

AVALIAÇÃO DO FÓSFORO RELACIONADO A DIVERSOS EXTRATORES QUÍMICOS EM SOLOS DE SANTA CATARINA

JOSÉ BIASI

Orientador: Moacyr de O. C. do Brasil S.^o

Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade
de São Paulo, para obtenção do Título de
Mestre em Solos e Nutrição de Plantas.

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo - Brasil
Outubro, 1978

Aos meus sogros (in memoriam).

Aos meus pais,

esposa

e filhos,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À todos os que contribuíram para a realização deste trabalho expresso meus agradecimentos, fazendo-o de maneira especial aos :

Prof. Dr. Moacyr de O. C. do Brasil Sobrinho pela orientação, estímulo e sugestões para o bom desenvolvimento deste trabalho.

E sem entrar em méritos, às seguintes pessoas, abnegadas e amigas, agradeço:

Prof. Dr. Francisco A. F. de Mello

Prof. Dr. Renato A. Catani

Prof. Dr. Braz V. Defelipo

Prof. Dr. André M. L. Neptune

Prof. Dr. Rubens Scárdua

Prof. Dr. Roberto Simionato Moraes

Prof. Dr. Izaias Rangel Nogueira

Dr. José Oscar Kurtz

Dr. Sidival Lourenço

Dr. Flávio Moscardi

Sr. Vinicius Ferraz

Meus reconhecimentos à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" pela oportunidade, aos Professores e amigos o saber e colaboração recebida.

À Estação Experimental de Caçador, da EMBRAPA/EMPASC, pela oportunidade dada, ao Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela ajuda concedida.

CURRICULUM VITAE

JOSE BIASI, nasceu em Veranópolis, RS, em 2 de julho de 1936 e reside em Caçador, SC, desde 1938.

Concluiu o ginásio no Colégio Champagnat, em Porto Alegre, em 1953; o Técnico em Contabilidade na Escola Técnica de Comércio Catarinense, em Caçador, SC, em 1956; o de Engenheiro-Agrônomo na Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Paraná, em Curitiba, Pr, em 1961; o de Bacharel em Economia na Faculdade de Ciências Econômicas, em Curitiba, Pr, em 1963.

Trabalhou 4 anos no Serviço de Extensão Rural - ACARESC, 2 anos por conta própria e desde 1968 em pesquisa na Estação Experimental de Caçador, SC, da EMBRAPA/EMPASC (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Empresa Catarinense de Pesquisa Agropecuária S.A.).

INDICE

| | Página |
|--|--------|
| 1. RESUMO | 1 |
| 2. INTRODUÇÃO | 3 |
| 3. REVISÃO DE LITERATURA | 5 |
| 3.1. Extratores Químicos já Utilizados na Avaliação do Fósforo do Solo | 7 |
| 3.2. Ação Extratora das Diferentes Soluções em Relação às Formas de Fosfatos do Solo | 8 |
| 3.2.1. Especificações Gerais dos Extratores Químicos de Fósforo do Solo | 10 |
| 3.2.2. Relações entre Formas de Fosfatos do Solo com a Produção e Absorção Vegetal . | 24 |
| 3.2.3. Especificação de um Método para as Condições Catarinenses | 30 |
| 3.3. Resultados de Competição de Métodos Químicos de Avaliação da "Disponibilidade" de Fósforo dos Solos | 33 |
| 4. MATERIAL E MÉTODOS | 45 |
| 4.1. Solos | 45 |
| 4.2. Neutralização da Acidez do Solo | 51 |
| 4.3. Determinação do Valor "X" (WAUGH e FITTS, 1966) | 51 |
| 4.4. Ensaio Biológico, em Vasos em Casa de Vegetação | 52 |
| 4.4.1. Incubação | 52 |
| 4.4.2. Ensaio Biológico | 53 |
| 4.5. Da Correlação e Seleção dos Métodos | 54 |
| 4.5.1. Parte Geral | 54 |
| 4.5.1.1. Cuidados Especiais | 56 |
| 4.5.1.2. Interferência do Anion Fluoreto | 56 |

| | |
|--|----|
| 4.5.1.3. pH ou Normalidade das Soluções | 56 |
| 4.5.1.4. Recuperação do Fósforo em Extratos de Solos | 56 |
| 4.5.2. Análise do Fósforo Nativo e Adicional do | 57 |
| 4.5.3. Relação entre os Teores de P Obtidos ao Pré com aos Pós-cultivo | 57 |
| 4.5.4. Relação entre os Métodos em Estudo | 57 |
| 4.5.5. Relação e Seleção dos Métodos | 57 |
| 4.5.5.1. Estudo Prévio | 57 |
| 4.5.5.2. A Produção Vegetal, a Absorção e Concentração de P na Matéria Seca em Relação aos Métodos | 58 |
| 4.5.5.3. Seleção dos Métodos em Relação aos Três Parâmetros Vegetais | 58 |
| 4.5.5.4. Seleção dos Métodos em Relação às Parcelas Testemunhas | 59 |
| 4.5.5.5. Classificação Final e Comentários | 60 |
| 4.6. Um Novo Conceito de Extração - Tentativa de um Novo Método | 60 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 61 |
| 5.1. Neutralização de Acidez do Solo | 61 |
| 5.2. Determinação do Valor "X" (WAUGH e FITTS, 1966) | 61 |
| 5.3. Ensaio Biológico, em Vasos, em Casa de Vegetação | 64 |
| 5.3.1. Incubação | 64 |
| 5.3.2. Resultados do Ensaio Biológico | 71 |
| 5.4. Da Correlação e Seleção dos Métodos | 81 |

| | |
|--|-----|
| 5.4.1. Parte Geral | 81 |
| 5.4.1.1. Cuidados Especiais | 81 |
| 5.4.1.2. Interferência do Ânion Fluoreto | 82 |
| 5.4.1.3. pH ou Normalidade das Soluções | 83 |
| 5.4.1.4. Recuperação do Fósforo em Extratos de Solos | 84 |
| 5.4.2. Análise do Fósforo Nativo e Adicional | 90 |
| 5.4.3. Relação entre os Teores de P obtidos ao Pré com aos Pós-cultivo | 97 |
| 5.4.4. Relação entre os Métodos em Estudo | 101 |
| 5.4.5. Relação e Seleção dos Métodos | 104 |
| 5.4.5.1. Estudo Prévio | 104 |
| 5.4.5.2. A Produção Vegetal, a Absorção e Concentração de P na Matéria Seca em Relação aos Métodos | 108 |
| 5.4.5.3. Seleção dos Métodos em Relação aos Três Parâmetros Vegetais | 111 |
| 5.4.5.4. Seleção dos Métodos em Relação às Parcelas Testemunhas ... | 116 |
| 5.4.5.5. Classificação Final e Comentários | 122 |
| 5.5. Um Novo Conceito de Extração - Tentativa de um Novo Método | 131 |
| 6. CONCLUSÕES | 143 |
| 7. SUMMARY | 145 |
| 8. LITERATURA CITADA | 147 |
| APÊNDICE 1 | 172 |
| APÊNDICE 2 | 180 |

1. RESUMO

Em 5 solos virgens, típicos do planalto catarinense, foi feito um estudo, em casa de vegetação, tendo o painço (Setaria italica, Beauv) como planta indicadora. A amostragem de solo de todos os tratamentos, para o estudo de 13 extratores químicos do fósforo "disponível", foi efetuada ao pós colheita. Concluiu-se que:

- 1) Em solos incubados a calagem aumentou o teor de fósforo nativo, com exceção de um solo (Rio das Antas).
- 2) A presença do ânion fluoreto em solução de ácido sulfúrico provocou a diminuição da percentagem de recuperação do fósforo adicionado em 4 dos solos e aumento em outro.
- 3) Numa mesma relação agente extrator por unidade de solo, a diluição de um ácido traz a redução da ação extratora do mesmo e de um agente complexante em solução ácida aumento da recuperação do fósforo adicionado.
- 4) Houve variação na grandeza da percentagem de recuperação entre os solos conforme o método de extração usado.

- 5) Baseado no extrator de Mehlich, a transformação de dados dos valores de X melhora a significância da correlação linear, para quaisquer que sejam os valores de Y; o inverso não é verdadeiro, havendo transformações de dados que melhoram ou pioram as correlações.
- 6) Para os valores transformados de X, há preferência para os seus inversos para a produção relativa vegetal, em seus logarítmos para a absorção relativa ou concentração de fósforo no vegetal, havendo uma combinação que se mostrou como a de maior correlação nos três parâmetros que é quando os valores de X e Y foram transformados em seus inversos.
- 7) A absorção relativa de fósforo mostrou uma ordem de classificação dos métodos diferentemente da concentração de fósforo ou da produção relativa vegetal, as quais apresentaram concordância entre si.
- 8) Em relação ao vegetal, dois parâmetros, no mínimo, são necessários para o estudo de seleção de métodos, com presença obrigatória da absorção de fósforo. A melhor relação se obtém com o uso dos três parâmetros (produção vegetal, absorção e concentração de P).
- 9) Apresentaram-se como melhores extratores os de normalidades compreendidas entre 0,50 e 0,05N, isto é, H_2SO_4 0,50N e após Olsen, Mehlich, Catani, H_2SO_4 0,50N + NH_4F 0,1N e IAC.
- 10) As modificações introduzidas na metodologia de rotina de extração do fósforo com extratores concentrados, apresentaram resultados similares às soluções concentradas e custos das diluídas.

2. INTRODUÇÃO

Contribuindo para os conhecimentos de uso imediato e prático relacionados com a fertilidade do solo, escolheu-se para este estudo, entre outros indicadores de "disponibilidade", o fator quantidade, medido por diversos extratores químicos, do elemento que se apresenta como o mais carente nos solos de Santa Catarina: o fósforo.

Seguindo o Programa Nacional de Fertilidade do Solo, o método de Mehlich foi adotado pelo Laboratório de Análises de Solos de Santa Catarina sem prévia comparação com outros, e mesmo pouco poder-se-ia fazer, pois o Levantamento de Reconhecimento dos Solos de Santa Catarina foi publicado em 1973, a nível de subgrupo.

No Rio Grande do Sul, os principais trabalhos especificamente delineados para o estudo de correlação e calibração de métodos de análises de solos foram iniciados em 1966-67. Diversos métodos tradicionais foram então testados (Mehlich, Bray, Olsen, Morgan e outros), mas de insuficientes resultados. Vários trabalhos foram então iniciados visando desenvolver um método mais eficiente e com fundamentos teóricos mais sólidos (VOLKWEISS, 1974).

O problema tem sido sentido e enfatizado na região Sul nas Reuniões Anuais dos Laboratórios Oficiais de Aná-

lise de Solo do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, onde tem havido recomendações de pesquisa nesse sentido.

Sendo um elemento carente nos solos do Sul, a recomendação de uma adequada adubação fosfórica tem grande significado econômico.

O número considerável de tipos de solos, a amplitude de condições climáticas e a grande variedade de produtos cultivados justificam por si sô a necessidade de se obter melhor conhecimento em torno do fósforo e sua "disponibilidade".

O objetivo desta pesquisa é o estudo do fósforo "disponível", em trabalho em laboratório e em casa de vegetação, com 5 amostras superficiais de solos representativos do planalto catarinense, através do:

1. Comportamento do fósforo nativo e adicionado avaliado por diferentes extratores químicos.

2. Competição entre extratores químicos do fósforo do solo, tendo como parâmetros de referência os do vegetal, isto é, a produção vegetal, a absorção e a concentração de fósforo na matéria seca, e o das formas de fosfatos "estáveis" das parcelas testemunhas.

3. Tentativa de um novo método de extração química do fósforo do solo.

3. REVISÃO DE LITERATURA

O fósforo é um elemento carente na maioria das Unidades de solos de Santa Catarina. Sendo o ânion fosfato trivalente, liga-se com facilidade às cargas positivas livres (cátions, compostos ou partículas coloidais), formando sistemas os mais diversos, com diferentes graus de solubilidade, os quais contribuem para manter o equilíbrio do fósforo em solução no solo.

O vegetal absorvendo-o, fará com que se quebre este equilíbrio e nova quantidade é liberada, chegando mesmo a ser de 10 ou mais vezes ao dia em solos férteis (OLSEN e FRIED, 1957), isto é, centenas de vezes o teor da solução do solo (VAN RAIJ, 1978), chegando até 500 vezes o teor inicial, o qual 1ppm é suficiente desde que não falte renovação supridora pelo solo (Seatz e Canney, 1963, citado por BRAGA e YAHNER, 1968).

O fósforo em solução é chamado de fator intensidade (I); a quantidade que o solo pode fornecer é o fator quantidade (Q), sendo constituído pelas formas trocáveis e adsorvidas, e raramente pelas formas precipitadas ou compostos químicos (KHASAWNEH, 1971), ou segundo FRIED e BROESHART (1967), é a reserva que pode ser móvel à solução do solo durante o cultivo vegetal; o movimento entre o fator quantidade e intensidade é a taxa (k_1/k_2), (T); a capacidade de um solo em man-

ter constante o fator intensidade (pela adição ou remoção de fósforo) é o fator capacidade (C) e a passagem da proximidade da superfície das partículas coloidais ou em solução à proximidade da raiz é a difusão (D). Estando os 5 fatores em condições favoráveis refletem condições satisfatórias para o crescimento vegetal.

Como nem todo fósforo presente no solo é considerado "disponível", diferentes maneiras tem sido empregadas para medir a capacidade de um solo em suprir ~~de~~ elemento as necessidades do vegetal, isto é, o fator quantidade, tais como biológicas (cortes ou cultivos sucessivos), microbiológicas, traçadores (valores L e E) e químicas. Esta medida pretende integrar os 5 fatores, pois (LARSEN, 1967) as reações que envolvem os processos que controlam o nível de fósforo no solo são extremamente complicadas e difíceis de estudá-las.

O termo fósforo "disponível" é aqui então empregado como referindo-se à fração do elemento presente no solo e determinado por um certo meio, que no caso é um extrator químico, independente da forma química, cujo teor correlaciona significativamente com o correspondente absorvível pelo vegetal, e fósforo "retido" é a fração do total adicionado ao solo, não extraível por um determinado meio, que no caso também é um extrator químico.

O conceito atual de fósforo "disponível" provém de BRAY (1948) e o "retenção" de Voelcker (1860/64), citado em HALL (1904) como "absorbed" o qual foi mais tarde melhor dito em "absorbed" e "adsorbed", que para simplificar passou para "sorption" segundo DAVIS (1935), isto é, "sorção", que define a "retenção".

Ambos os termos são subjetivos e estão em função com a capacidade de extração de um determinado método de extração.

Sabe-se que o método biológico é o mais apropriado porque a própria planta serve como indicadora de suas necessidades para uma adubação racional. Como não é possível

o seu uso em rotina, na prática então, tem-se valido dos meios químicos, devido a facilidade, rapidez e economia com que se obtêm um diagnóstico (IVANOV, 1964).

O princípio do uso do método químico está baseado em que o solo em contacto com soluções extratoras cederá a esta uma parte da reserva total de um nutriente, esperando que elas tenham o mesmo poder de extração que as raízes de uma planta são (FASSBENDER, 1966).

O extrator ideal seria aquele que levasse em conta além das características do solo, as peculiaridades da planta, em exigências e ciclo (CATANI, 1947), praticamente impossíveis de se obter.

O método será julgado bom desde que o coeficiente de correlação entre os teores extraídos num dado momento e a produção vegetal ou absorção do elemento seja significativo. Aquele que alcançar melhor correlação seria o indicado, desde que se tenha certeza que este elemento estudado é o único fator limitante do crescimento (BRAGA e YAHNER, 1968). E desde que satisfizesse as exigências de, mantendo uma relação adequada solo: solução, temperatura, tempo de extração, apresentasse sensibilidade, reproducibilidade, facilidade, economia, diversidade de solos, amplitude de valores nas classes de fertilidade, etc, seria o indicado para uso em rotina.

Num levantamento bibliográfico, passa-se a considerações sobre extratores químicos do fósforo "disponível" do solo.

