

Avaliação da capacidade de fixação de fósforo pelo solo (*)

R. A. CATANI e D. PELLEGRINO

Escola Superior de Agricultura «Luiz de Queiroz»

* Recebido para publicação em 24 de abril de 1960.

1 — INTRODUÇÃO

Fixação é um termo genérico, empregado para traduzir a transformação de formas solúveis do fósforo em outras formas menos solúveis. Qualquer fenômeno que determine um decréscimo na concentração do íon ortofosfato de uma solução, em contato com o solo, é responsável pela “fixação”. Vê-se, portanto, que as causas que concorrem para a fixação do fósforo, podem ser inúmeras.

Diversos autores fizeram uma revisão da literatura sobre as causas e conceitos concernentes à fixação do fósforo pelo solo, (DEAN, 1949; KURTZ, 1953; OLSEN, 1953; HEMWALL, 1957) e outros. Entretanto, em resumo, pode-se concluir que as opiniões são concordes que para os solos ácidos, os compostos de ferro e alumínio são os maiores responsáveis pela fixação, ao passo que, para os solos alcalinos, são os compostos de cálcio.

Para os solos do Estado de S. Paulo, onde os sistemas de óxidos hidratados de ferro e alumínio ocorrem em proporção relativamente elevada, tem-se verificado com fósforo radioativo P_{32} e fósforo comum P_{31} , que o íon fosfato é fixado mesmo em solução de H_2SO_4 , 0,05 normal (CATANI & PELEGRINO, 1957).

A quantidade de fósforo fixada por um solo, depende de uma série de fatores, como: concentração de fosfato da solução, pH da solução, tempo de reação, temperatura, relação entre o nêso da amostra de solo estudado e volume da solução, e características físico-químicas do próprio solo.

Todos os métodos de avaliação da capacidade de fixação do fósforo pelo solo são convencionais e fornecem resultados variáveis, de acordo com as condições do trabalho.

A finalidade do presente trabalho é apresentar os dados obtidos relativos à fixação do fósforo para uma série de 15 amostras de terras ricas em óxidos hidratados de ferro e alumínio (terra roxa e roxa misturada), empregando também um método convencional.

2 — MATERIAL E MÉTODOS

O material estudado constituiu-se de 15 amostras de terra que, aparentemente, podiam ser classificadas como roxas e roxas misturadas. As características mais importantes das terras acham-se resumidas nos quadros 1 e 2.

QUADRO 1 — Análise granulométrica das amostras estudadas

N.º	% areia grossa	% areia fina	% limo	% argila
1	6,6	20,7	27,7	45,0
2	17,3	24,2	21,4	37,1
3	9,6	25,0	22,0	43,4
4	10,5	25,1	28,0	38,4
5	5,5	30,9	40,4	23,2
6	23,4	15,6	17,4	43,6
7	21,3	15,4	21,8	41,5
8	23,3	21,4	20,3	35,0
9	20,2	7,0	22,8	49,0
10	14,1	32,3	26,0	27,6
11	3,5	31,7	16,0	48,8
12	4,0	17,3	12,6	66,1
13	49,6	30,7	2,7	17,0
14	8,4	24,4	12,2	54,9
15	8,4	24,9	16,4	50,2

Na 1ª coluna do quadro 2 estão os números das amostras da terra. Na 2ª coluna figuram os valores do pH, obtidos em suspensão de 10 g de solo e 25 ml de água destilada. Na 3ª coluna e na 4ª, são apresentados os teores totais de carbono e nitrogênio em pêso. Nas 5ª e 6ª colunas, os teores em e. mg de PO_4^{3-} por 100 g de solo, extraídos, respectivamente, com 100 ml de solução de H_2SO_4 0,05 normal e 100 ml de solução 0,025 normal em NH_4F e 0,05 normal em H_2SO_4 . Os dados obtidos com a solução de H_2SO_4 estão assinalados por (1) na 5ª coluna e os obtidos com solução 0,025 N em NH_4F e 0,05 N em H_2SO_4 , estão identificados por (2). Na 7ª, 8ª, 9ª e 10ª colunas, os teores trocáveis em e. mg por 100 g de solo de potássio, cálcio, magnésio e hidrogênio, respectivamente. Na 11ª coluna, a soma *s* de bases, K^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2} , em e. mg por 100 g de solo. Na 12ª coluna, a capacidade de troca de cátions *t*, em e. mg por 100 g de solo. Finalmente, na 13ª coluna, o índice de saturação *i*, calculado mediante $s/t \cdot 100$.

O método empregado para avaliar a capacidade de fixação do fósforo do solo é convencional, conforme já foi esclarecido. Resultou do estudo de vários fatores, como concentração de fosfato da solução, pH, relação entre o pêso da amostra e volume de solução, tempo de agitação, tempo de contato com o solo, etc.

