,66 | 1,15 |
| Fe P _{cr} | 137,6 | 227,0 | 10,00 | 4,80 | 1,95 |
| <u>LEs sem calcáreo</u> | | | | | |
| P = 0 | 148,0 | 198,0 | 9,01 | 6,72 | 1,10 |
| Al P _{am} | 148,0 | 210,0 | 8,72 | 6,60 | 1,30 |
| Al P _{cr} | 167,0 | 210,7 | 7,01 | 6,60 | 1,40 |
| Fe P _{am} | 155,0 | 230,0 | 9,60 | 6,78 | 2,15 |
| Fe P _{cr} | 156,0 | 242,0 | 10,60 | 7,60 | 1,10 |
| <u>LEs com calcáreo</u> | | | | | |
| P = 0 | 120,0 | 160,0 | 8,70 | 7,70 | 1,10 |
| Al P _{am} | 105,0 | 160,0 | 9,01 | 6,10 | 0,92 |
| Al P _{cr} | 85,0 | 160,0 | 10,00 | 6,04 | 0,80 |
| Fe P _{am} | 90,0 | 150,0 | 10,00 | 9,07 | 1,20 |
| Fe P _{cr} | 105,0 | 155,0 | 8,80 | 7,00 | 0,67 |
| <u>Pin sem calcáreo</u> | | | | | |
| P = 0 | 95,0 | 150,0 | 8,40 | 6,36 | 1,17 |
| Al P _{am} | 63,0 | 171,0 | 8,37 | 5,76 | 0,98 |
| Al P _{cr} | 67,0 | 150,0 | 6,71 | 6,36 | 1,20 |
| Fe P _{am} | 65,0 | 170,0 | 8,42 | 5,76 | 0,97 |
| Fe P _{cr} | 71,0 | 160,0 | 6,31 | 6,71 | 1,20 |
| <u>Pin com calcáreo</u> | | | | | |
| P = 0 | 97,0 | 175,0 | 9,01 | 4,62 | 1,11 |
| Al P _{am} | 85,0 | 155,0 | 6,10 | 4,97 | 1,10 |
| Al P _{cr} | 102,0 | 195,0 | 10,07 | 6,60 | 1,15 |
| Fe P _{am} | 97,0 | 225,0 | 14,0 | 5,40 | 0,90 |
| Fe P _{cr} | 82,0 | 205,0 | 10,7 | 6,72 | 1,15 |

4. BIBLIOGRAFIA

- BITTENCOURT, V.C. e E. ZAMBELLO Jr. - 1973. Comportamento do fósforo em solos tropicais. I - Isotermas de Adsorção. Boletim CENA, BC-012, Piracicaba, SP. 23 pp.*
- _____ - 1974a. Comportamento do fósforo em solos tropicais. II- Cinética de retenção. Boletim CENA, BC-032, Piracicaba, SP. 22p.
- _____ - 1974b. Comportamento do fósforo em solos tropicais. III- Reações de retenção. Boletim CENA, BC-033, Piracicaba, SP. 34pp.
- BITTENCOURT, V.C. e M.N.S. MONTANHEIRO - 1974. Caracterização das formas de óxidos de ferro dos solos tropicais através da extração química. Boletim CENA, BC-030, Piracicaba, SP. 24 pp.*
- BRAGA, J.M. e B.V. DEFELIPO - 1972. Relações entre formas de fósforo inorgânico, fósforo disponível e material vegetal em solos sob vegetação de cerrado. I- Trabalhos em laboratório. Rev. Ceres, 19:124-136.*
- CATANI, R.A. e O.C. BATAGLIA - 1968. Formas de ocorrência do fósforo no solo latossólico roxo. Anais da ESALQ, XXV:99-119.*
- CHANG, S.C. e M.L. JACKSON - 1957a. Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci. 84:133-144.*
- _____ - 1957b. Solubility product of iron phosphate. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21:265-269.
- FRIED, M. e R.E. SHAPIRO - 1960. Soil-plant relations in phosphorus uptake. Soil Sci. 90:69-76.*

JORGE, J.A. e J. VALADARES - 1969. Formas de fósforo em solos do Estado de São Paulo. Bragantia, 28:23-30.

KITRICK, J.A. e M.L. JACKSON - 1956. Electron-microscope observations of the reaction of phosphate with minerals, leading to a unified theory of phosphate fixation in soils. J. Soil Sci. 7:82-89.

LARSEN, J.E.; G.F. WARREN e R. LANGSTON - 1959. Effect of iron, aluminum and humic acid on phosphorus fixation by organic soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 23:438-440.

MACKENZIE, A.F. - 1962. Inorganic soil phosphorus fractions of some Ontario soils as studied using isotopic exchange and solubility criteria. Can. J. Soil Sci. 42:150-156.

RAJENDRAN, N. e C.D. SUTTON - 1970. Re-sorption of soil phosphate during fractionation. J. Soil Sci. 24:199-202.

SCWERTMAN, N.U. - 1973. Use of oxalate for Fe extraction from soils. Can. J. Soil Sci. 53:244-246.

TAYLOR, A.W.; E.L. GURNEY e W.L. LINDSAY - 1960. An evaluation of some iron and aluminum phosphates as sources of phosphate for plants. Soil Sci. 90:25-31.

THAUNG, M.M. - 1960. Relative absorption of phosphorus by rice plants from native and additive sources, using radioactive phosphorus as a tracer. Soil Sci. 90:284-289.



**Endereço para correspondência :
(Mailing address) :
Centro de Energia Nuclear na Agricultura
Caixa Postal, 96
13.400 Piracicaba - SP - Brasil**