3.1. Extratores Químicos já Utilizados na Avaliação do Fósforo do Solo

Com a finalidade de se encontrar um extrator químico adaptado às mais diversas condições de solo e clima, inúmeros foram os sais e ácidos já utilizados, bem como tempo

de saturação, relação solo: solução extratora, dentre os quais tem-se: a água, sã ou saturada com gás carbônico (Burd, 1918 em MELSTED, 1967 e Daubeny, 1845 em JACKSON, 1970), cloreto de cálcio (Aslying, 1954 em HAGIN e HILLINGER, 1964), diversos carbonatos (FRIED e BROESHART, 1967), hidróxidos de sódio (Sauder et alii, 1956 em PICHOT e ROCHE, 1972), lactato de amônio em ácido acético (Egner, 1932, Riehm, 1942 e 1948 em FRIED e BROESHART, 1967), ácido cítrico (Dyer, 1894 em FRIED e BROESHART, 1967), EDTA (ALEXANDER e ROBERTSON, 1972 e SAHRAWAT, 1977), ácido bórico, no método da eletrodiálise (PAYNE e HANNA, 1965), ácido acético (Spurway, 1944 em SMITH e COOK, 1953), acetato de sódio em ácido acético (Morgan, 1935 e 1941 em FRIED e BROESHART, 1967, e PEECH e ENGLISH, 1944), ácido clorídrico (Thornton, 1934 em FRAPS e FUDGE, 1945), ácido sulfúrico (Truog, 1930 em JACKSON, 1970), e a resina trocadora de ânions (AMER et alii, 1955), dentre outros.

Representando três condições gerais de solos, destacam-se atualmente três tipos de extratores: os de ácidos fortes diluídos, desenvolvidos para solos ácidos (Mehlich); os alcalinos, desenvolvidos para solos alcalinos e/ou calcários (Olsen) e os de efeito complexante, desenvolvidos para solos de neutros a ácidos, principalmente aos fertilizados com fosfatos naturais (Bray). Todos tem suas vantagens e desvantagens, no entanto nenhum é universal.

Em regiões de solos ácidos ainda continuam sendo usados extratores de ácidos fortes (Mehlich, Catani), com um único grande problema, que é a presença de fosfatos de rocha, pois superestimam os teores "disponíveis" (COREY, 1965).

3.2. Ação Extratora das Diferentes Soluções em Relação às Formas de Fosfatos do Solo

No estudo da fertilidade do solo, não há um con

ceito definido quanto à preferência do vegetal à determinada forma química de um nutriente. Os extratores químicos para medir o teor "disponível" o fazem de maneira empírica, não distinguindo do conjunto de sistemas presentes no solo aquelas formas "preferidas" pelo vegetal.

No caso do fósforo, Williams (1937), Dean (1938), Ghani (1943), Williams (1950) e Chang e Jackson (1957), citados em SMITH (1970), em função da solubilidade específica em determinados reagentes, apresentaram uma sequência de fracionamento do fósforo inorgânico. Deste modo, diversos pesquisadores relacionando o extrator químico com as formas inorgânicas do solo puderam identificar aquela que mais contribui ao teor "disponível" deste extrator, e assim chegar à preferência do vegetal. São fórmulas matemáticas de relação em equações do tipo função, simples ou em múltipla regressão, não definindo, no entanto, o processo preferencial mas indicando tão somente uma preferência, através da significância das relações.

Deve-se ainda acrescentar a que os próprios extratores utilizados no fracionamento não são específicos a definidos sistemas de fósforo, mas sim mais específicos a um, não impedindo que extraia também de outros deste solo, conforme apontam SMITH (1970) e PRATT e GARBER (1964), variando de solo para solo sua aptidão química (FASSBENDER, 1966).

A proporção das diversas formas de fósforo e o pH do sistema vão influenciar na atividade ou concentração de ions fosfatos na solução do solo e portanto, na "disponibilidade" aos vegetais (Moreno e Lindsay, 1960, citados em CATANI e BATAGLIA, 1968).

Deduz-se então que o conhecimento das diversas formas de fósforo ocorrentes num solo reveste-se de importância na análise química do solo como supridor do elemento às culturas.

Há muitos métodos e variam nos princípios de extração e detalhes químicos, a que serão adiante abordados.

3.2.1. Especificações Gerais dos Extratores Químicos de Fósforo do Solo

CHANG (1965) lembra que o fósforo "disponível" não representa uma determinada forma de fosfato, mas várias, química e fisicamente. A análise do P "disponível" por dois métodos pode então apresentar correlação entre si em um grupo de solos e não em outro. Iguamente pode obter correlação com a resposta à fertilização em um grupo de solos e não em outro. Não há explicação para este fenômeno sob o ponto de vista da química do solo e da relação solo-planta.

Deste modo, todos os métodos em uso são praticamente arbitrários em sua natureza. Agrupando os solos segundo os tipos das 3 formas ativas de fosfatos facilitaria grandemente o estudo do problema do fósforo do solo.

Baseado nas revisões de literatura consultadas, foram os solos agrupados de acordo com a predominância das formas de fosfatos no solo, como nos quadros 1 e 2 é exposto. JÁ CHO e CALDWELL (1959) e PICHOT e ROCHE (1972) algo semelhante haviam elaborado.

FASSBENDER et alii (1968) ressaltam que a distribuição dos fosfatos de ferro, alumínio e cálcio, e sua predominância nos solos depende do pH dos mesmos, do produto de solubilidade dos distintos fosfatos, dos cátions presentes no solo e do grau de meteorização destes solos, conforme os trabalhos de Alban et alii (1964), Chang (1965), Chang e Jackson (1958), Garcia (1963) e Pratt (1961) elucidam. Com o aumento do pH, favorece a predominância dos fosfatos de cálcio, com a meteorização e conseqüente acidificação dos solos a dos fosfatos de ferro e alumínio. O ponto de interseção, continua, citando Muller et alii (1968), das equações de regressão entre o pH dos solos e a percentagem de fosfatos de ferro ou cálcio dentro dos fosfatos ativos, isto é, a predominância de um ou outro, ocorre a um $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} 4,9$ (equivale a $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ de 5,5) e en-

tre fosfatos de alumínio e cálcio a $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ de 4,5.

Na realidade, entre as comprovações de laboratório e as ocorrências nos solos acontecem diferenças de difíceis explicações (LARSEN, 1967).

Assim, baseado no levantamento das bibliografias, em função do pH, verificou-se que em solos nativos, tendentes à elevada alcalinidade, a forma predominante seria a P-Ca e no outro extremo, os tendentes à elevada acidez, seria o P-Fe. Em pH neutro, ponto de transição, entre os pH 6,0 a 7,5 as três formas predominariam, ora uma forma, ora outra, ou as três em aparente equilíbrio (com tendência à P-Ca ser de menor teor), sendo que para pH 7,5 a tendência seria do P-Ca, para pH 6,0 a P-Fe, e entre 6,0 a 7,0, ora a P-Fe ou a P-Al ou as duas formas. A matéria orgânica e as características pedológicas teriam influência na concentração destes cátions, principalmente em solos pobres em fósforo (PICHOT e ROCHE, 1972), isto é, na forma predominante, podendo justificar as excessões que se verificam.

Solos mais intemperizados (latossolos), o fosfato de ferro seria a forma dominante, e naqueles menos intemperizados o fosfato de cálcio (CHANG, 1965).

Acresce-se ainda à dificuldade de se definir estas predominâncias a própria credibilidade que se dá à metodologia do fracionamento do fósforo segundo Chang e Jackson. Diversas objeções e modificações tem surgido na literatura, muito bem apanhada em SMITH (1970) pois a qualquer das formas ativas levantam-se suposições de não espelharem os valores reais. Dentre as modificações sugeridas, a de Sen Gupta e Cornfield (1962), citada em ORTEGA e GUERRERO (1972), merece destaque pois, não tanto para solos nativos e ácidos, mas principalmente naqueles que receberam adubações, eles subdividiram a forma P-Ca em: fosfatos apatíticos aos teores obtidos de acordo com a metodologia do fracionamento de Chang e Jackson, e introduziram uma extração com ácido acético 0,5N, após a extração com

NH_4Cl N, que corresponde aos fosfatos não apatíticos, concluindo que esta modificação é acertada e tem significado prático.

Já em solos que foram adubados, os critérios acima de predominância de formas sofrem modificações. Os alcalinos nativos, adubados, continuam com a forma P-Ca. Os neutros nativos e adubados, ou permanecem nas três formas ou passa para a P-Fe e/ou P-Al. Os ácidos sofrem a maior modificação. Se adubados com fosfatos naturais, podem apresentar a predominância das formas P-Fe e P-Ca, ou das três, de acordo com a quantidade dos fosfatos pouco solúveis aplicados. Solos ácidos, corrigidos ou não, recebendo fosfatos solúveis, haverá a tendência de aumento das formas P-Al e P-Fe. Com o correr do tempo (anos e anos), tanto a forma P-Ca dos fosfatos nativos, como a P-Al advinda da adubação, ou serão removidas do solo pelas culturas, ou tenderão para o P-Fe, de acordo com o princípio do produto de solubilidade, isto é, sendo a P-Fe menos solúvel, tenderá o fósforo a fixar-se nela, ou ainda, devido ao "envelhecimento", a formas menos ativas.

Vê-se então, a importância de se conhecer e relatar a história do solo nas publicações, pois sem ela cai-se em suposições e não se chega a melhores contribuições à ciência do solo.

Assim que, ao apresentar o quadro resumo das relações (foram coletadas só as diretas, mas melhor seriam através das equações de regressão múltiplas, as quais são ainda poucos os trabalhos que as apresentam) das formas de fosfatos ativas do solo com alguns extratores e com a produção e absorção vegetal (tabelas 1 e 2), relações estas de caráter qualitativo e não quantitativo, agrupou-se os solos de acordo com a suposta predominância de suas formas, que nem sempre nos trabalhos consultados apresentavam referências de suas origens.

Tabela 1. Coeficiente de correlação que se apresentaram significativos em relação a solos agrupados de acordo com a forma de fosfato predominante, segundo cada método

| Método | Forma predominante | Nº solos | P-sol a/ | P-Ca | P-Al | P-Fe | Nº re giões | Nº ref.as |
|------------------|-----------------------------------|----------|-------------|------|-------|-------|----------------|--------------|
| <u>Olsen:</u> | P-Fe (solos ácidos) | 62 | + | --- | +++ | -+ | 4 | 4 |
| | P-Fe P-Al P-Ca (solos neutros) | 12 | | | +- | | 2 | 2 |
| | P-Ca (solos alcalinos) | 106 | - | + | +++ | +++ | 4 | 3 |
| | P-Fe P-Ca (solos mistos) | 91 | ns | | +++ | ---- | 5 | 5 |
| | P-Fe P-Al (solos ácidos adubados) | 69 | ++ | | + | -- | 3 | 3 |
| Média | | 340 | 3+1- | 1+3- | 8+6- | 3+8- | 18 | 12 |
| <u>Bray P-1:</u> | P-Fe | 87 | ns | ---- | ++++ | +---- | 5 | 5 |
| | P-Fe P-Al P-Ca | 12 | | | -- | - | 2 | 2 |
| | P-Ca | 106 | - | +- | +++ | +- | 4 | 3 |
| | P-Fe P-Ca | 79 | | | +++ | - | 4 | 4 |
| | P-Fe P-Al | 103 | ++ | -- | +++ | +- | 3 | 3 |
| Média | | 387 | 2+1- | 1+7- | 10+8- | 3+7- | 18 | 13 |
| <u>Bray P-2:</u> | P-Fe | 20 | ns | - | +- | - | 2 | 2 |
| | P-Fe P-Al P-Ca | 5 | | | - | - | 1 | 1 |
| | P-Ca | 7 | | + | | | 1 | 1 |
| | P-Fe P-Ca | 43 | | - | +- | | 2 | 2 |
| | P-Fe P-Al | 9 | - | - | - | + | 1 | 1 |
| Média | | 85 | 1- | 1+3- | 2+4- | 1+2- | 7 | 6 |
| <u>Bray P-4:</u> | P-Fe | 11 | | - | - | + | 1 | 1 |
| | P-Ca | 7 | | - | - | | 1 | 1 |
| | P-Fe P-Ca | 8 | | | | - | 1 | 1 |
| Média | | 26 | | 2- | 2- | 1+1- | 3 | 1 |

a/ + ou - : com maior ou menor significância, das relações significativas.

ns : para indicar a referência que apresentou o resultado, pois a maioria não efetuou a correlação.

Tabela 1 (cont.)

| Método | Forma pre dominante | Nº solos | P-sol a/ | P-Ca | P-Al | P-Fe | Nº re giões | Nº ref.as |
|---------------------|---------------------|----------|----------|------|------|------|-------------|-----------|
| <u>Mehlich:</u> | P-Fe | 65 | ns | ++- | +++ | -- | 4 | 4 |
| | P-Ca | 82 | + | -- | - | | 2 | 2 |
| | P-Fe P-Ca | 8 | | - | | | 1 | 1 |
| | P-Fe P-Al | 72 | + | +- | --- | -- | 4 | 4 |
| Média | | 187 | 2+ | 3+5- | 2+6- | 4- | 11 | 6 |
| <u>Truog:</u> | P-Fe | 11 | | + | - | - | 1 | 1 |
| | P-Ca | 7 | | - | | | 1 | 1 |
| | P-Fe P-Ca | 91 | - | +++ | - | | 5 | 5 |
| Média | | 109 | 1- | 3+4- | 2- | 1- | 7 | 5 |
| <u>Catani:</u> | P-Fe | 29 | - | | | - | 2 | 2 |
| | P-Fe P-Al P-Ca | 9 | | | | | 1 | 1 |
| <u>Morgan:</u> | P-Fe | 33 | | +- | -- | +- | 2 | 2 |
| | P-Fe P-Al P-Ca | 12 | | -- | | | 2 | 2 |
| | P-Ca | 15 | | + | - | | 2 | 2 |
| | P-Fe P-Ca | 8 | | | | - | 1 | 1 |
| Média | | 68 | | 2+3- | 3- | 1+2- | 7 | 4 |
| <u>Egner-Riehm:</u> | P-Ca | 75 | + | + | - | - | 1 | 1 |
| | P-Fe P-Ca | 54 | | -- | + | | 2 | 2 |
| | P-Fe P-Al | 38 | + | - | + | | 2 | 2 |
| Média | | 167 | 2+ | 1+3- | 2+1- | 1- | 5 | 4 |
| <u>Saunders:</u> | P-Ca | 75 | | - | + | - | 1 | 1 |
| | P-Fe P-Al | 29 | | | - | + | 1 | 1 |

a/ + ou - : com maior ou menor significância, das relações significativas.

ns : para indicar a referência que apresentou o resultado, pois a maioria não efetuou a correlação.

Tabela 1 (cont.)

| Método | Forma pre dominante | Nº solos | P.sol a/ | P-Ca | P-Al | P-Fe | Nº re giões | Nº ref.as |
|------------------------------|---------------------|----------|----------|------|------|------|-------------|-----------|
| <u>Eletrodiálase:</u> | P-Fe P-Al | 9 | | | | - | 1 | 1 |
| <u>EDTA:</u> | P-Fe P-Ca | - | | - | - | - | 1 | 1 |
| | P-Fe P-Al P-Ca | 9 | | | - | + | 1 | 1 |
| <u>Ác. 2-quetoglucônico:</u> | P-Fe P-Al | 9 | | - | + | + | 1 | 1 |
| <u>Resina:</u> | P-Ca | 40 | - | + | - | - | 1 | 1 |
| | P-Fe P-Al P-Ca | 7 | | - | + | - | 1 | 1 |
| | P-Fe P-Ca | 34 | | | +- | - | 2 | 2 |
| | Média | 81 | 1- | 1+1- | 2+2- | 3- | 4 | 4 |

a/ + ou - : com maior ou menor significância, das relações significativas.

Dentro das hipóteses acima formuladas, distinguem-se as formas:

P-Fe: que indicam predominância de solos ácidos.

P-Ca: que indicam predominância de solos alcalinos.

P-Fe P-Al P-Ca: que indicam predominância de solos levemente ácidos a neutros.

P-Fe P-Ca: que indicam mistura de solos ou solos com adubações com fosfatos nativos.

P-Fe P-Al: para indicar solos adubados.

A fração P-orgânico não foi levada em conta, mas ela está presente na camada superficial do solo entre 20 a 80% do P-total, estando na literatura com o índice geral maior que 50% do P-total, tendo FASSBENDER et alii (1968) obtido correla

ção com o pH, e os solos ácidos apresentam os maiores teores.