A técnica empregada foi a seguinte:

4 g de terra foram agitados em balão de Erlenmeyer de 300 ml, durante 15 minutos a 30-40 rpm em aparelho tipo Wag-

QUADRO 2 — Características químicas das amostras estudadas

Nº	pH	C %	N %	(¹) PO ₄ ⁻³ e.mg %	(²) PO ₄ ⁻³ e.mg %	K+ e.mg %	Ca ⁺² e.mg %	Mg ⁺² e.mg %	H+ e.mg %	s e.mg %	t e.mg %	i s t 100
1	6,20	0,99	0,149	0,02	0,19	0,12	7,12	1,49	4,00	8,73	12,73	68,6
2	6,00	1,29	0,150	0,06	0,14	0,12	4,02	1,04	3,68	5,18	8,86	58,5
3	6,30	1,26	0,184	0,06	0,29	0,17	9,03	1,62	4,24	10,82	15,06	71,8
4	6,60	1,29	0,188	0,09	0,27	0,23	8,85	1,66	3,15	10,74	13,89	77,3
5	7,60	2,97	0,407	0,10	1,77	0,39	36,00	2,70	1,89	39,09	40,98	95,4
6	5,70	1,47	0,176	0,03	0,54	0,25	3,65	1,08	4,94	4,98	9,92	50,2
7	5,70	1,35	0,180	0,03	0,48	0,31	3,20	0,92	4,39	4,43	8,82	50,2
8	5,60	1,44	0,176	0,04	0,08	0,09	2,21	0,49	4,00	2,79	6,79	41,1
9	5,50	0,57	0,124	0,07	0,11	0,11	1,57	0,25	3,10	1,93	5,03	38,4
10	5,90	1,71	0,228	0,06	0,22	0,51	5,44	2,04	3,80	7,99	11,79	67,8
11	5,80	1,89	0,228	0,02	0,22	0,30	5,59	2,10	5,00	7,99	12,99	61,5
12	4,35	2,40	0,184	0,03	0,14	0,09	0,26	0,32	10,60	0,67	11,27	5,9
13	4,70	0,27	0,07	0,01	0,04	0,10	0,42	0,13	3,10	0,65	3,75	17,3
14	5,25	1,17	0,140	0,01	0,14	0,15	1,60	0,96	5,33	2,71	8,04	33,7
15	5,70	1,56	0,185	0,02	0,40	0,24	3,12	1,08	4,84	4,44	9,28	47,8

(1) PO₄⁻³ solúvel: em solução de H₂SO₄ 0,05 normal(2) PO₄⁻³ solúvel em solução 0,025 normal em NH₄F e 0,05 normal em H₂SO₄

ner, com 100 ml de solução 0,03 normal em PO_4^{-3} (sendo 0,01 normal em PO_4^{-3} procedente do H_3PO_4 e 0,02 normal em PO_4^{-3} , procedente do KH_2PO_4). Após a agitação, deixou-se em contato durante 24 horas e filtrou-se. Numa alíquota, determinou-se o PO_4^{-3} , e por diferença da quantidade de PO_4^{-3} determinada na prova em branco (numa alíquota da solução 0,03 normal em PO_4^{-3} , sem ter entrado em contato com o solo) calculou-se o número de equivalentes miligramas de PO_4^{-3} fixado.

O método analítico empregado foi o colorimétrico, baseado na formação do ácido molibdovanadofosfórico já discutido por diversos autores (KOENIG & JOHNSON, 1942; KITSON & MELLON, 1944 e BOLTZ & LUECK, 1958).

Os reativos, soluções e padrões usados foram os seguintes:

Solução 0,03 normal em PO_4^{-3} , sendo 0,01 normal em H_3PO_4 e 0,02 normal em KH_2PO_4 .

Esta solução foi obtida a partir de outras duas já preparadas. Uma delas era de normalidade conhecida em H_3PO_4 , isto é, 0,150 N em H_3PO_4 ; a outra era 0,100 normal em PO_4^{-3} , preparada, dissolvendo-se 4,5364 g de KH_2PO_4 sêco e completando-se o volume a 1 litro.

Solução padrão de KH_2PO_4 , 0,01 normal em PO_4^{-3}

Transferiu-se 50 ml da solução 0,100 normal de KH_2PO_4 para um balão de 500 ml, foram adicionados 300 ml de água destilada, 5 ml de H_2SO_4 , deixou-se esfriar e completou-se o volume.

Solução de molibdato de amônio a 10%

Foram dissolvidos 100 g de sal em 600-700 ml de água quente, transferiu-se para um balão de 1 litro, esperou-se esfriar e completou-se o volume.

