

# NOTA SÔBRE ALGUMAS TRANSFORMAÇÕES DO SUPERFOSFATO RADIOATIVO EM TERRA ROXA (\*)

E. MALAVOLTA

Cadeira de Química Orgânica e Biológica

D. PELLEGRINO

Cadeira de Química Analítica

E. S. A. "Luiz de Queiroz", U. S. P.

## 1 — INTRODUÇÃO

O problema das transformações do superfosfato quando aplicado às terras roxas de S. Paulo tem sido objeto de poucos estudos e muita especulação. Pretendem alguns que êsse adubo seja de efeito problemático em tal tipo de solo uma vez que, em presença do ferro e alumínio abundantes, haveria a possibilidade de ser precipitado tornando-se não assimilável. Existem por outro lado alguns ensaios de campo cujos resultados aparentemente indicam que essa perda na assimilabilidade não ocorre (veja-se, por exemplo, MENDES, 1949; CATANI, 1947).

Os dados da presente contribuição sugerem que: a) dá-se a formação de fosfatos insolúveis em água logo após a aplicação do super à terra roxa; b) menos de dez por cento do fósforo aplicado é absorvido por "seedlings" de tomate de 4 semanas de idade.

## 2 — MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. *Obtenção do superfosfato marcado.*

O fosfato monocalcico foi obtido pela técnica de LARSON (1935) ligeiramente modificada. Em resumo, fez-se o seguinte: o  $H_3PO_4$  inerte foi diluído em água, adicionando-se a seguir o  $H_3P_3^{32}O_4$ ; neutralizou-se com hidróxido de cálcio deixando a

---

(\*) Trabalho apresentado na VI Reunião Anual da S. B. P. C.

crystalização prosseguir entre 30 e 33°C; o excesso de água foi removido e os cristais foram lavados com álcool e depois ether. A atividade específica do fosfato monocálcico assim obtido era de 1,5 microcuries por grama de fósforo. O fosfato monocálcico foi depois misturado com a quantidade adequada de CaSO<sub>4</sub> para se ter o superfosfato propriamente dito.

### 2.2. Ensaio químico.

Várias porções de dois quilos de terra roxa legítima da Fazenda Modelo da E. S. A. "Luiz de Queiroz" em Piracicaba foram misturadas com 4,320 gramas de superfosfato marcado, ajustando-se a seguir a umidade para 50% do poder de embebição. Um dia e 30 dias depois fez-se a extração e a contagem da atividade usando-se como extratores água, ácido cítrico a 2% e citrado de amônio (A.O.A.C., 1945). Nos três casos usou-se 100 gramas de solo que foram extraídas durante 1 hora a 40-50 rotações por minuto.

Os extratos foram a seguir filtrados, pipetou-se uma alíquota que foi evaporada a sêco, incinerada e retomada em HCl 1 + 9; deste pipetou-se uma alíquota que foi evaporada a sêco e contada usando-se para isso um tubo Geiger-Muller com janela de mica ligado a um "scaler" Panax.

### 2.3. Ensaio biológico.

Depois que o superfosfato marcado esteve durante um mês em contacto com o solo a 50% do poder de embebição fez-se um ensaio para testar a assimilabilidade do mesmo. Porções de 100 g de solo foram postas em "beakers" de 250 ml, semeando-se depois 25 sementes de tomate da variedade Santa Cruz. No mesmo dia foram misturados superfosfato marcado e terra roxa; este solo serviu para um ensaio paralelo idêntico ao descrito.

Um mês depois as plantinhas foram retiradas, lavadas, secas a 80-90°C, pesadas e incineradas. As cinzas foram retomadas em HCl 1 + 9 e uma alíquota foi pipetada para contagem na forma descrita.

Todos os ensaios foram feitos em duplicata.

## 3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 *Ensaio químico.*

No quadro 1 damos as atividades (P32) extraídas após 1 dia de contacto entre o superfosfato marcado e a terra roxa; os valores foram todos recalculados para os 2 Kg de terra usados no ensaio.

## QUADRO 1

Atividade extraída após 1 dia de contacto

Extrator	Contagens/minuto P (em grs.) (1)	(2)	em % do P fornecido (3)
água	104.000 e 108.000	0,048 e 0,050	9,1 e 9,4
citr. de amônio	380.000 e 398.000	0,175 e 0,184	33,0 e 34,7
ácido cítrico	240.000 e 248.000	0,111 e 0,114	20,9 e 21,5

(1) (2) (3) cada um dos números dados refere-se a uma das repetições.