A seguir são especificados alguns extratores quanto à forma de remoção do fósforo do solo para a solução extratora bem como as prováveis preferências pelas formas de fosfatos ativos do solo.

19) Fósforo solúvel em bicarbonato de sódio (Olsen)

A pH 8,5 os fosfatos são liberados por (COREY, 1965):

- a) troca aniônica: o ion carbonato desloca parte do fosfato ligado ao cálcio.
- b) hidrólise: as hidroxilas substituem parte dos fosfatos ligados ao ferro e alumínio.

O pH 8,5 melhor controla a atividade iônica dos ions de cálcio, reduzindo-o assim que aumenta a dos carbonatos segundo a lei do produto de solubilidade, e provoca então aumento da atividade dos ions fosfatos quando a dos ions de cálcio diminui, extraíndo assim parte dos fosfatos (JACKSON, 1970). A pH 8,5 precipitados de cálcio praticamente não se dissolvem (FRIED e BROESHART, 1967) evitando assim a reprecipitação dos fosfatos liberados, como fosfatos de cálcio, o que é um problema nas extrações com soluções ácidas diluídas (JACKSON, 1970).

Mediante a repressão das atividades dos ions de Al (pela formação de complexos aluminados) e de Fe (pela precipitação dos óxidos) aumenta a dos fosfatos, extraíndo também destas fontes.

Esta ação é maior em solos ácidos (JACKSON, 1970).

Precipitações secundárias, então, tanto em solos ácidos como calcários, são reduzidas a um mínimo porque as concentrações da Al, Fe e Ca permanecem em baixo nível neste extrator. Temperatura, velocidade de agitação, tipo de vasi-

lha usada na estocagem do extrator determinam variações nos resultados (OLSEN e DEAN, 1965).

Permite a presença de cálcio na solução extraída de solos com presença de calcita, de até $6 \times 10^{-7}M$, Olsen et alii, 1954 (OLSEN e DEAN, 1965).

Em solos calcários é o indicado, removendo o fósforo de superfície (FRIED e BROESHART, 1967).

Extraí preferencialmente o fósforo da forma cálcica (MEHTA e PATEL, 1963). Como se vê na tabela 1, apresenta maior relação com a forma P-Al e após com P-Fe, mesmo em solos alcalinos. Separem-se os resultados das formas P-Fe P-Ca, pois não foi respeitada a forma predominante, agrupando-se solos ácidos com alcalinos. Ressalte-se a boa relação com a forma P-solúvel em solos ácidos adubados com efeito residual, isto é, em P-Fe F-Al, além da P-Al e P-Fe também.

É utilizado para medir o P "disponível" em solos adubados com fósforo de fonte natural (Joos e Black, 1951 em JACKSON, 1970).

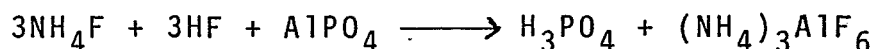
29) Fosfatos solúveis em fluoretos e ácidos (Bray)

A ação extratora dá-se (FRIED e BROESHART, 1967):

- a) Ânion fluoreto: ação complexante frente ao Fe e Al, e por troca com o ânion fosfato.
- b) Ácido: ação ácida (protonização) e por troca com o ânion fosfato.

O ânion fluoreto forma com o Fe e Al complexos de coordenação estável e com o Ca compostos de CaF_2 , que é insolúvel, deslocando deste modo os fosfatos, para a solução (COREY, 1965), evitando a refixação do fósforo extraído.

A reação seria (JACKSON, 1970), em meio ácido:



sendo que o AlPO_4 representa os diferentes fosfatos hidratados de alumínio. Reação análoga seria para o FePO_4 .

A inclusão de um ácido conduz à extração de fósforo do solo de formas facilmente removíveis em soluções ácidas, mais de fosfatos de cálcio e porções de fosfatos de alumínio e ferro (OLSEN e DEAN, 1965), além de impedir a precipitação como fosfatos de cálcio (JACKSON, 1970). Visa ainda determinar numa só extração ambos: cátions e ânions (THOMAS e HANWAY, 1968).

É indicado tanto para solos ácidos como alcalinos, devendo se efetuar a calibração em separado (COREY, 1965), sendo no entanto mais indicado para solos ácidos a ligeiramente ácidos (FITTS et alii, 1956 e OLSEN e DEAN, 1965), e solos fertilizados com fosfatos naturais (SMITH et alii, 1957).

O fluor pode interferir no desenvolvimento da cor (Kurtz, 1942), principalmente em solos ácidos e arenosos (OLSEN e DEAN, 1965).

Em solos com razoável teor de cálcio + magnésio e baixo teor de sesquióxidos, o ânion fluoreto pode prejudicar a extração de fósforo, pelo efeito tampão exercido sobre a solução extratora (CATANI e NAKAMURA, 1971), interferindo na ação extrativa ácida do complexo.

Segundo BRAY e KURTZ (1945), o Bray P-1 extrai porções mais facilmente solúveis de cada uma das formas de fósforo "disponíveis"; o Bray P-2, com maior concentração de ácido, visa incluir porções maiores do fósforo apatítico (solos calcários, neutros e fertilizados) e o Bray P-4, com maior concentração além do ácido do fluoreto de amônio também, para extrair mais das três formas de fosfatos do solo.

Na relação com as três formas de fosfatos ativas, tabela 1, o Bray P-1 e P-2 apresentam maior relação com a forma P-Al e após com a P-Fe e P-Ca, e o Bray P-4 com as

três formas. Em solos ácidos adubados, o Bray P-1 apresentou maior relação com o P-Al e após com o P-solúvel, P-Fe e P-Ca também.

39) Fosfatos solúveis em ácidos fortes diluídos (Mehlich)

A ação extratora dá-se por (GILLMAN, 1976 e OLSEN e DEAN, 1965):

- a) ação ácida: pela protonização do fosfato.
- b) por troca aniônica: os radicais aniônicos (cloreto ou sulfato) substituem parte dos fosfatos ligados ao cálcio e porções dos ligados ao alumínio e ferro).

Soluções ácidas extraem mais fósforo do solo das formas de fosfatos cálcicos que dos ligados ao alumínio e ferro (OLSEN e DEAN, 1965).

A junção dos dois ácidos, clorídrico e sulfúrico, visa dissolver maiores quantidades de fosfatos de ferro que dissolvem mais em ácidos mistos (OLSEN e DEAN, 1965).

Apresentam boas correlações em solos ácidos nos quais não foi efetuado recentemente a correção com fosfatos naturais (BINGHAM, 1966, COREY, 1965 e OLSEN e DEAN, 1965).

Em solos que contêm grande quantidade de CaCO_3 livre, o ácido pode ser completamente neutralizado (COREY, 1965), reduzindo a extração.

Na relação com as formas de fósforo do solo, ta bela 1, observa-se que o:

- a) Extrator Mehlich (ácido clorídrico mais sulfúrico), apresenta maior correlação com as formas P-Al e P-Ca, e após com a P-Fe também. Em solos ácidos adubados, mais com a P-Al, e após com a P-Ca, P-Fe e P-solúvel.

b) Extrator Truog (ácido sulfúrico) mais com a forma P-Ca.

c) Extrator Catani (ácido sulfúrico) são poucos os dados para se obter uma informação, mas devido à baixa relação apresentada, possivelmente diversas serão as formas que participam do P "disponível" deste extrator.

49) Fósforo solúvel em ácidos fracos diluídos:
(ácido acético, ácido oxálico, ...)

A ação extratora dá-se também pela:

- a) ação ácida.
- b) ação de troca aniônica.

O poder de extração é menor que os ácidos fortes, principalmente em relação às formas de fosfatos ligadas ao Fe e Al (FRIED e BROESHART, 1967).

Sua ação solutilizante é maior em relação aos fosfatos integrando sistemas cálcicos em solos com pH elevado (6,5 ou mais) (CATANI e NAKAMURA, 1971).

59) Acetatos de sódio ou amônio (Morgan) pH 4,8

É difícil determinar o mecanismo exato de extração (COREY, 1965).

Os fosfatos de cálcio são mais solúveis neste extrator que no Bray ou Olsen. É raramente empregado em solos alcalinos. Apresenta, aparentemente, boa correlação com a absorção pelos vegetais em solos ácidos (COREY, 1965).

Na tabela 1 observa-se uma maior correlação deste extrator com a forma de fosfatos ligado a sistemas cálcicos, sendo que em solos ácidos a P-Al e P-Fe também participam.

69) Lactato de amônio em ácido acético
(Egner-Riehm) pH 3,7

Sua ação extratora é dupla (FRIED e BROESHART, 1967):

- a) ação ácida.
- b) ação complexante.

Seu poder tampão permite pequenas variações de pH na extração, e a solubilidade dos fosfatos são fortemente alteradas durante todo o período de extração (FRIED e BROESHART, 1967).

Apresenta, aparentemente, boas correlações para solos ácidos, e em solos alcalinos não é tão exato como o Morgan por ter menor pH, solutilizando maior quantidade de fosfatos de cálcio (COREY, 1965).

Apresentou maior correlação com a forma de fosfatos ligadas a sistemas cálcicos e P-solúvel em solos alcalinos, e a P-Al e P-solúvel em solos ácidos adubados, conforme a tabela 1 mostra.

A presença do amônio permite determinar também o teor de K^+ , um atrativo para a análise de rotina (FRIED e BROESHART, 1967).

70) Fósforo solúvel em ácido cítrico

A ação de extração dá-se por (FRIED e BROESHART, 1967):

- a) complexamento do ferro.
- b) ação ácida.

O montante de fósforo extraído comparado com os extratores usuais são relativamente maiores, provavelmente dissolvendo mais fósforo do que é envolvido na nutrição da planta (FRIED e BROESHART, 1967).

89) Fósforo solúvel em água saturada com CO₂

Aparentemente remove parte do P "disponível" mas as fontes de fósforo não tem sido identificadas (FRIED e BROESHART, 1967).

É mais indicado para solos calcários (JACKSON, 1970).

A ação extratora seria a ácida e por troca aniônica (ácido carbônico).

99) Fósforo solúvel em hidróxido de sódio diluído (Saunders)

É mais indicado para solos onde as formas P-Fe e P-Al predominam (WANG, 1965), conforme a relação com as formas ativas da tabela 1 assim comprovam.

A ação extratora seria a hidrólise, devido ao pH alcalino da solução.

109) Fósforo solúvel em carbonatos (K⁺, NH₄⁺ ou Na⁺)

A extração do fosfato é efetuada por (FRIED e BROESHART, 1967):

- a) troca aniônica.
- b) hidrólise, pela elevação do pH.

Solução de carbonato mais alcalinas que o NaHCO₃ são utilizadas em solos calcários. Em solos neutros ou ácidos obtêm baixa correlação com a produção vegetal (JACKSON, 1970). Rhodes (1939) citado em JACKSON (1970) empregou solução de Na₂CO₃ 0,01N com pH ajustado ao nível do pH do solo com H₃BO₃, para determinar o fósforo "disponível" do solo.

119) Fósforo solúvel em ácido bórico (eletrodiálase)

O princípio de extração é o da ação ácida e troca iônica com separação do soluto por eletrodiálase.

Segundo PAYNE e HANNA (1965), citando Hanna (1951), este extrator remove mais fósforo da forma P-Ca. Na tabela 1 observa-se maior relação à forma P-Fe em solos ácidos adubados.

129) Fósforo solúvel no ácido etilenodiaminatetracético (EDTA) diluído

Não foi obtida suficiente informação para orientar as explicações do razoável poder de estimar o fósforo "disponível" deste extrator (FRIED e BROESHART, 1967).

Aparentemente, pela tabela 1 pressupõem-se uma maior relação com as formas de fósforo ligadas ao ferro e alumínio, em solos ácidos a neutros.

139) Fósforo solúvel no ácido 2-quetoglicônico diluído

É um ácido que foi obtido como produzido por uma certa bactéria que é eficiente em dissolver fosfatos do solo (Duff et alii, 1963, em PAYNE e HANNA, 1965).

Na tabela 1 observa-se que em solos ácidos adubados mostrou relação com as três formas ativas de fosfatos do solo, mas mais com a P-Fe e P-Al.

149) Resina trocadora de ânions

O princípio de extração é o da simulação de troca aniônica efetuada pela raiz de um vegetal. A resina cede ânions em troca de fosfatos existentes na solução.

As vantagens do uso da resina em comparação com

soluções químicas são:

- a) Ausência de soluções químicas que alterem características do solo.
- b) Mecanismo semelhante às raízes das plantas.
- c) Eliminação de secundária "retenção".
- d) Possibilidade de análise dos mais diversos tipos de solos.

Desvantagens:

- a) Ainda não é aplicável em análise de rotina.

Na tabela 1 as relações efetuadas por este método e as formas de fósforo do solo apresentam resultados de trabalhos efetuados em solos neutros a alcalinos. Ainda assim, nestes, mostrou tendência de relações com as três formas ativas de fosfatos.

Relação solo: solução com resina, tempo de contacto e temperatura devem ser consideradas também para este processo de extração (BACHE e ROGERS, 1970).

3.2.2. Relações entre Formas de Fosfatos do Solo com a Produção e Absorção Vegetal

Seguindo o mesmo critério de agrupamento dos solos quanto às formas predominantes dos fosfatos do solo, na tabela 2, numa resenha de 18 trabalhos, observa-se as tendências do vegetal em relacionar-se com as diferenças formas de fosfatos.

Numa visão global em solos nativos subdivididos em grupos segundo a forma predominante, a produção vegetal relacionou-se mais com as formas P-Al e P-solúvel; sendo que em solos alcalinos mais com o P-solúvel e P-Ca, e em ácidos mais

com o P-Al. São poucos os trabalhos obtidos (4) o que tornam inconsistentes estas tendências.

Tabela 2. Coeficientes de correlação significativos da relação entre as formas de fosfatos do solo e a produção vegetal ou absorção de fósforo.

| Parâmetro | Forma pre dominante | Nº Solos | P-sol | P-Ca | P-Al | P-Fe | Nº re giões | Nº ref.as |
|-----------------------------|------------------------------|----------|-------|------|------|------|-------------|-----------|
| <u>Produção vegetal:</u> | | | | | | | | |
| | P-Fe (solo ácido) | 37 | -- | - | ++ | | 3 | 3 |
| | P-Ca (solo alcalino) | 86 | + | + | - | | 1 | 1 |
| | P-Fe P-Ca (solo misto) | 31 | + | | +- | - | 2 | 2 |
| | Média | 154 | 2+2- | 1+1- | 3+2- | 1- | 6 | 6 |
| | P-Fe P-Al (solo adubado) | 9 | | | + | - | 1 | 1 |
| <u>Absorção de fósforo:</u> | | | | | | | | |
| | P-Fe (solo ácido) | 72 | +++ | +--- | +--- | +- | 5 | 5 |
| | P-Fe P-Al P-Ca (solo neutro) | 89 | -- | -- | ++- | + | 4 | 4 |
| | P-Ca (solo alcalino) | 86 | + | + | - | | 1 | 1 |
| | P-Fe P-Ca (solo misto) | 29 | - | - | - | | 2 | 2 |
| | Média | 276 | 4+3- | 2+6- | 3+6- | 2+1- | 12 | 12 |
| | P-Fe P-Al (solo adubado) | 54 | | | 4+1- | 1- | 5 | 5 |

Já a absorção de fósforo apresentou maior relação, em solos nativos, com as formas P-Al, P-Ca e P-solúvel, sendo que em solos alcalinos com as formas P-solúvel e P-Ca, em solos neutros com a P-Al e em solos ácidos com a P-Al, P-Ca e P-solúvel.

O P-Fe também teve participação, mais em solos

ácidos, pouca em neutros e nenhuma em alcalinos.

Quando o solo é adubado, há alteração do quadro, tornando-se mais clara a tendência. A explicação estaria em que o vegetal procura a moleza. Com a adubação há preferência de aproveitamento destas fontes adicionadas havendo diminuição quantitativa da participação das nativas, como foi observado em dois latossolos, por ALVAREZ et alii (1976).

Na tabela 2 observa-se em solos ácidos adubados, com efeito residual, uma elevada preferência pela forma P-Al, tanto referente à produção como absorção, com sinais também para o P-Fe. As outras não apresentaram relações significativas.

Trabalhos em laboratório comprovaram que fosfatos menos solúveis também são boas fontes às plantas, assim como a taranaquita potássica, fosfatos de ferro cálcico, fosfatos de ferro ou alumínio coloidal (TAYLOR et alii, 1960 e SACHETTI e SAXENA (1972).