Solução de metavanadato de amônio a 0,25%

Foram dissolvidos 1,25 g de sal em 350-400 ml de água em ebulição, transferiu-se para um balão de 500 ml, esperou-se esfriar e completou-se o volume.

Solução de H_2SO_4 5N

Obtida a partir do H_2SO_4 .

Relação entre a concentração em PO_4^{-3} e a densidade ótica das soluções

Foram medidos com microbureta 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 e 6,0 ml de solução padrão de fosfato, isto é, 0,010 normal em PO_4^{-3} e transferidos para balões volumétricos de 50 ml. Foram adicionados 30 ml de água destilada, 5 ml de solução de H_2SO_4 5 normal e o líquido foi homogeneizado. Em seguida, foram acrescentados 5 ml da solução aquosa de metavanadato de amônio a 0,25%, e

mais 2 ml de solução de molibdato de amônio a 10%, homogeneizando-se após a adição de cada reativo. Completou-se o volume com água destilada, homogeneizou-se e depois de 10 minutos, determinou-se a transmissão porcentual, no aparelho Spectronic 20, com comprimento de onda de 440 milimicrons. A transmissão foi convertida em densidade ótica e os valores obtidos foram relacionados com a concentração PO_4^{-3} dos padrões.

3 — RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos são apresentados no quadro 3.

QUADRO 3 — Fixação de fósforo por diversas amostras de terra roxa e terra roxa misturada.

N.º	e. mg PO_4^{-3} fixado por 100 g de terra	pH da solução filtrada
1	16,5	4,62
2	13,0	4,20
3	13,0	4,75
4	10,0	4,70
5	13,0	6,30
6	10,0	3,90
7	13,0	4,00
8	13,0	3,95
9	10,0	3,55
10	10,0	3,90
11	16,5	4,40
12	24,0	3,70
13	3,5	3,10
14	16,5	3,50
15	13,0	4,10

No quadro 3 estão apresentados os dados obtidos para a fixação do PO_4^{-3} em equivalentes-miligramas por 100 g de solo e o pH da solução depois de agitação e filtração. Pelos valores do pH da referida solução, pode-se concluir que a fixação foi promovida por fenômenos diversos da precipitação de fosfatos de cálcio ou de magnésio. Com certeza, o fenômeno predominante na fixação tenha sido o da adsorção dos íons fosfatos, promovida pelos óxidos hidratados de ferro e alumínio.

Os valores obtidos para a fixação foram em geral, elevados e variaram de 3,5 a 24,0 equivalentes-miligramas de PO_4^{-3} por 100 g de terra. É interessante observar que o maior valor para a fixação tenha sido obtido pela terra n.º 12, que apresenta o menor pH, o menor índice de saturação em bases e a maior porcentagem de argila.

O menor valor para a fixação (3,5 e. mg PO_4^{-3} por 100 g de terra) foi alcançado por uma terra muito ácida, com pH = 4,70, baixa saturação em bases (17,3%), mas com uma baixa porcentagem de argila (17%). Trata-se na realidade, de uma terra arenosa vermelha, porquanto a sua porcentagem de areia grossa e areia fina vai além de 80%.

Em resumo, os dados obtidos são ainda pouco numerosos para se poder apresentar outras conclusões. Entretanto, já se pode formar uma idéia quantitativa da fixação de fosfato pela terra roxa e terra roxa misturada e, ainda mais, pode-se também admitir que o fenômeno de fixação não encontre explicação satisfatória na simples troca de ânions.

4 — RESUMO E CONCLUSÕES

A conversão das formas solúveis do fósforo em formas menos solúveis recebe a denominação de fixação. Muitos são os fatores ou causas que afetam a fixação do fósforo pelo solo, como reações que originam compostos pouco solúveis (fosfatos de ferro, alumínio, cálcio, magnésio, manganês, etc.), adsorção do íon fosfato pelas partículas coloidais do solo, absorção do íon fosfato pelos vegetais inferiores e outros.

Todos os métodos de avaliação da capacidade de fixação do fósforo pelo solo são convencionais e fornecem resultados variáveis, de acordo com as condições de trabalho.

O método descrito e empregado é também convencional e resultou do estudo de uma série de fatores, como a concentração da solução em fosfato e em íons hidrogênio, relação entre o peso da amostra de terra e volume de solução, tempo de contato, etc.