O quadro 1 mostra como foi rápida a insolubilização do P32 adicionado à terra roxa; restou apenas pouco menos de 10% de fósforo solúvel em água, o que concorda com os dados de CHU e SHERMAN (1952) citados por MALAVOLTA (1954). O teor mais alto foi extraído pela solução de citrato de amônio, pH 7. Como a êsse pH e nesse extrator, os fosfatos de ferro e alumínio apresentam o seu máximo de solubilidade é lícito admitir que a maior porção do fósforo do superfosfato foi convertida àquelas formas. Entretanto os extratores usados retiraram do solo uma fração relativamente pequena da atividade fornecida; isto sugere que a restante se acha em formas pouco solúveis de extração bem mais difícil.

O quadro 2 resume os resultados obtidos com as extrações feitas depois de 1 mês de contacto.

Examinando o quadro 2 notamos logo que as frações solúveis em água e citrato de amônio sofreram variações apreciáveis; quer isto dizer que : parte da atividade solúvel em água

e em citrato de amônio foi transformada para dar combinações fosfatadas de baixa solubilidade. Os dados não nos permitem dizer nada sobre essas formas de difícil extração; entretanto deve-se admitir, no caso, a possibilidade de formação de materiais semelhantes à hidroxiapatita (JOFFE, 1949; VAGELER, 1954).

## QUADRO 2

Atividade extraída após um mês de contacto

Extrator	Contagens/minuto P (em grs.) (1)	em % do P fornecido	
água	22.000 e 21.000	0,033 e 0,036	5,8 e 6,2
citr. de amônio	80.000 e 84.000	0,095 e 0,105	17,9 e 19,8
ácido cítrico	76.000 e 82.000	0,092 e 0,103	17,3 e 19,4

(1) cálculo feito depois que a contagem da fonte de referência usada no ensaio foi corrigida para "decay".

### 3.2. Ensaio biológico.

Os dados do quadro 3 nos permitem as seguintes considerações: a atividade absorvida pelos "seedlings" de tomate praticamente não variou quer se considere a mistura recém preparada ou a que esteve em contacto durante um mês; o número relativamente grande de "seedlings" de tomate crescendo durante um mês num pequeno pêso de solo deve, provavelmente, ter absorvido a maior parte do fósforo assimilável existente; vemos que — considerando-se somente o fósforo do adubo — apenas 9% foram aproveitados. Sugere-se que, nas condições do ensaio, 90% do fósforo do superfosfato se torna inassimilável. Resta saber se os 9% absorvido do adubo mais a quantidade retirada do solo são suficientes para garantir um crescimento satisfatório da planta.

## QUADRO 3

Atividade extraída por "seedlings" de tomate

Tratamento	Contagens/minuto g mat. sêca	P/g mat sêca	P/abs. em % P fornecido
Recem mist.	419 e 490	0,0020 e 0,0024	7,5 e 9,0
1 mês contacto	470 e 493	0,0023 e 0,0024	8,7 e 9,0

## 5 — RESUMO E CONCLUSÕES

O superfosfato marcado com fósforo radioativo serviu para estudar alguns aspectos das transformações pelas quais passa esse adubo quando aplicado à terra roxa.

Do ponto de vista químico verificou-se que um dia depois da aplicação, 9% da atividade presente permanecia solúvel em água; 33% era solúvel em citrato de amônio pH 7 e 20% em ácido cítrico a 2%. Depois de um mês de contacto, o material sendo conservado a 50% do poder de embebição, extraiu-se, porcentualmente, o seguinte: 6 (água), 18,5 (citrato de amônio) e 18,5 (ácido cítrico). Os dados sugerem que a principio forma-se uma boa porção de fosfatos de ferro e alumínio solúveis no citrato de amônio; aumentando o tempo de contacto são produzidos fosfatos de extração difícil, talvez do tipo hidroxiapatita.

"Seedlings" de tomate de 4 semanas de idade foram usados para estudar o aproveitamento do superfosfato marcado aplicado à terra roxa. Verificou-se que, independentemente do tempo de contacto (1 dia ou 1 mês) as plantinhas absorveram ao redor de 9% da atividade fornecida. Deduz-se daí que a extração pela planta é muito pequena; não se pode dizer, entretanto, se a quantidade extraída é suficiente ou não para satisfazer as necessidades vitais.