Quando fala-se em adubação, o mais correto seria: correção da acidez para elevar o pH a 6,0 - 6,5 e adubação, havendo então, além dos efeitos da adubação, os da presença de cálcio mais magnésio adicionados ao solo.

Estas duas práticas são de uso corrente em solos brasileiros, devido à acidez dos mesmos, e merecem um melhor abordamento.

CHANG (1965) já apontava que a calagem, em solos ácidos, não muda a distribuição dos fosfatos existentes.

Quanto à calagem em si, poucos trabalhos trazem subsídios para a compreensão das ocorrências.

PEARSON (1958) citando os resultados de Ensminger (1946) que após 12 anos de aplicações de superfosfato em parcelas com e sem calcário, observou que nas sem calcário apresentavam maiores teores de fósforo "disponível" no extrator com fluoreto de amônio, e nas com calcário no extrator de Truog, indicando que sem calcário o fósforo deve estar mais ligado a

sesquióxidos, e com calcário em fosfatos de cálcio e magnésio.

BRAGA e DEFELIPO (1972a) estudaram 9 Latossolos Vermelho Escuro de Minas Gerais e observaram que a calagem provocou além do aumento nos teores das formas ativas de fosfatos, a melhora de significância da fração P-Fe com o fósforo "disponível", obtido com todos os extratores. O método Olsen, de relação não significativa com a forma P-Fe, passou a ter significância a 5%, e os métodos Bray P-1 e P-2, também de não significância passaram a 1%. Nas outras formas (P-Al e P-Ca) também houve alterações. Nos métodos Bray P-2 e Catani houve melhora de relações e nos métodos Mehlich e Olsen piora. BLATT (1973), também observou aumento significativo da forma P-Fe em decorrência da correção da acidez, na ordem de 36% mais já após o primeiro ano da aplicação. Já CABALA e FASSBENDER (1971), observaram pouca ou nenhuma influência nos teores das 3 formas ativas de fosfatos do solo, devido à calagem, em 8 solos da Bahia. Eram solos levemente ácidos, que necessitaram baixos teores de calcário para corrigir a acidez.

Ainda BRAGA e DEFELIPO (1972b) observaram que a fração de fósforo medida nos 9 solos LVE já citados acima, em amostras obtidas antes da calagem, que mais influenciou nos parâmetros vegetais (produção de matéria seca e absorção de fósforo, estes obtidos em cultivo em solos corrigidos), foi a forma P-Fe. Esta forma é a que também se apresentou em maior quantidade. Já analisando as amostras dos solos obtidas após o cultivo, mas corrigidas sua acidez, e relacionando com os mesmos parâmetros vegetais, observaram que é a forma P-Al a que melhor correlacionou, ainda que a P-Fe apresentasse também relação significativa em relação à produção de matéria seca.

Estes resultados são poucos para orientar uma tendência geral do efeito da calagem nas formas e relações com a produção. Em todo caso confirmam que ela traz benefícios na melhora da "disponibilidade" do fósforo e das relações com a produção vegetal, tendendo a uma resposta semelhante à aduba

ção, da qual adiante falar-se-á.

Foi demonstrado que mesmo em pequeno período da aplicação, em solos ácidos, onde generalizadamente a forma de fosfato predominante é a P-Fe, os fosfatos solúveis rapidamente foram convertidos em formas menos solúveis, principalmente na P-Al e P-Fe (NELLER e COMAR, 1947, CHANG e JACKSON, 1958, YUAN et alii, 1960, HSU, 1964, FISKELL e SPENCER, 1964, SHELTON e COLEMAN, 1968, JUO e ELLIS, 1968 e SYERS et alii, 1971) onde em menos de 6 meses o fosfato de cálcio não mais foi detectado (SHELTON e COLEMAN, 1968), chegando mesmo durante os primeiros anos após a aplicação a somar mais de 90% do fosfato aplicado, "retido" nestas formas (GHANI e ISLAM, 1946, YUAN et alii, 1960, LAVERTY e McLEAN, 1961, VOLK e McLEAN, 1963, ROBERTSON et alii, 1966).

SYERS et alii (1971), baseado em 15 solos do Rio Grande do Sul, ácidos, com textura desde arenosa a argilosos, observaram uma percentagem de fixação do P adicionado (500ppm) na amplitude de 12 a 98%, em trabalho realizado em laboratório.

Mesmo em solos com pH neutro a alcalino, onde a forma P-Ca poderá ser a dominante, há a formação de P-Al e P-Fe, ainda que em menor grau do que em solos ácidos (CHANG e JACKSON, 1957b e HSU, 1964).

CHU e CHANG (1966), com o uso de ^{32}P , concluíram que qualquer que seja o pH, os fosfatos de ferro e alumínio talvez sejam mais "disponíveis" que o fosfato de cálcio, nos solos por elas estudados. Em solos calcários, ainda que o P-Ca seja abundante, não é a principal fonte, devido à baixa atividade específica superficial; em latossóis, apresenta esta atividade em nível elevado, mas geralmente baixa quantidade, não sendo então também a principal fonte de P "disponível".

Devido, então à maior atividade da forma P-Al, com o tempo há a conversão para a P-Fe (HSU e JACKSON, 1960, YUAN et alii, 1960, FISKELL e SPENCER, 1964, ROBERTSON et alii,

1966 e SHELTON e COLEMAN, 1968), tendendo com o "envelhecimento" para formas menos ativas (reduzidas-ocluídas), assim como em menos de 8 anos (ROBERTSON et alii, 1966 e SHELTON e COLEMAN, 1968). No entanto, VOLK e McLEAN (1963) ressaltam que a capacidade de "retenção" do solo do fósforo adicionado influi também na predominância da forma, havendo a tendência de se recuperar mais como P-Fe em solos com elevada capacidade de "retenção" e como P-Al naquelas com baixa.

HALSTEAD (1967) ao incubar vários solos ácidos com fosfato solúvel, observou que inicialmente na maioria das frações texturais dos solos, a forma P-Al predominava, com excessão nas mais finas dos podzólicos onde o P-Fe predominou.

Em trabalhos em laboratório, SINGH e RAM (1977) observaram que o adubo adicionado em um solo laterítico, com pH 6,6, apresentou na forma P-Al e P-Fe as maiores diferenças, sendo que aos 10 dias obtiveram 50 e 17% do fósforo adicionado transformado nas formas acima, respectivamente, e aos 25 dias 30 e 31%.

A aplicação anual por 3 anos sucessivos de superfosfato provocou maior aumento da forma P-Al (BLATT, 1973). Inicialmente, SHELTON e COLEMAN (1968) observaram no efeito residual da aplicação de 0-343-685 e 1.371kg P/ha medido durante 8 anos em solo ácido corrigido, que a forma P-Al recebeu o maior aumento, em todas as doses. Com o passar do tempo houve diminuição desta forma mas o aumento da P-Fe não foi proporcional. Deduziram que parte da P-Al foi absorvida pelo vegetal. Explicam HSU e JACKSON, 1960, que esta preferência da planta pela forma P-Al é devido ao seu maior grau de solubilidade, explicando então, as relações significativas desta forma no grupo de solos ácidos adubados, da tabela 2, já abordado. Desgraçadamente também, então, ela permite a transformação em outras menos solúveis.

SHELTON e COLEMAN (1968) ainda chamam a atenção ao fato de que o extrator de Mehlich correlacionou significati

vamente com a forma P-Al nas parcelas adubadas, ao decorrer dos 8 anos e não obteve significância com a mesma forma na testemunha, concluindo que em solos altamente fixadores a adubação traz aumento do P "disponível" e que é proporcional à forma P-Al, e que em baixo nível de P "disponível" a participação da P-Fe deve ser significativa, confirmando a tendência observada na tabela 2, e as observações de BRAGA e DEFELIPO (1972b), em solos de Minas Gerais, também corroboram.

Está claro então que a aplicação de fertilizante fosfatado provoca alterações, além do acréscimo nos teores, também na relação do vegetal com as formas presentes no solo.

Como vimos na tabela 2 e nas citações de trabalhos, de uma relação mais larga com as formas de fosfatos em solos não adubados passa para uma preferencial, tendente à forma P-Al, nos solos adubados e corrigidos.

É importante então, o conhecimento do que ocorre com a adição de fertilizantes fosfatados em solos ácidos corrigidos, pois as amostras de solos que deverão chegar ao laboratório para análise em Santa Catarina, de início provieram de solos virgens, mas com o largo uso da prática de correção e adubação, estas deverão dominar em futuro bem próximo o grosso das análises efetuadas.

3.2.3. Especificação de um Método para as Condições Catarinenses

A seleção de um método pressupõe o claro conhecimento do objetivo a que se propõe a medir do fósforo do solo (OLSEN e DEAN, 1965).

Conforme o Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado de Santa Catarina (LEMOS et alii, 1973), as Unidades Mapeadas apresentam solos ácidos, desde levemente a muito ácidos, com a grande maioria apresentando teores baixos de

fósforo, com excessão de algumas unidades montanhosas ou planas sujeitas a inundações.

Os solos, então, necessitam de fortes adubações fosfatadas, principalmente àqueles mais adaptáveis a cultivos intensivos, e correções do pH.

O método de análise do fósforo do solo para as condições catarinenses deve então ser sensível a solos ácidos, com ou sem adubações e correção da acidez.

Infelizmente nenhum trabalho há na região Sul do Brasil que correlacione análise química do P "disponível" com as formas de fósforo do solo, pois é importante o conhecimento das relações triangulares entre as formas ocorrentes ou as transformadas decorrentes das adubações de fosfatos do solo, a preferência vegetal e o poder de extração da solução em relação a estas formas para melhor definir a metodologia de escolha do extrator para estas condições.

Aproveitar-se-ão trabalhos existentes na literatura para melhor orientar a discussão, visando melhor definir as condições catarinenses.

Estudando 8 latossolos dos Estados de São Paulo e Paraná, com elevado teor de cálcio e pH de 6,3 a 7,5, CATANI e BATAGLIA (1968) observaram que a forma de fosfato predominante era a P-oclusa (teores médios de 593ppm P), seguindo após a P-orgânico (432ppm), e entre as formas ativas, a P-Fe (193ppm), e após a P-Ca (73ppm) e a P-Al (67ppm P). O P-solúvel não foi detectado. A forma P-Al no solo com pH 7,5 foi maior que a P-Ca e P-Fe. JORGE e VALADARES (1969), também analisando 10 Unidades de solos de São Paulo, com pH entre 5 a 6,8, observaram a seguinte composição: P-Fe ocluso (50%), P-Organico (13%), P-Fe (11%), P-Ca (8,6%) e após a P-Al. De um modo geral o P-Ca apresentou-se em nível baixo, afora da Terra Roxa Estruturada analisada.

Em Minas Gerais, BRAGA e DEFELIPO (1972a) obtiveram em 9 solos com pH de 4,5 a 5,2, os seguintes índices mé

dios: P-reduzido: 100ppm, P-Fe: 60ppm, P-Ca: 40ppm e P-Al: 30ppm de P, e BAHIA FQ e BRAGA (1975b), em 20 latossóis (pH 4,4 a 6,2), os teores médios de: P-reduzido: 135ppm, P-Fe: 107ppm, P-Al: 76ppm e P-Ca: 55ppm de P. O P-solúvel não foi detectado.

Na Bahia CABALA e FASSBENDER (1970), em 8 perfis de solos da região cacauzeira, representados por 54 amostras de solos, com pH entre 4,5 a 6,9, obtiveram os seguintes valores: P-reduzido: 39,5%, P-Fe: 24,8%, P-ocluído: 24,0%, P-Ca: 9,5% e P-Al: 2,0%.

No Rio Grande do Sul, GOEDERT *et alii* (1971) analisaram amostras de um solo (planossolo) após 8 anos de aplicações anuais de superfosfato triplo (90kg P₂O₅/ha), de um ensaio de adubação para a cultura do arroz irrigado, e as formas de fósforo apresentaram-se, respectivamente sem e com fertilização: P-total: 190 e 245ppm de P, P-Fe: 27 e 57ppm, P-Al: 6 e 25ppm e P-Ca: 3 e 5ppm. O teor de P "disponível", pelo extrator de Mehlich foi de 5 e 29ppm de P. A fonte P-Fe é a mais importante fonte de P para a cultura do arroz irrigado, corroborando com semelhantes resultados obtidos por Chang (1964), Mitsui (1960) e Mikkelsen e Patrick (1968).

FASSBENDER (1969) cita que em 8 latossolos da Amazônia, a forma P-Fe predominou.

Já na América Central, FASSBENDER *et alii* (1968), analisando 110 amostras de solos daquela região, puderam separá-los em dois grupos: 80 onde predominava a forma P-Ca e 30 a P-Fe ou P-Al. Obtiveram os seguintes resultados analíticos: no primeiro grupo os teores foram: P-total: 889ppm P, P-org.: 370ppm, (41%), P-solúvel: 6,2ppm, P-Fe: 40ppm, P-Al: 58ppm e P-Ca: 161ppm; no segundo grupo os teores foram: P-total: 1241ppm P, P-org.: 752ppm (52%), P-solúvel: 2,3ppm, P-Fe: 120ppm, P-Al: 104ppm e P-Ca: 50ppm de P.

No Brasil, de um modo geral como nossos solos são ácidos, predomina entre as formas ativas a P-Fe, e na Amé-

rica Central, como muitos solos são de material de origem vulcânica, predomina nos solos ácidos a P-Fe e nos neutros a alcalinos a P-Ca, num cômputo geral.

Como a maioria dos solos catarinenses também não foge à regra brasileira, são ácidos, e de se pressupor que nelas também a forma predominante é a P-Fe, e como a região tem clima sub-tropical e temperado, este abrangendo a maior área, e com distribuição regular de chuvas (aproximadamente 1500mm/ /anuais), a maioria dos solos é ácido, pobre em fósforo e com elevado teor de matéria orgânica.

Dentro destas especificações, os extratores de fósforo mais indicados seriam aqueles para solos ácidos virgens (P-Fe) ou corrigidos e adubados (P-Fe P-Al). Os métodos mais indicados, então, seriam extratores que dissolvessem as formas P-Fe e P-Al mas pouco P-Ca, isto é, extratores alcalinos ou de efeito complexante.

Dentre os tradicionais em uso em rotina seriam o Olsen (bicarbonato de sódio a pH 8,5), o Bray (fluoreto de amônio com ácido clorídrico). Ácidos fortes (ác. sulfúrico e ác. clorídrico), que dissolvem mais especificamente fosfatos de cálcio, seriam também indicados desde que não haja expressiva quantidade de fosfatos naturais com efeito residual nos solos a analisar. Assim, os extratores atualmente em uso, o Mehlich e o Catani, serão comparados com os outros para ver suas performances.

3.3. Resultados de Competição de Métodos Químicos de Avaliação da "Disponibilidade" de Fósforo dos Solos

A presença de diferentes fontes de fósforo tornam a estimativa da quantidade de fósforo "disponível" algo difícil, justificando o variado número de extratores utilizados.

O número considerável de tipos de solos, a am-

plitude das condições climáticas e a grande variedade de produtos cultivados justificaram a necessidade de condução de grande número de pesquisa para obter-se interpretações corretas das análises de solo.

Diversos são então os métodos e extratores químicos atualmente em uso, para avaliar a "disponibilidade" de fósforo do solo, para os mais diferentes locais e climas.

Numa resenha do que se fez segue um apanhado de trabalhos que abordaram a análise do teor "disponível" do fósforo do solo:

a) Solos adubados

CAJUSTE e KUSSOW (1974) observaram em solos do Rio Grande do Sul corrigidos para pH 6,0 que o P "disponível" medido aos 90 dias de incubação com doses de fósforo na ausência e 250ppm de P que os métodos Bray P-1, Mehlich e Olsen apresentaram correlações significativas com a absorção de P pelo painço, sendo mais elevada e semelhante para os métodos Bray P-1 e Olsen.