A técnica adotada foi a seguinte:

4 g de terra foram agitadas em balão de Erlenmeyer de 300 ml, durante 15 minutos a 30-40 rpm em aparelho, tipo Wagner, com 100 ml de solução 0,03 normal em PO_4^{-3} (sendo 0,01 normal em PO_4^{-3}) procedente do H_3PO_4 e 0,02 normal em PO_4^{-3} procedente do KH_2PO_4). Após a agitação, deixou-se em contato durante 24 horas e filtrou-se. Numa alíquota, determinou-se o PO_4^{-3} e por diferença da quantidade de PO_4^{-3} determinada na prova em branco (numa alíquota da solução 0,03 normal em PO_4^{-3} , sem ter entrado

em contato com o solo) calculou-se o número de equivalentes miligramas de PO_4^{-3} fixado.

O método analítico empregado foi o do ácido molibdovanadofosfórico e os dados obtidos em 15 amostras de terra, roxa e roxa misturada, permitem concluir que:

a) a capacidade de fixação de fósforo pela terra roxa e roxa misturada é relativamente elevada, tendo variado de 3,5 até 24,0 equivalente-miligramas de PO_4^{-3} por 100 g de terra. Das 15 amostras, 14 apresentaram uma fixação igual ou maior que 10 e. mg de PO_4^{-3} por 100 g de terra.

b) o pH da solução 0,03 normal em PO_4^{-3} procedente de H_3PO_4 e KH_2PO_4 , depois de agitada com o solo e filtrada, evidencia que a fixação não é determinada por precipitação de fosfatos de cálcio e de magnésio. Outros fenômenos devem intervir e dentre eles, um dos principais deve ser o da adsorção de íons fosfatos pelos óxidos hidratados de ferro e alumínio.

5 — SUMMARY

Phosphate "fixation" is the conversion of soluble into insoluble phosphate in the soil.

There are many factors conditioning phosphate fixation by soil such as reactions originating less soluble compounds (phosphates of iron, aluminum, calcium, magnesium, etc.), PO_4^{-3} adsorption by the colloidal fraction of soils, PO_4^{-3} absorption by the soil microflora, etc.

Certain soils of the state of São Paulo (Brazil) are relatively rich in both iron and aluminum oxides. PO_4^{-3} fixation, using P_{31} and P_{32} has been verified by researchers, specially with "Terra Roxa".

The known methods for fixation evaluation are conventional as this depends on phosphate solution concentration, pH, time of contact between soil and solution, relation of sample weight to solution volume, shaking time, etc.

In this experiment, the following conventional method was used: 4 g of soil were shaken for 15 minutes at 30-40 rpm, in 300 ml Erlenmeyer flask in a Wagner shaking machine, together with 100 ml of 0,03 normal phosphate solution (being 0,01 normal as PO_4^{-3} contributed by H_3PO_4 and 0,02 normal as PO_4^{-3} from KH_2PO_4). After shaking it was set aside for 24 hours and then filtered. Phosphate was determined in a suitable aliquot of both the original solution (blank) and the soil extract, by the vanadomolibdic-phosphoric acid method. From phosphate concentra-

tion in the blank minus phosphate concentration in the soil extract the rate of fixation by 100 g of soil was calculated.

The data obtained show that "Terra Roxa" and "Terra Roxa Misturada" have a fairly high PO_4^{-3} fixation capacity, varying from 10 to 24 milliequivalents of PO_4^{-3} per 100 g of soil.

LITERATURA CITADA

- BOLTZ, D. F. & C. H. LUECK, 1958 — Phosphorus. Em Colorimetric determination of nonmetals. Editado por D. F. Boltz. Interscience Publishers New York. pp. 29-46.
- CATANI, R. A. e D. PELLEGRINO, 1957 — A fixação do fósforo em alguns solos do Estado de S. Paulo, estudada com o auxílio do fósforo radioativo P_{32} . Rev. Agricultura, 32:237-252.
- DEAN, L. A., 1949 — Fixation of soil phosphorus. Em Advances in Agronomy vol. I — Editado por G. Norman. Academic Press. pp. 391-411.
- HEMWALL, J. B. — 1957 — The fixation of phosphorus by soils. Em Advances in Agronomy, vol. IX. Editado por A. G. Norman. Academic Press. pp. 95-112.
- KITSON, R. E. & M. G. MELLON, 1944 — Colorimetric determination of phosphorus as molybdivanadophosphoric acid. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16:379-383.
- KOENIG, R. A. & C. R. JOHNSON, 1942 — Colorimetric determination of phosphorus in biological materials. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14:155-156.
- KURTZ, L. T., 1953 — Inorganic phosphorus in acid and neutral soils. Em Soil and Fertilizer phosphorus in crop nutrition. Editado por W. H. Pierce e A. G. Norman. Academic Press, pp. 59-88.
- OLSEN, S. R., 1953 — Inorganic phosphorus in alkaline and calcareous soils. Em Soil and Fertilizer phosphorus in crop nutrition. Editado por W. E. Pierre & A. G. Norman. Academic Press, pp. 89-122.