## 6 — SUMMARY

Tagged superphosphate (P32) was used to study the transformations undertaken by such a fertilizer when applied to "terra roxa"; terra roxa" is a red soil derived from basalt, very rich in iron and aluminum, showing a strong fixing capacity for phosphorus.

Under standard laboratory conditions it was verified that one day after superphosphate had been mixed with "terra roxa", the activity water soluble was 9% of the total present; ammonium citrate, pH 7.0, extracted 33%, whereas 2% citric acid extracted 20%. The material was kept at 50% of the water holding capacity during 30 days then again, extracted; in the water extract, 6% of the activity was recovered; in the ammonium citrate extract it was found 18.5% and the citric acid extract revealed also 18.5%. The initially large fraction soluble in ammonium citrate suggests the presence of phosphates of iron and aluminum; as time passes by, a good amount of less soluble phosphates — perhaps similar to apatite — is formed.

Tomato seedlings, 4 week-old were used to study the availability of the tagged superphosphate. Independently from the period of contact — either 1 day or 1 month — it was verified that seedlings absorbed around 9% of the total activity present. This corresponds to 0.002 gm P per gram of dry weight. It remains to be shown if such a low amount of available material represents enough phosphorus to support the life cycle.

## 7 — AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Dr. Tede Eston, Chefe do Laboratório de Isótopos da U.S.P. o fornecimento do P32 usado neste ensaio bem como o empréstimo do "scaler" Panax.

## 8 — LITERATURA CITADA

A. O. A. C. 1945 — *Em* Official and tentative methods of analysis, Si th Edition, Publ. by The Associatn of Off. Agric. Chemists, Washington, D. C.

- CATANI, R. A. 1947 — *Em* Contribuição ao estudo dos fosfatos, sua dosagem, extração e distribuição nos solos do Estado de S. Paulo, Tese de doutoramento mimeografada, Campinas.
- CHU, A. C. and G. D. Sherman. 1952 — Univ. Hawaii Agric. Expt. Sta. Tech. Bull. 16: 1 (original não consultado).
- JOFFE, J. S. 1949 — *Em* The ABC of soils, Pedology publications, New Brunswick, N. J.
- LARSON, H. W. E. 1935 — Preparation and properties of mono, di and tricalcium phosphates. Ind. and Eng. Chem. Anal. Edit. 7: 401-406.
- MALAVOLTA, E. 1945 — *Em* Elementos de Química Agrícola, 1a. edição, Gráfica Editora Linotype, S. Paulo.
- MENDES C. T. 1950 — Adubações fosfatadas. Rev. Agric. (Piracicaba) 25: 1-22.
- VAGELER, P. 1954 — Os conceitos modernos a respeito do comportamento do ácido fosfórico no solo. Res. Trab. 2.º Cong. Panam. Agronomia (Piracicaba): 69.

# Manual do Criador de Bovinos

A Fazenda de Criar, Raças e Tipos, Alimentação, Criação, Engorda, Produção de Leite e Trabalho, Higiene e Moléstias

5a. EDIÇÃO REVISTA E AUMENTADA — 1953

**Prof. NICOLAU ATHANASSOF**

Ex-Catedrático de Zootecnia Especial da  
Escola Superior de Agricultura «Luiz  
de Queiroz» da Universidade de S. Paulo

Pedidos à

EDIÇÕES MELHORAMENTOS - C. Postal 8120 - S. Paulo  
e a REVISTA DE AGRICULTURA - C. Postal 60 - Piracicaba

PREÇO Cr\$ 250,00

# ACOMPANHE O PROGRESSO

## ADUBE RACIONALMENTE

### 1.º — SUAS TERRAS ÁCIDAS

com calcário e húmus, ou matéria orgânica para  
diminuir a acidez natural

### 2.º — SUAS CULTURAS

com fórmulas completas, exigindo de seu fornecedor  
os três elementos :

AZÔTO — FÓSFORO — POTÁSSIO



Fosfato bicálcico precipitado . . . . .	40% P2O5
	e 33% CaO
Cloreto de Potássio . . . . .	60% K2O
Sulfato de Potássio . . . . .	48% K2O

Folhetos técnicos gratuitos e informações  
para importação direta :

**SOCIEDADE DE POTASSA E PRODUTOS  
AGRÍCOLAS LIMITADA**

**AVENIDA IPIRANGA, 674 - 7.º Andar — FONE 34-1247  
C. POSTAL, 6082 — SÃO PAULO — BRASIL**