ANGHINONI e BOHNEN (1974), em 40 solos do Rio Grande do Sul, que receberam calagem e fósforo, com amostragem efetuada ao pré-plantio após 65 dias de incubação em casa de vegetação, compararam 4 métodos de extração química do fósforo do solo (Mehlich, 1:10 - Bray P-1 mod. com NH_4F 0,1N, 1:10 - Olsen mod. com NH_4F 0,03N a pH 8,5, 1:20 e Morgan mod. com NH_4F 0,03N a pH 4,8, 1:4). Observaram que todos os coeficientes de correlação com a absorção de fósforo pelo sorgo apresentaram significância superior ao nível de 1%. Nas relações extrator e absorção de fósforo, incluindo todas as amostras de solos dos tratamentos adubados (Po + Pn), ou subdividindo-se segundo a textura (classes de argila: maior, 20-40% e menor), os métodos apresentaram-se com semelhantes valores de correlação. Verificaram-se, no entanto, variações na magnitude dos

teores extraídos segundo os teores de argila. Tomando somente as amostras não adubadas, é o método Mehlich que melhor correlação obtém. No conjunto geral (todos os solos ou subdivididos nas 3 classes texturais), é o método Morgan mod. o que apresentou maior frequência de significâncias elevadas. Na correlação entre métodos, os 3 com presença do ion fluor correlacionaram-se mais que em relação ao Mehlich.

CATANI e NAKAMURA (1971) em 4 diferentes solos de São Paulo, após 4 dias de incubação com diferentes teores de fósforo observaram que, independentemente das relações solo:solução extratora (1:5 - 1:10 e 1:20), os métodos Mehlich e Catani praticamente mostraram-se equivalentes e o ácido sulfúrico 0,05N mais fluoreto de amônio superior no poder de recuperar o fósforo adicionado. O método do ácido acético 0,1N em três solos foi ineficiente e naquele com teor baixo de sesquióxidos e pH neutro apresentou-se equivalente aos dois primeiros extratores.

WELCH et alii (1957) trabalhando com 36 amostras sob efeito residual de fósforo em três solos (3 anos ou mais) obtiveram significativos e semelhantes coeficientes de correlação aos três métodos de extração do fósforo do solo: Mehlich (1:4), Bray P-1 (1:20) e Olsen (1:20).

GRIFFIN e HANNA (1967), incubando 9 solos para elevar o pH e o teor de fósforo (este por 6 semanas) para obter diferentes níveis, concluíram que os métodos Mehlich e Bray P-1 são semelhantes e melhores que o do Eletrodialise (H_3BO_3 0,05N), pois apresentaram entre solos diferenças menores na quantidade de fertilizante necessário para elevar de uma unidade o teor de fósforo bem como apresentaram menores alterações entre variações de pH.

PAYNE e HANNA (1965) comparando 5 métodos de extração química, utilizando 9 amostras com efeito residual da aplicação de fósforo à campo, em 3 solos, tendo a absorção do fósforo pelo painço como indicador, concluíram que os métodos

de Egner-Riehm, eletrodiálase (H_3BO_3 0,05M), Mehlich e ácido 2-Quetoglicônico 0,083M apresentaram semelhantes valores de coeficiente de correlação, e o Bray P-1, ainda que significativo, com o menor valor.

WALMSLEY et alii (1971) trabalhando com 32 solos ácidos a neutros, franco-arenosos a argilosos, tendo a banana (2 colheitas) como indicadora, compararam 8 métodos de extração de fósforo, de amostras obtidas à campo ao pré-plantio e após os 3 anos de cultivo, aproveitando também as amostras de solos que receberam baixos teores de fosfato. Os coeficientes de correlação dos 8 métodos foram iguais ao pré ou pós-plantio, sendo que o método Bondorff modificado (H_2SO_4 0,2N-16,5h de agitação e relação 1:50) apresentou-se como o melhor (0,01) seguindo-se o Olsen e Bray P-2 ainda significativos (0,05) e não significativos os Amer (da resina), Bray P-1, Truog, Egner-Riehm e Morgan. Recomenda o primeiro por apresentar elevado valor do nível crítico (40ppm de P) em detrimento do Olsen (2,5ppm de P), sendo que foram os dois que apresentaram a maior percentagem de predição da produção.

MANUCA et alii (1964) observaram maior coeficiente de correlação com a absorção de fósforo pelo método de Neubauer em relação ao método de Egner-Riehm que ao Bray P-1 em solos não fertilizados, e no nosso experimento, em casa de vegetação após uma incubação de 45 dias, foi o método Bray P-1 que apresentou maior coeficiente em relação a absorção de fósforo pela aveia.

SMITH et alii (1957) obtiveram bons resultados com o Bray P-1 em solos fertilizados com fontes naturais.

FEITOSA e VAN RAIJ (1976) estudando 6 fontes de fósforo, em incubação em 2 solos do Estado de São Paulo, com amostras obtidas ao pré-plantio, concluíram que as melhores correlações (ainda que não de todo satisfatórias) obtiveram o Olsen e após o Bray P-2. O método IAC não apresentou relações significativas. O método Olsen foi o que melhor distinguiu as fontes de fósforo.

b) Com amostras de solos sã das parcelas testemunhas

FUZATO e CAVALERI (1966) analisando amostras de 126 experimentos de adubação, 96 em solos arenosos e 30 em argilosos, de São Paulo, observaram que o extrator Catani mostrou-se mais adequado ao grupo de solos argilosos e o ácido oxálico mais oxalato de potássio normal com os arenosos, na predição da resposta à adubação fosfatada. Em regressão múltipla, a presença da acidez do solo representou papel importante para explicar o comportamento da adubação fosfatada, melhorando consideravelmente a correlação dos dois métodos quando foram tomados todos ou sã os solos arenosos, mas nos argilosos houve melhora sã para o método do ácido oxálico.

BAHIA F9 e BRAGA (1975) em 20 latossolos de Minas Gerais onde já haviam correlacionado as formas de fosfatos destes solos com o P "disponível" de 4 extratores, observaram que em relação à produção e absorção de fósforo pela aveia nas parcelas testemunhas, em casa de vegetação, os extratores Bray P-1 (com relações significativas com as formas P-Al e P-Fe), o Mehlich (P-Al) e Olsen (P-Al) apresentaram correlações significativas (R^2 maior que 0,90) apresentando então semelhantes condições para uso em rotina. Já o IAC (P-Fe) com coeficientes ainda significativos mas menores (R^2 menor que 0,30), foi desaconselhado seu uso em laboratório de rotina para estes solos.

BRAGA et alii (1976) não obtiveram correlação entre o P "disponível" pelo método Mehlich com a produção de grãos de soja, na relação com os resultados de 17 ensaios de adubação.

FONSECA et alii (1968) em 181 solos da Bahia, em microparcels a campo, em relação às produções relativas da massa verde de milho obtiveram coeficientes de correlação semelhantes e significativos ao nível de 0,001, para os métodos de Bray P-1 e Mehlich. Subdividindo os solos em grupos, o Mehlich melhorou o coeficientes em relação aos solos com teores menores que 0,2 me $Al^{3+}/100g$ solo e não obteve significância

em relação aos solos superiores a este nível.

CABALA R. e SANTANA (1973) em 10 solos da Bahia (5 unidades) em relação à massa seca do cacauzeiro observaram melhores correlações para os extratores de Truog e Egner-Riehm, e após o Olsen modificado (relação solo: solução de 1:50) e Olsen (1:20). O Mehlich não obteve significância. A mais larga relação solo: solução de Olsen correspondeu a um aumento de 22% no teor extraído de fósforo.

SÃ JR. et alii (1974), estudando em 11 solos da Zona da Mata (PE), ácidos, com teor de alumínio de 0,10 a 1,24 me/100g solo, argila de 22 a 59%, tendo a absorção de fósforo pela cultura do milho, em casa de vegetação, como parâmetro referência, obteve significância para o método Hawaii (HCl 0,5N- $r=0,65-0,05$), seguido dos métodos, mas não significativos, de Bray P-1 e Mehlich, e após o Bray P-2. O pior foi o Olsen ($r=0,17$).

MACIEL (1974) trabalhando com 5 solos do Paraguai, com pH de 4,7 a 6,8 (3 argilo-limosos e 2 arenosos), concluiu que o método Olsen foi o que melhor correlacionou com a produção vegetal (painço), comparado aos de Mehlich, Bray P-1 e P-2 e Catani.

BALERDI et alii (1968) comparando 5 métodos de extração química do fósforo em 104 amostras de solos da América Central, concluíram que o método Egner-Riehm foi o que apresentou melhores relações com a produção e absorção de fósforo, tanto nos solos agrupados segundo a forma predominante de fósforo: P-Ca ou P-Al e P-Fe, como em conjunto, seguido dos métodos, em igualdade, Mehlich, Olsen e Bray P-1. O Saunder apresentou baixa correlação.

ORTEGA (1961) trabalhando com 36 amostras de solos, tendo a produção relativa de milho convertida em seus logaritmos como planta indicadora, em trabalho a campo, comparou 5 métodos de extração de P "disponível" concluindo e recomendando o Bray P-1 (significância a 0,01) como o melhor, seguiu-

dos dos métodos de Olsen, Peech e Bray P-2 (a 0,05) e não significativo o Truog.

REITH et alii (1969) tendo as produções de 199 experimentos da Escócia como referência, concluíram que o método do lactato foi o melhor entre os 6 estudados, seguido do ácido acético, Truog, Bray P-2, e com menores significâncias os Olsen e Morgan, na avaliação do P "disponível" do solo.

O ácido sulfúrico como extrator de fósforo do solo tem dado resultados satisfatórios em solos ácidos mas não em solos neutros ou alcalinos. Soluções de NaHCO_3 ou $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{F}$ se apresentaram bem tanto em solos ácidos como alcalinos, apresentando no entanto valores diferentes a solos diversos (VIETS e HANWAY, 1957).

OLSON et alii (1954), concluíram que tanto o método Bray P-1 ou Olsen poderiam ser indicados para a análise de rotina dos solos em estudo, mas como o método Olsen apresenta certas dificuldades inerentes ao próprio método, o Bray obteria melhor adaptação.

BLANCHAR e CALDWELL (1964) observaram que em 7 solos não calcários, os métodos Morgan, água, Bray P-1 (1:10 e 1:50), Olsen apresentaram significância a 1% e o da resina a 5% em relação à absorção de fósforo pela aveia.

WALMSLEY e CORNFORTH (1973) estudaram 155 amostras de solos de 12 ilhas do Caribe, com maior representação no grupo do pH 5,5 - 7,0, argilo a franco, CTC de 10-30 me/100g solo e V% de 100%, em estudo em casa de vegetação, tendo a absorção de fósforo pelo milho como referência. Observaram que o Olsen e o Amer apresentaram maiores correlações, destacando-se dos Truog, Bray P-1 e P-2, Bondorff mod., Morgan, Egner-Riehm e Joret & Herbert. Relacionando agora o log. dos valores de cada método com a absorção de P, mas com os solos subdivididos em grupos de acordo com as propriedades: pH (menor, 5,5-7, maior), textura (argilosos, francos e arenosos), CTC (menor, 10-30, maior) e V% (menor, 60-80, 80-99 e 100%) con-

cluíram que o Olsen apresentou as maiores correlações, isto é, o de menor sensibilidade em mudar em relação às propriedades dos solos acima, vindo em seguida o da resina de Amer. O método Olsen foi o indicado por este grupo de trabalho apesar dos resultados anteriores de Weir (1962), favoráveis ao Truog, o qual na época estava em uso naquela região.

WALMSLEY e BAYNES (1974) trabalhando com 87 experimentos NPK, instalados em 4 ilhas do mar do Caribe, correlacionaram o P "disponível" com a produção relativa, e estimaram a percentagem de resposta dos solos à adubação. Apesar de haver tentado agrupar os solos quanto ao pH e textura, obtiveram maior coeficiente em relação ao V%, no qual abaixo dos 80% o método Olsen apresentou um $r = 0,83$ e Bondorff mod. $r = 0,77$, ambos significativos a 0,001. Os métodos Bondorff mod., Olsen e Amer alcançaram aproximadamente um índice de 80% na estimação correta de respostas à adubação. Recomenda o método Bondorff mod. para análise de rotina, por apresentar um nível crítico de 35ppm, mais elevado que o Olsen (2,5ppm) ou o Amer (3,5ppm), e não precisar a descoloração do extrato, como o de Olsen ou os diversos procedimentos do Amer.

MAGALHÃES (1974) trabalhando com 5 solos do Rio Grande do Sul, comparou o método de extração do P "disponível" da resina trocadora de ânions com o de Mehlich, concluindo que ambos são similares mas o da resina apresentou maior amplitude de valores.

LATHWELL et alii (1958) em 21 diferentes solos franco-arenosos em cultivo, tendo a produção relativa e a absorção de fósforo por 5 culturas sucessivas (alface, milho, celza, grama-sudã e alface) como referência, em casa de vegetação, obtiveram sempre as maiores e significativas correlações com a extração pela resina trocadora de ânions por percolação. Procurando simplificar este método, em vez de percolação utilizou a solução em equilíbrio, obtendo correlações ainda significativas, menores mas superiores aos métodos de Peech e English ou de Olsen, este com as menores correlações.

Um método prático que dá uma medida combinada de relevantes fatores é pelo uso da resina trocadora de ânions como extratora (Cooke e Hislop, 1963 e Hislop e Cooke, 1968), mas que ainda tem limitações ao seu uso em processos de rotina de análises rápidas de solos, apesar das adaptações de Zunino et alii (1972) e Sibbem (1977) conclui VAN RAIJ (1978).

O extrator água, em larga relação solo: solução (1:60), citando Paauw (1969) e Sissingh (1969), tem mostrado boa correlação em solos com elevado teor de fósforo sendo que insuficiente nos de baixo teor (HAUSER, 1973).

BINGHAM (1962-1966), num estudo de métodos de análise do fósforo do solo, com respeito a meios químicos, relata que 5 extratores eram mais utilizados nos Estados Unidos: solução de acetatos de Morgan, usualmente a pH 4,8, a solução sulfoclorídrica de Mehlich, a solução com o ânion fluoreto de Bray, a solução do bicarbonato de sódio de Olsen e a água ou ácido carbônico, sendo a da água mais indicada para solos com elevado teor de matéria orgânica. Relata também o trabalho do National Soil and Fertilizer Research Committee on Soil Testing (1956) onde notaram que entre numerosos extratores de fósforo do solo, os mais fracos, como o da água e ácido carbônico eram mais eficientes em solos alcalinos que em ácidos, e o contrário era para os ácidos fortes.

Resumindo trabalhos referentes à competição de extratores químicos, tendo como referência os parâmetros vegetais, para melhor avaliá-los subdividiu-se em dois grupos de solos: os sob o efeito de adubação (incubação ou residual) e os presumidos como nativos (virgens ou em cultivos que receberam adubações há longa data), como é exposto na tabela 3.

No grupo dos solos sob o efeito da adubação, o Olsen desponta como o método que obtém maior número de vezes elevadas significâncias, seguido do Mehlich e após o Bray P-1. A colocação do Mehlich vem justificar o porquê foi ele adotado em regiões de solos ácidos, pois estes necessitam de elevadas

doses de fertilizantes fosfatados.

Tabela 3. Resenha de um levantamento bibliográfico a respeito da frequência das correlações de métodos de análise do fósforo do solo com parâmetros vegetais.

| Métodos | Solos fertiliz. Significância | | | Class. | Solos nativos Significância | | | Class. |
|----------------|----------------------------------|------|------|--------|--------------------------------|------|-------|--------|
| | Elev. | Méd. | Aus. | | Elev. | Méd. | Aust. | |
| Olsen | 6 | - | - | 19 | 9 | 6 | 2 | 29 |
| Bray P-1 | 5 | 1 | 2 | 39 | 10 | 6 | 2 | 29 |
| Bray P-2 | 1 | - | - | 49 | 3 | 5 | 1 | 79 |
| Mehlich | 4 | 1 | - | 29 | 5 | 3 | 3 | 59 |
| Truog | - | - | 1 | 89 | 3 | 4 | 4 | 89 |
| Catani | - | - | - | - | - | 2 | - | 109 |
| Bondorff mod. | 1 | - | 1 | 69 | 1 | 1 | - | 69 |
| Morgan | 1 | - | 1 | 69 | 2 | 3 | 2 | 89 |
| Egner-Riehm | 1 | 1 | 1 | 59 | 4 | 3 | - | 49 |
| Eletrodialise | 1 | 1 | - | 49 | - | - | - | - |
| Resina | - | - | - | - | 6 | 1 | - | 19 |
| Nº literaturas | 9 | | | | 29 | | | |

No grupo dos solos nativos é o método de Amer (resina trocadora de ânions) o que melhor se apresentou. Não compareceu no primeiro grupo de solos (ou adubados), pois não se obteve referência a respeito. Seguem após os métodos de Bray P-1 e Olsen, vindo depois o Egner-Riehm, Mehlich e Bondorff modificado (H_2SO_4 0,2N - 1:50).

O método Truog (H_2SO_4 0,002N - 1:200) apresentou-se com menores frequências de significâncias que o Bondorff modificado, apesar de ambos apresentarem larga relação solo:

solução extratora, sō que este ē mais concentrado. O Catani (H_2SO_4 0,05N - 1:10 ou 1:20) tambēm nō se apresenta bem. Hā uma aparente tendēncia de que soluções mais concentradas de H_2SO_4 se relacionem melhor com a produçō vegetal.

O mētodo da resina, de Amer, apesar da boa performance com que se apresenta, devido às limitaçōes prōprias do mētodo para que seja aplicado em rotina, nō foi ainda adotado. Se contornados seus problemas ē um mētodo que traria esperanças de melhores resultados. O Olsen, em uso em rotina em alguns laboratōrios, tambēm foi preterido por outros devido ā dificuldade na clarificaçō do extrato.

Tanto o Olsen como o Bray P-1 traz a vantagem de nō sobrestimar os teores obtidos em solos que sofreram adubaçōes de fosfatos de rocha, e tem-se apresentado bem tanto em solos ācidos como alcalinos. O Bray P-1, o Olsen, o Mehlich e Morgan sō usados em grande nūmero de laboratōrios dos EE.UU., conforme a resenha de BINGHAM (1962-1966). O Mehlich, com a presença de dois ācidos fortes para melhor extraçō de fraçōes de fosfatos menos solūveis, foi adotado em regiōes de solos ācidos, onde apresenta-se bem.

Assim em muitos trabalhos, os mētodos Bray P-1 e Olsen apresentam elevadas relaçōes entre si (SUSUKI et alii, 1963, WANG, 1965, DAZA e MULLER, 1965 e BALERDI et alii, 1968), ou mesmo entre os trēs, com a inclusō do Mehlich (WELCH et alii, 1957 e BAHIA F \varnothing e BRAGA, 1975b).

Alguns trabalhos tem comprovado que caracterīsticas fīsico-quīmicas tem influenciado na "disponibilidade" do fōsforo do solo. Assim McLEAN et alii (1965) e WESTIN e BUNTLEY (1966) observaram relaçōes com o pH do solo. Diversos sō os trabalhos que apontam a textura como responsāvel pela magnitude dos valores de fōsforo "disponīvel", tais como os de MACLEAN et alii (1953 e 1955), OLSEN e WATANABE (1963), PRATT e GARBER (1964), WESTIN e BUNTLEY (1966), HALSTEAD (1967), BALDOVINOS e THOMAS (1967), ANGHINONI e BOHNEN (1974) e MAGALHĀES

(1974), obrigando a adoção de tabelas que levem em conta seu efeito, como as em uso no Sul do Brasil (MIELNICZUK et alii, 1969 e SANTA CATARINA, 1972).

4. MATERIAL E MÉTODOS

As dependências do Departamento de Solos e Geologia da ESALQ serviram de local de trabalho para a presente pesquisa. Os materiais e métodos foram:

4.1. Solos

Coletaram-se para este trabalho amostras de solos virgens de 5 locais do planalto catarinense, sendo 2 a nível de Subgrupo (LEMOS et alii, 1973), e 3 a nível de Série (LEMOS et alii, 1975), a saber:

1 - Unidade de Mapeamento Rancho Grande (RG)

Retirada em mata rala remanescente, nativa, a 5km de Canoinhas à Mafra, à direita da estrada velha, a 20-80m da orla e com 8 a 10% de declividade, em terras do Sr. Olsen, sendo material de origem siltitos.

2 - Unidade de Mapeamento Erechim (Ec)

Retirada em mata nativa, com presença de pinheiros e taquaras, a 5-20m da orla, com 8 a 18% de declividade,

situada atrás da sede da Estação Experimental de Chapecô, sendo o material de origem o basalto.

3 - Série de Mapeamento Vacaria (V)

Retirada em campo nativo, à direita da estrada e a 4km de Caçador a Matos Costa, a 15-30m da orla e com 8-10% de declividade, sendo o material de origem basalto.

4 - Série de Mapeamento Rio das Antas (RA)

Retirada em mata nativa, com presença de pinheiros e taquaras, à direita da estrada e a 5km de Videira a Pí-nheiro Preto, a 30-70m da orla, na parte superior do morro, com 3 a 8% de declividade, sendo o material de origem o basalto.

5 - Série de Mapeamento Charrua (Ch)

Retirada em pastagem com árvores de mais de 30 anos, tendo sido outrora mata subtropical, à esquerda da estrada e a 3km de Arroio Trinta à Vila São Valentim, a 10-15m da orla e com 30-40% de declividade, em terras do Sr. Artur Pocenti, sendo material de origem o basalto, apresentando seixos e calhaus.

Nas tabelas 4 e 5 apresentam-se as classificações de cada amostra, segundo as normas da Divisão de Pesquisa Pedológica, do Ministério da Agricultura, do ano de 1962, da da 7a. Aproximação de 1951 ou do Soil Texonomy de 1970, ambas dos EE.UU., bem como da FAO de 1970, constantes em LEMOS et alii (1973 e 1975).

Tabela 4. Classificação das Unidades de Mapeamento, segundo LEMOS et alii (1973), a nível de subgrupo.

| Unidade de Mapeamento | Normas | Classificação |
|-------------------------------|----------------------------|---|
| Erechim (B latossólico) | DPP-62 | Latossolo Roxo Distrófico álico textura argilosa |
| | 7a.Aprox.-51 ^{a/} | Haplorthox |
| | FAO - 70 ^{a/} | Rhodic ferralsol |
| Rancho Grande (B textural) | DPP - 62 | Rubrozem textura média |
| | 7a.Aprox.-51 | Haplohumult |
| | FAO - 70 | Humic acrisol |

^{a/} A nível de Grande Grupo

Os 110kg de TFSA, peneirados em malha de 2mm para favorecer a coleta de amostras de solos no estudo em vasos, foram obtidos de 5 sub-amostras da camada superficial (20cm) após haver sido separado o horizonte A_0 , abrangendo uma área de coleta de aproximadamente 500m². A altitude média dos locais onde se retirou os solos Rancho Grande, Erechim, Rio das Antas e Charrua é de 700-750m e a do solo Vacaria é de 1.000m aproximadamente.

Quatro solos ora em estudo (Erechim, Vacaria, Rio das Antas e Charrua), provêm da região basáltica e um (Rancho Grande) da sedimentar. Estes 5 solos representam 43,5% a nível de Subgrupo, da área total do Estado, isto é, 64,2% do planalto catarinense, sendo nestes significativos quanto a representatividade das características físico-químicas e da área agrícola.

Na tabela 6 estão apresentadas as característi-

químicas e físicas observadas nas 5 amostras de solos em estudo.

Tabela 5. Classificação das Séries de Mapeamento, segundo LEMOS et alii (1975).

| Série de Mapeamento | Normas | Classificação |
|-------------------------------|----------------------------|--|
| Vacaria (B latossólico) | DPP-62 | Latossolo Bruno de Altitude Distrófico bem drenado textura argilosa substrato basalto |
| | Soil Tax.-70 ^{a/} | Typic hapohumox |
| | FAO-70 ^{b/} | Humic ferralsol |
| Rio das Antas (B textural) | DPP-62 | Terra Roxa Estruturada Euro trófica rasa bem drenada textura argilosa relevo forte ondulado substrato basalto |
| | Soil Tax.-70 | Mollic hapludalf |
| | FAO-70 | Ferric Luvisol |
| Charrua (Litólico) | DPP-62 | Solo Litólico Eutrófico mō- lico bem drenado textura mēdia relevo forte ondula do e montanhoso substrato basalto |
| | Soil Tax.-70 | Lithic hapludoll |
| | FAO-70 | Eutric lithosol |

a/ A nível de família

b/ A nível de Grande Grupo

Tabela 6. Características químicas e físicas observadas nas 5 amostras de solos, do planalto catarinense.

| Características | R.Grande | Erechim | Vacaria | R.Antas | Charrua |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| a) QUÍMICAS: | | | | | |
| pH água 1:1 | 4,3 | 4,3 | 4,6 | 5,3 | 5,3 |
| pH KCl N 1:1 | 3,6 | 3,6 | 3,7 | 4,7 | 5,1 |
| N total % | 0,32 | 0,29 | 0,23 | 0,28 | 0,32 |
| C Orgânico % | 2,7 | 2,6 | 1,4 | 2,8 | 2,5 |
| C/N | 8,6 | 8,9 | 12,0 | 9,9 | 8,0 |
| P ppm | 2,5 | 3,3 | 1,6 | 1,6 | 5,8 |
| K ppm | 160 | 64 | 216 | 200 | 320 |
| Mn ppm | 16 | 5 | 13 | 30 | 13 |
| Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺ me/100g | 1,2 | 1,6 | 0,9 | 11,4 | 21,3 |
| Al ⁺⁺⁺ me/100g | 5,4 | 4,2 | 3,5 | 0,4 | 0,1 |
| H ⁺ total me/100g | 20,0 | 15,8 | 15,0 | 7,2 | 5,7 |
| S | 1,6 | 1,8 | 1,5 | 11,9 | 22,1 |
| T | 21,6 | 17,6 | 16,5 | 19,1 | 27,8 |
| V % | 7,4 | 10,2 | 9,1 | 62,3 | 79,5 |
| P ₂ O ₅ ppm | 79 | 195 | 190 | 109 | 215 |
| MnO ppm | 59 | 1314 | 914 | 2537 | 5149 |
| SiO ₂ % | 22,5 | 26,4 | 23,2 | 20,7 | 25,4 |
| Al ₂ O ₃ % | 18,9 | 21,8 | 20,8 | 17,8 | 14,2 |
| Fe ₂ O ₃ % | 6,5 | 16,8 | 23,1 | 29,4 | 24,5 |
| TiO ₂ % | 0,33 | 1,69 | 1,69 | 1,63 | 1,14 |
| Fe ₂ O ₃ livre ppm | 5,1 | 10,5 | 11,2 | 11,3 | 8,8 |
| Ki | 2,02 | 2,05 | 1,89 | 1,97 | 3,04 |
| Kr | 1,66 | 1,38 | 1,11 | 0,96 | 1,45 |
| b) FÍSICAS: | | | | | |
| Argila % | 62,2 | 89,8 | 82,0 | 61,6 | 35,4 |
| Limo % | 30,3 | 2,5 | 15,6 | 25,0 | 41,4 |
| Areia % | 7,5 | 7,7 | 2,4 | 13,4 | 23,2 |
| Classe textural | Argila pesada | Argila pesada | Argila pesada | Argila pesada | Franco argiloso |
| Umid. 1/3 atm. % | 40,2 | 36,8 | 34,3 | 36,2 | 36,9 |
| Umid. 15 atm. % | 25,0 | 27,7 | 25,8 | 25,6 | 23,3 |
| Matiz-Valor/croma (úmido) | 7,5 YR 3/2 | 2,5 YR 3/4 | 7,5 YR 4/4 | 5 YR 3/2 | 5 YR 3/3 |

As marchas analíticas para a caracterização química e física dos 5 solos em estudo foram conforme a orientação das referências a seguir: pH em água: 1:1, em uso no Sul do Brasil (BOHNEN et alii, 1969 e S. CATARINA, 1972); pH em KCl N: 1:1, usando a mesma proporção do em água; N total: pelo processo semimicro-analítico (CATANI et alii, 1969); C orgânico: segundo Walkley e Black modificado (Malavolta e Coury, 1954, em MELLO et alii, 1972). P: extrator de Mehlich (NELSON et alii, 1953) e determinação segundo VETTORI (1969); K: extrator de Mehlich (NELSON et alii, 1953) e determinação pelo fotômetro de chama (VETTORI, 1969); Mn: extração pelo KNO_3 N e determinação colorimétrica (Catani e Gallo, 1951 em CATANI e BITTENCOURT, 1972); $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$: extração com KCl N e titulação com EDTA (ZUÑIGA e CATANI, 1967); Al^{+++} : extração com KCl N e titulação com NaOH 0,02 N (BRAUNER et alii, 1966); H^+ total: pelo acetato de cálcio aproximadamente normal (CATANI et alii, 1955); $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Si}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ e TiO_2 do ataque sulfúrico (PE = 1,47) segundo VETTORI (1969); Fe_2O_3 livre, segundo JACKSON (1970); Argila, limo e areia: segundo VETTORI (1969); Classe textural: segundo a SOC. BRAS. CIENCIA do SOLO (1967); Umidade: a tensões de 1/3 e 15 atmosferas em % sobre a massa. ^{a/}

Pelos valores do Ki (MONIZ, 1972), pode-se inferir que o tipo de argila predominante no solo Charrua é 2:1, e os solos Erechim, Rancho Grande e Rio das Antas mais do tipo 2:1 para 1:1, e o solo Vacaria do tipo 1:1 com gibbsita.

Segundo GOEDERT (1967), analisando amostras das mesmas Unidades, mas originárias do planalto do Rio Grande do Sul, obteve os seguintes valores: Charrua (hor.Ap): Ki maior que 3,07, com presença de minerais de argila do tipo 2:1 (com maior participação da montmorilonita); Erechim (hor.B): Ki de 1,92 a 2,08, com predominância do tipo 1:1 (caulinita e/ou ha

^{a/} A determinação foi efetuada pelo Laboratório de Física da Água do Solo, do Departamento de Engenharia Rural da ESALQ.

loisita) e Vacaria (hor.A): Ki de 1,99 (caulinita). Sõ nesta última a amostra deste trabalho tem Ki menor.

4.2. Neutralização da Acidez do Solo

O método para determinar a necessidade de calcãrio para neutralizar a acidez do solo, a pH 6,5, foi o da incubação. Utilizou-se 6 níveis de hidróxido de cálcio, produto prõ-anãlise, o equivalente a: na ausência, 4, 8, 12, 16 e 20 t/ha, respectivamente, com repetição dos tratamentos.

A amostra de solo, apõs homogeneizada com o neutralizante, foi acondicionada em frascos, com a elevação da umidade ã capacidade de campo, havendo-se subtraído a umidade natural, isto ã, a necessidade de água foi medida ao equivalente ã tensão de 0,25 atmosfera, isto ã, 40-37-35-36 e 37% de massa, respectivamente, na ordem de apresentação dos solos e, apõs, os frascos foram fechados com plãsticos.

A partir do nono dia, e a cada 3 dias, foi efetuada a leitura do pH, e assim atẽ obter leitura tida como constante.

4.3. Determinação do Valor "X" segundo WAUGH e FITTS (1966)

Seguindo a tãcnica de WAUGH e FITTS (1966), foram aplicadas doses crescentes de P (0-50-100-150-200-300-400-600-800 e 1.000ppm de P) em cada frasco contendo 10 gramas de solo. A incubação durou 5 dias findo os quais jã o P "disponível" analisado em cada frasco atravẽs do extrator de Mehlich (H_2SO_4 0,025N + HCl 0,05N), conforme NELSON et alii (1953), pela marcha de VETTORI (1969). Em todos os Erlenmeyers foram adicionados 2 gotas de tolueno para se prevenir contra possĩveis atividades biolõgicas.

4.4. Ensaio Biológico, em Vasos em Casa de Vegetação

4.4.1. Incubação

Seguindo a técnica de WAUGH e FITTS (1966), foi efetuado um estudo em vasos, em casa de vegetação, de março a junho de 1973, tendo o painço (Setaria italica, Beauv) como planta indicadora.

Constou do estudo os 5 solos, com 7 níveis de fósforo, a saber: 0 - 25 - 50 - 75 - 100 - 125 e 150ppm de P, equivalente ao valor "X" de 1/4 - 1/2 - 3/4 - 1 - 1 1/4 e 1 1/2, com 3 repetições, em blocos ao acaso. Semanalmente era efetuada nova distribuição dos vasos, ao acaso, dentro das repetições.

Os recipientes de plástico, com capacidade de 2 litros, sem furos, isto é, não permitindo a evasão da água percolada, receberam 1.745g de solo, corrigido individualmente com cal hidratada comercial para elevar o pH (H₂O 1:1) a 6,5.

Uma vez homogeneizados, os solos ficaram incubando com umidade à capacidade de campo, havendo-se deduzido o teor de umidade da TFSÁ (veja em 3.2. Neutralização da acidez do solo), por 33 dias, cobertos com plástico, havendo a reposição periódica da água, e mais 12 dias à descoberto, sem reposição da água, secando, para facilitar a adição do P e nutrientes.

Findo este período, foi adicionado o fósforo, na forma de sal (Ca (H₂PO₄)₂·H₂O), a cada 3 vasos reagrupados e homogeneizados, e uma vez subdivididos, acrescentou-se a solução nutritiva (conforme tabela 2A) e água, para completar a capacidade de campo. Recobertos com plástico, assim permaneceram por 6 dias, ficando mais um dia à descoberto, para reduzir o teor de água para o plantio a menos de 100ml da capacidade de campo.

4.4.2. Ensaio Biológico

Antes do plantio, os solos foram homogeneizados para se obter uma amostra para análise, efetuando-se então o plantio, molhado de leve e, após, recoberto com plástico. A semente de painço foi previamente tratada com Arasan a 0,2%.

Em dois dias as sementes germinaram, retirando-se então a cobertura de plástico após o que acrescentou-se 100ml de solução nutritiva a cada vaso e permanecendo os solos às condições da capacidade de campo até a colheita. O desbaste deu-se ao segundo dia após germinação, deixando-se 20 plantas por vaso, com 1.650g de solo.

Semanalmente foram feitas reposições de novas doses de solução nutritiva, somando-se com a anterior 600ml totais, por vaso. A colheita, com corte rente ao solo, deu-se aos 39 dias do plantio, quando a panícula aparecia na maioria dos vasos. O material foi secado em estufa com circulação de ar, a 67°C, por uma semana, pesado e moído e nele foi efetuada a análise do fósforo, com a técnica da digestão nítrico-perclórica (SARRUGE, 1972) e determinação no complexo vanadomolibdo-fosfórico (LOTT et alii, 1956). O solo permaneceu nos vasos para secar (4 dias), sendo então peneirados para separar as raízes e obtido a amostra de solo pós-colheita.

A temperatura do ambiente da casa de vegetação foi mantida entre 20 e 40°C, através de aparelhos de circulação de ar.

Os resultados da produção foram analisados através do computador IBM 1130, em sistema dos polígonos ortogonais.

A produção relativa foi obtida pela aplicação da fórmula a seguir:

$$\text{Produção \%} = \frac{\text{Produção P deficiente}}{\text{Produção P máximo}} \times 100$$

4.5. Da Correlação e Seleção de Métodos

4.5.1. Parte Geral

Utilizou-se como parâmetros a produção relativa de matéria seca, a absorção relativa de fósforo e a concentração de fósforo na matéria seca, para a correlação e seleção de métodos de análise do fósforo "disponível" no solo, os quais foram:

1) Mehlich, em NELSON et alii (1953).

Solução extratora: H_2SO_4 0,025N + HCl 0,05N
(Relação 1:10 - 15min - decantado)

2) IAC, em CATANI et alii (1955)

Solução extratora: H_2SO_4 0,05N
(Relação 1:10 - 15min - decantado)

3) Catani, em CATANI et alii (1955)

Solução extratora: H_2SO_4 0,05N
(Relação 1:20 - 15min - filtrada)

4) Solução extratora: H_2SO_4 0,025N

(Relação 1:10 - 15min - decantado)

5) Solução extratora: H_2SO_4 0,50N

(Relação 1:10 - 15min - decantado)

6) Solução extratora: H_2SO_4 1N

(Relação 1:10 - 15min - decantado)

- 7) Solução extratora: H_2SO_4 6N
(Relação 1:10 - 15min - decantado)
- 8) Solução extratora: H_2SO_4 0,50N + $NH_4 F$ 0,03N
(Relação 1:10 - 1min - decantado)
- 9) Solução extratora: H_2SO_4 0,50N + $NH_4 F$ 0,10N
(Relação 1:10 - 1min - decantado)
- 10) Solução extratora: CH_3COOH 0,10N
- 11) Bray P-1, em BRAY e KURTZ (1945)
Solução extratora: $NH_4 F$ 0,03N + HCl 0,025N
(Relação 1:10 - 1min - filtrado)
- 12) Bray P-2, em BRAY e KURTZ (1945)
Solução extratora: $NH_4 F$ 0,03N + HCl 0,10N
(Relação 1:10 - 40seg - filtrado)
- 13) Olsen, em OLSEN e DEAN (1965)
Solução extratora: $NaHCO_3$ 0,50M - pH 8,5
(Relação 1:20 - 30min - filtrado)

Com excessão dos métodos números 11, 12 e 13, os quais seguiram a metodologia da referência, para a determinação do fósforo no extrato dos outros métodos foi conforme a marcha de VETTORI (1969).

Os trabalhos foram realizados em triplicata para a maioria dos métodos, caindo após para duplicada, no final do estudo, devido a redução da quantidade da amostra de solo disponível.

Os equipamentos utilizados foram: fotocolorímetro marca Klett - Summerson, modelo 800-3, e o potenciômetro marca Beckman, com dois eletrodos separados, sendo o de vidro sensível entre 0 - 11 pH à temperatura de 5 a 100°C.

4.5.1.1. Cuidados Especiais

Foram tomados cuidados quanto à temperatura de extração e determinação do fósforo, pontos e número de repetições das curvas padrões, bem como faixa de leitura no fotocolorímetro.

4.5.1.2. Interferência do Fluoreto

Nos métodos cujos extratores apresentavam o ânion fluoreto, fez-se testes para eliminar possíveis interferências deste ânion, com ácido bórico (JACKSON, 1970).

4.5.1.3. pH ou Normalidade das Soluções

Foram determinados os pH de extratores, extratos de solos e soluções já reduzidas, para melhor aquilatar os resultados dos diferentes métodos.

4.5.1.4. Recuperação de Fósforo em Extratos de Solo

Foram efetuados testes de recuperação do P adicionado em soluções de extrato de solos (JACKSON, 1970), nos métodos que não são consagrados pela rotina, para determinar efeitos de possíveis interferentes e/ou para se poder aplicar uma curva padrão comum a diversos extratores.

4.5.2. Análise do Fósforo Nativo e Adicionado

Com os dados analíticos dos treze métodos de extração do fósforo do solo pós-cultivo foi calculada a percentagem de recuperação do fósforo adicionado e efetuado um estudo comparativo entre métodos e entre solos.

4.5.3. Relação entre os Teores de P obtidos ao Pré com aos Pós-cultivo

Antecipando o estudo de correlação para seleção de métodos com os dados pós-cultivo (50 dias após a adição de P), verificou-se a relação existente entre estes e os obtidos ao pré-plantio (7 dias de incubação), utilizando-se 4 métodos representativos: o de Mehlich, o IAC, o Bray P-1 e o H_2SO_4 0,50N, para observar-se a concordância dos valores.

4.5.4. Relação entre os Métodos em Estudo

Devido a diversidade de ácidos e sais componentes dos métodos avaliados, efetuou-se o estudo das relações existentes entre eles, objetivando agrupar semelhanças e proporcionalidade dos valores extraídos.

4.5.5. Relação e Seleção dos Métodos

4.5.5.1. Estudo Prévio

Tentou-se diversos caminhos para melhor definir a relação existente entre a análise do fósforo em amostras de solos obtidas de todos os vasos ao pós-colheita e os três parâ

metros tomados como referência.

Tomando-se como método indicador o nº 1 (Mehlich), em uso no Sul do Brasil, com o auxílio do computador IBM 1130 e do minicomputador de mesa Olivetti 101 (tendo-se o cuidado de dar o dobro de casas decimais a que os números apresentavam), através da significância das equações de regressão até o nível do 4º grau e através das correlações lineares, com os dados observados e os transformados (BRITTO, 1970) em seus inversos, em seus logarítmos e em suas raízes quadradas, num sistema fatorial determinou-se o melhor caminho a seguir no estudo com os outros métodos, tendo-se em vista que na análise de variância de cada método, o erro experimental apresentou valores bem superior a 4 vezes entre eles não sendo recomendado agrupá-los.

4.5.5.2. A Produção Vegetal, a Absorção e Concentração de P na Matéria Seca em Relação aos Métodos

A literatura não é clara em definir qual parâmetro a ser usado na seleção de métodos de determinação do fósforo. O estudo prévio mostrou que, aparentemente, com o método de Mehlich, os três parâmetros vegetais podem ser utilizados na comparação dos métodos. Analisando os coeficientes de correlação entre métodos em cada um dos três parâmetros procurou-se uma definição melhor para a escolha desses parâmetros.

4.5.5.3. Seleção dos Métodos em Relação aos Três Parâmetros Vegetais

Obtidos os coeficientes de correlação, nos valores tomados em seus inversos, na relação entre os métodos e os três parâmetros, eles foram testados pelo teste t, a 10% de probabilidade, após os valores dos coeficientes de correlação

(r) serem transformados em $z(r)$, segundo a tabela de Fisher (SNEDECOR, 1957, BRITTO, 1970). Para isso valeu-se da fórmula (BRITTO, 1970):

$$t = \frac{z(r_1) - z(r_2)}{\sqrt{\frac{1}{n_1 - 3} + \frac{1}{n_2 - 3}}} \quad (n = \text{tratamentos})$$

Classificou-se os métodos em grupos, pela diferença ao primeiro colocado e distinguiu-se dentro de grupo três níveis: os que diferiram menos, média e mais em relação ao primeiro colocado.

4.5.5.4. Seleção dos Métodos em Relação às Parcelas Testemunhas

Uma vez classificados em relação aos três parâmetros, dentro de cada grupo e nível procurou-se diferenças nos métodos que os distinguissem. Desde que se está trabalhando com dados de solos recém fertilizados, os métodos foram reagrupados, usando-se como indicador os coeficientes de regressão transformados em valores $z(r)$, obtidos na relação entre os valores da ordenada de origem (\bar{Y}_0), estes provindos da relação entre os teores dos tratamentos de fósforo aplicado ao solo e os extraídos por cada método, com os valores observados na análise de fósforo no solo das parcelas testemunhas (Y_0). Separou-se os métodos cujos coeficientes de regressão (b), na mesma relação acima, apresentavam um desvio de 25% em relação à unidade.

Este segundo reagrupamento serviu tão somente para subdividir os métodos da primeira classificação.

4.5.5.5. Classificação Final e Comentários

Agrupando-se a primeira classificação (em relação aos três parâmetros) com a segunda (em relação às parcelas testemunhas), obtêm-se a classificação final, a qual é comentada juntamente com as duas anteriores.

4.6. Um Novo Conceito de Extração - Tentativa de um Novo Método

Baseado nos resultados obtidos, fez-se a tentativa de apresentar uma nova marcha de extração do fósforo do solo, com soluções mais concentradas das que as atualmente utilizadas mas com custos dos reagentes semelhantes aos atuais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Neutralização da Acidez do Solo

Ao 25º dia de incubação com hidróxido de cálcio, produto pré-análise, obteve-se a estabilização das reações de neutralização.

Das curvas obtidas entre quantidade de neutralidade aplicado e pH, as necessidades para elevar o pH original a 6,5, estão expostas na tabela 7.

5.2. Valor "X", segundo WAUGH e FITTS (1966)

Aprecia-se na figura 1 as curvas dos valores de fósforo obtidos com o extrator de Mehlich, após 5 dias de incubação. Os cálculos de regressão entre os teores que foram aplicados e os extraídos satisfazem a equação de 1º grau, altamente significativa, como é exposta na tabela 8.

Seguindo a orientação de WAUGH e FITTS (1966), não se apresenta um ponto nítido que indique uma alteração na "retenção" do fósforo aplicado, para que fosse selecionado o valor "X". Conforme explanam, seleciona-se então um valor entre 50 e 100ppm. Assim, 100ppm de P é o nosso valor "X", pa-

ra os 5 solos em estudo.

Tabela 7. Necessidades de neutralizantes para elevar o pH a 6,5 nos 5 solos estudados, em t/ha.

| Solos \ Neutr. | Ca (OH) ₂ (96%) | Ca CO ₃ (100%) |
|----------------|-------------------------------|------------------------------|
| R. Grande | 17,14 | 22,25 |
| Erechim | 13,90 | 18,04 |
| Vacaria | 12,25 | 15,90 |
| R. Antas | 5,80 | 7,53 |
| Charrua | 5,20 | 6,75 |

Tabela 8. Equações e respectivos coeficientes de correlação obtidos entre os teores de fósforo aplicados (X) aos 5 solos estudados e os observados através do extrator de Mehlich (y).

| Solos | Equação | r ^{a/} |
|-----------|------------------------|-----------------------|
| R. Grande | $Y = -21,16 + 0,384 x$ | 0,9931 ^{***} |
| Erechim | $Y = -13,01 + 0,420 x$ | 0,9972 ^{***} |
| Vacaria | $Y = -20,98 + 0,313 x$ | 0,9899 ^{***} |
| R. Antas | $Y = -16,72 + 0,225 x$ | 0,9844 ^{***} |
| Charrua | $Y = -21,17 + 0,349 x$ | 0,9886 ^{***} |

^{a/} Significância: ***: 0,001 de probabilidade.

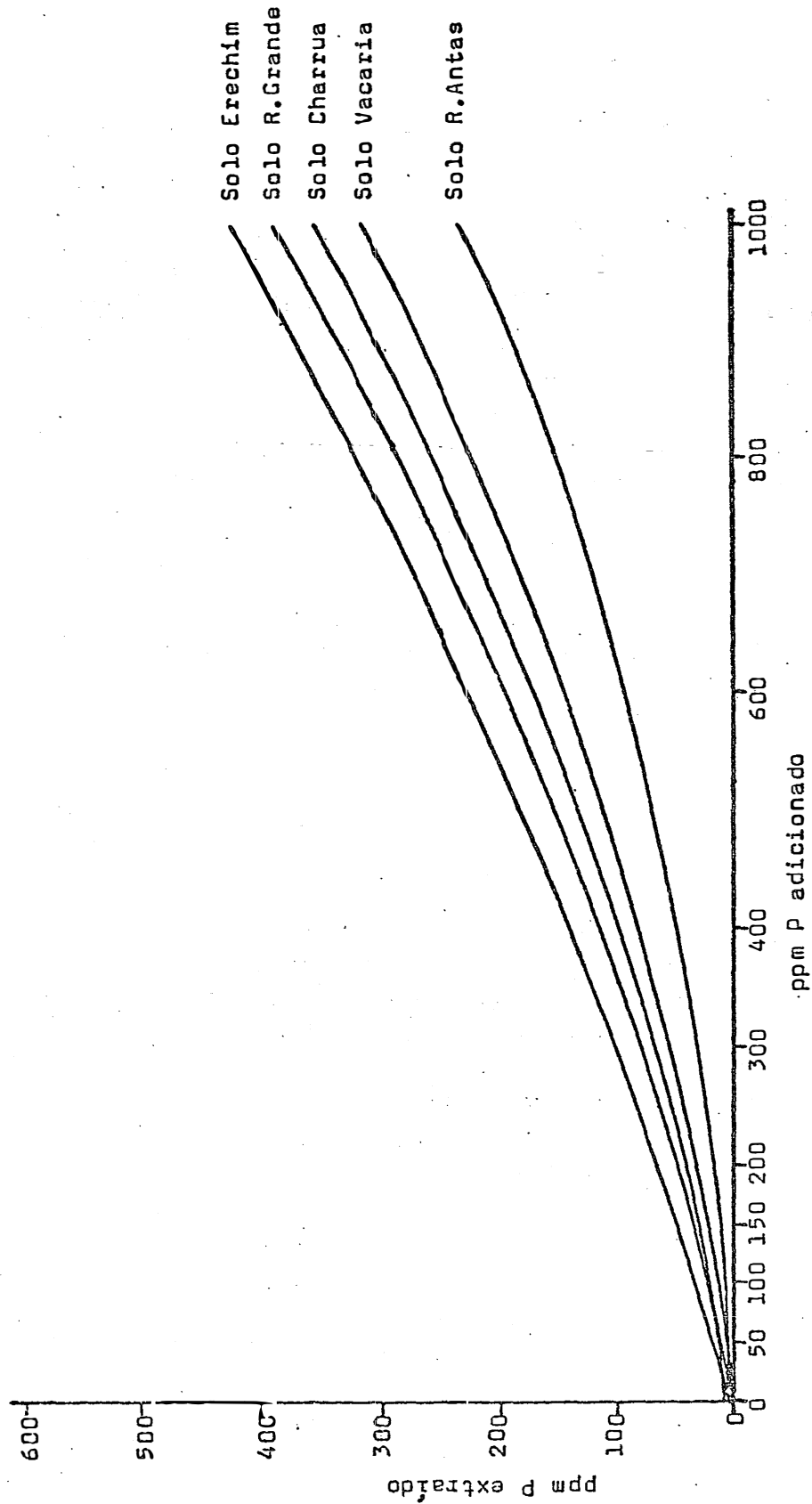


Figura 1. Relação observada entre os teores de fósforo adicionados e os obtidos através do extrator de Mehlich, nos 5 solos estudados, após 5 dias de incubação.

MACIEL (1974), trabalhando com 5 solos do Paraguai, encontrou os mesmos resultados em 4 solos, sendo que o quinto apresentou, ao nível de 100ppm de P adicionado a diferenciação nos valores de P extraído com o extrator de Mehlich, isto é, o ponto onde o solo "liberou" mais fósforo. É de se notar, que efetuando o mesmo estudo com outros extratores, o mesmo pesquisador obteve resultados semelhantes em alguns solos, bem como em outros, valores diferentes, indicando que o valor "X" pode variar segundo o tipo de extrator.

5.3. Ensaio Biológico, em Vasos, em Casa de Vegetação

5.3.1. Incubação

Os resultados de algumas características químicas, obtidas nos solos virgens, e após incubadas com cal hidratada para elevar o pH a 6,5, no pré e pós-cultivo, podem ser observadas na tabela 9.

A correção do solo foi efetuada com cal hidratada, comercial, com relação Ca/Mg de 3,7:1, estando de acordo com a literatura publicada, a qual estaria entre 3 a 6:1, (MEHLICH e COLEMAN, 1952, LAROCHE, 1967, JASKOWSKI, 1969, FREITAS e PRATT, 1969, VASCONCELLOS, 1974). Segundo BEAR *et alii* (1945) e BEAR e TOTH (1948), do ponto de vista da nutrição de plantas, o complexo coloidal deve estar ocupado com 65% da Ca^{++} , 10% de Mg^{++} , 5% de K^+ e 20% de H^+ , indicando uma proporção de Ca/Mg de 6,5:1. Recentemente, SFREDO (1976), trabalhando com 3 dos 5 solos ora em estudo, concluiu que a melhor relação para o calcário aplicado como corretivo, no estudo efetuado, foi entre 2,5 a 4:1 em Ca:Mg.

A correção do solo apresentou os resultados esperados, com o pH elevado entre 6,4 e 6,7 em consequência da adição de cálcio e magnésio, influenciando em outras característi

Tabela 9: Algumas características químicas observadas nos 5 solos virgens bem como após incubação com umidade com e sem calcário, em amostras obtidas nas parcelas testemunhas, ao pré-plantio (com 45 dias de incubação só com calcário e mais 7 dias com fósforo) e ao pós-colheita (39 dias de cultivo e mais 4 de secagem).

| Características | solos | | | | | |
|--|--------|-----------|---------|---------|----------|---------|
| | | R. Grande | Erechim | Vacaria | R. Antas | Charrua |
| pH água 1 : 1 | Virg. | 4,3 | 4,3 | 4,6 | 5,3 | 5,3 |
| | Pré c. | 6,7 | 6,5 | 6,4 | 6,6 | 6,7 |
| | Pós c. | 5,9 | 6,1 | 5,9 | 5,9 | 6,3 |
| pH KCl N 1 : 1 | Virg. | 3,6 | 3,6 | 3,7 | 4,7 | 5,1 |
| | Pré c. | 6,0 | 6,2 | 6,0 | 6,2 | 6,3 |
| | Pós c. | 5,5 | 5,6 | 5,6 | 5,6 | 6,0 |
| P ppm (Mehlich) | Virg. | 2,5 | 3,3 | 1,6 | 1,6 | 5,8 |
| | Pré s. | 3,7 | 4,7 | 2,1 | 1,3 | 7,0 |
| | Pré c. | 4,3 | 7,7 | 2,1 | 1,5 | 9,7 |
| | Pós c. | 2,3 | 4,0 | 1,8 | 1,4 | 8,4 |
| Calc ^o . pH 6,5 | t | 22,3 | 18,0 | 15,9 | 7,5 | 6,7 |
| Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺ me/100g | Virg. | 1,2 | 1,6 | 0,9 | 11,4 | 21,3 |
| | Pré c. | 19,5 | 17,0 | 14,0 | 17,1 | 26,0 |
| | Pós c. | 24,9 | 20,7 | 18,7 | 21,8 | 29,5 |
| Al ⁺⁺⁺ me/100g | Virg. | 5,4 | 4,2 | 3,5 | 0,4 | 0,1 |
| | Pré c. | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,2 |
| | Pós c. | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| H ⁺ total me/100g | Virg. | 20,0 | 15,8 | 15,0 | 7,2 | 5,7 |
| | Pré c. | 3,6 | 3,6 | 3,9 | 3,2 | 2,5 |
| | Pós c. | 2,8 | 2,7 | 2,6 | 2,5 | 1,9 |
| S | Virg. | 1,6 | 1,8 | 1,5 | 11,9 | 22,1 |
| | Pré c. | 19,9 | 17,2 | 14,6 | 17,6 | 26,8 |
| | Pós c. | 25,3 | 20,9 | 19,3 | 22,3 | 30,3 |
| T | Virg. | 21,6 | 17,6 | 16,5 | 19,1 | 27,8 |
| | Pré c. | 23,5 | 20,8 | 18,5 | 20,8 | 29,3 |
| | Pós c. | 28,1 | 23,6 | 21,9 | 24,8 | 32,2 |
| V% | Virg. | 7,4 | 10,2 | 9,1 | 62,3 | 79,5 |
| | Pré c. | 84,7 | 82,7 | 78,9 | 84,6 | 91,5 |
| | Pós c. | 90,0 | 88,6 | 88,1 | 89,9 | 94,1 |
| Mn ppm | Virg. | 16,0 | 4,8 | 13,3 | 30,3 | 12,9 |
| | Pré s. | 31,6 | 12,0 | 16,4 | 37,4 | 56,7 |
| | Pré c. | 3,5 | 2,1 | 0,8 | 3,9 | 10,6 |
| | Pós c. | 7,9 | 3,5 | 4,6 | 15,3 | 22,5 |

cas químicas que a seguir são comentadas.

Os solos Rancho Grande, Erechim e Vacaria, baseando-se nas interpretações de CATANI e JACINTHO (1974), aumentaram os teores de cálcio mais magnésio de 0,9 a 1,6 (baixo) para 14 a 20 me/100g de solo (alto), passando o alumínio trocável de 3,5 a 5 (alto) para 0,2 a 0,3 me/100g de solo (baixo); o H^+ adsorvido, de 15 a 20 (alto) para 3,6 a 3,9 me/100g de solo (médio) e a percentagem de saturação de bases, de 7 a 10% (muito baixo) subindo para 78 a 85% (de suficiente a alto).

Já os solos Rio das Antas e Charrua sofreram menores alterações nas características químicas acima citadas, pois, de uma maneira geral tiveram seus níveis alterados para melhor, de médio a alto ou de médio a baixo, conforme o caso.

Relacionado ao pós-cultivo, observa-se que enquanto há queda do pH neste (entre 0,4 a 0,8) em relação ao pré-cultivo, houve um aumento no teor de cálcio mais magnésio. Isto é explicado que com a adição de 600ml cumulativos de solução nutritiva por vaso de 1.650g solo, foi também incorporado 4,5 me/100g solo de cálcio mais magnésio (tabela 2A), sendo que a diferença média entre o pós e pré-cultivo foi de 4,4 me/100g solo. COREY (1965) lembra que em trabalhos em casa de vegetação para um melhor equilíbrio dos nutrientes, deve-se adicionar de 2 a 6 vezes mais que a campo.

Quanto ao pH, pode-se supor que foi devido a reação natural do solo, isto é, ao seu poder tampão. Após um crescendo na neutralização do pH, como os trabalhos de MEYER e VOLK (1952) demonstraram, segue um lento decrescendo. Outros sim, na incubação para determinar a necessidade de $Ca(OH)_2$ para elevar o pH a 6,5, tendo-se obtido a estabilização ao 25º dia, continuou-se até o 83º dia, isto é, mais 58 dias. A diferença da média das leituras entre as duas datas foi de 0,117 unidades de pH, mas a diferença média observada do pré ao pós-cultivo (43 dias) foi de 0,56 unidades.

Deve-se supor, então, outras causas que não a da acomodação da neutralização, ou poder tampão do solo, como acima foi aludida.

A adição de 0,9 me/100g solo, isto é, 432ppm de SO_4^{--} com a solução nutritiva, cumulativamente, provavelmente seja uma das causas deste abaixamento do pH, pois é um acidificante do meio (FRIED e PEECH, 1946, MALAVOLTA, 1967), e o pH pode diminuir (MELLO et alii, 1972), além da ação da própria cultura que segundo Riley e Barber (1969) e Ozanne e Barber (1970) em BARBER (1971), pode subir ou abaixar de uma unidade ou mais, na rizosfera.

O teor de alumínio continuou a declinar ao pós-cultivo, apesar que o pH também o fizesse, mas como este não baixou do valor de 5,9, permitiu ainda acomodações nas reações de neutralização relacionadas ao alumínio trocável. Observações de MAGISTAD (1925) verificaram que entre o pH 5,8 a 7,0 houve uma menor solubilidade do alumínio, tanto em soluções aquosas como na do solo.

Mais tarde LINDSAY et alii (1959) e KAMPRATH (1967) afirmaram que acima do pH 5,6, na maioria dos solos o alumínio trocável é neutralizado. SFREDO (1976), trabalhando com 3 dos 5 solos ora em estudo observou que os menores teores de Al trocável foram encontrados na faixa de pH entre 5,6 e 6,0 e SCHERER (1976), também trabalhando com 2 dos 5 solos ora em estudo, afóra outros cinco, mas coletados no Rio Grande do Sul, concluiu que na faixa do pH 5,4 - 5,6 houve eliminação do alumínio trocável.

O pH em KCl N, com a calagem, elevou-se de 3,6 a 5,1 para 6,0 a 6,3 no pré, descendo para 5,5 a 6,0 no pós-cultivo. A diferença entre o pH em KCl N para o pH em água, nos solos virgens era de 0,6 a 0,9, com excessão para o solo Charrua, e reduziu para 0,3 a 0,7 no pré e 0,3 a 0,5 no pós-cultivo, indicando que compostos fornecedores de prótons e sítios com cargas negativas do complexo coloidal tomados por prótons

em equilíbrio com os da solução foram neutralizados pelo cálcio adicionado. Ao contrário, o solo Charrua aumentou a diferença, de 0,2 para 0,4 no pré, caindo para 0,3 no pós-cultivo, e assim como com o aumento do pH os compostos de alumínio foram neutralizados, indicando portanto que houve liberação seguida de redução dos sítios de troca tomados por prótons do complexo coloidal.

O fósforo também teve seus valores alterados em função da incubação, com ou sem a adição da cal hidratada na análise ao pré-plantio. Assim, exceto o solo Rio das Antas, que reduziu seu teor com pequena margem, podendo-se considerar tais diferenças como de erro analítico, os outros 4 solos estudados tiveram aumento na "disponibilidade" de fósforo, somente com a incubação à umidade na capacidade de campo. Todos aumentaram este teor, excetuando-se o solo Vacaria, que o manteve, ao ser comparada a incubação com calagem da sem calagem. Destacam-se os solos Erechim e Charrua, que apresentando maior resposta em ambos os casos, somaram, respectivamente, um aumento de 4,4 e 3,9ppm de P, entre o solo virgem e após correção, isto é, mais 133,3 e 67,2% respectivamente. No final, na análise pós-cultivo, os teores tenderam a se aproximar dos teores originais, com exceção do solo Charrua, que ainda manteve um aumento de 2,6ppm.

Com excessões (ROBERTSON et alii, 1954, VOLK e MACLEAN, 1963, CABALA e FASSBENDER, 1971, FUENTES et alii, 1972 e REZENDE, 1974) a literatura afirma um esperado aumento da "disponibilidade" do fósforo no solo devido à correção de solos ácidos ao redor do pH 6,0 a 6,5, faixa esta favorável também à absorção de nutrientes e cultivo da grande maioria dos vegetais (MIKKELSEN et alii, 1963).

Explica-se, pois, o fósforo da solução do solo estando em equilíbrio com as diferentes formas de fosfato (entre as quais as de ferro e alumínio), sua solubilidade aumenta com o aumento da concentração de oxidrilas devido à redução da

atividade dos sesquióxidos provocada pela hidrólise (ROBERTSON et alii, 1954, MIKKELSEN et alii, 1963, CABALA e FASSBENDER, 1971 e BRAGA e DEFELIPO, 1972a), mas o fósforo liberado pode precipitar-se como fosfato de cálcio (CABALA e FASSBENDER, 1971 e BRAGA e DEFELIPO, 1972a) ocorrendo então a redução do fosfato solúvel. CHANG e JACKSON (1957a) apontam que devido à solubilidade dos fosfatos de Fe e Al, compostos como $FePO_4$ e $AlPO_4$ seriam formados mesmo em solos acima de pH 7.

O aumento da "disponibilidade" de fósforo devido à calagem está em função também do extrator usado. CABALA e FASSBENDER (1971) trazem um quadro das observações em 8 solos da Bahia, incubados por 40 dias com e sem calagem, no qual o método Olsen apresentou respostas positiva na liberação de fósforo em 3 solos e negativo em 1, o Truog em 3 e 3 e o Mehlich em 2 e 2, respectivamente.

Reverendo-se agora a tabela 9, observa-se que na incubação houve aumento do teor de fósforo nativo devido à umidade, mas este aumento poderia ser também provocado por outras coisas, como pela temperatura.

COREY (1965), lembra que temperaturas na casa de vegetação mais altas que as do local de origem, estimulando a decomposição da matéria orgânica, provoca aumento das formas disponíveis de N, P e outros nutrientes. VYAS e MOTIRAMANI (1971) observaram efeitos positivos na liberação ou menor fixação de P com o aumento do teor de umidade, que favorecendo o potencial de redução do solo possibilita a liberação de formas de fósforos menos solúveis (MANDALL e DAS, 1970 e GOEDERT et alii, 1971).

Foi efetuado também o cálculo da correlação entre o Kr e o fósforo liberado (SCARSETH e TIDMORE, 1934), ao pré-plantio. O coeficiente de correlação dos tratamentos sem e com calagem foram, respectivamente (n = 5 solos) de $r = 0,873$ (significativo a 0,05) para $R^2\% = 76,2\%$ e $r = 0,628$ para $R^2\% = 39,4\%$; subtraindo o solo Rancho Grande, e na mesma relação

acima, com os 4 solos cujo material de origem é o basalto, o coeficiente de correlação foi respectivamente de: $r = 0,960$ (0,05) com $R^2\% = 92,1\%$ e $r = 0,964$ (0,05) com $R^2\% = 92,9\%$.

Tomando agora, a relação P_2O_5 total / Fe_2O_3 livre, com umidade, e com umidade mais calcário, obtêm-se respectivamente: $r = 0,759$ e $r = 0,788$ ($n = 5$ solos), evidenciando-se assim tendências de relações para um futuro estudo.

Na amostra de solo natural, o solo Rio das Antas foi o único a apresentar teores tóxicos de manganês, segundo KLAMT (1969) e SAUCHELLI (1969). Com a incubação sem calagem, todos os solos o liberaram, sendo que os solos Rancho Grande e Erechim duplicaram os seus teores e o Charrua quadruplicou, isto é, este de 12,9ppm passou a 56,7ppm de Mn^{++} trocável.

Com a correção calcária, todos os 5 solos abaixaram seus teores de manganês a níveis favoráveis à nutrição vegetal que conforme KLAMT (1969) estaria entre 2,5 a 20ppm e SAUCHELLI (1969) entre 0,1 a 25ppm de Mn^{++} trocável. Destaca-se o solo Vacaria que de 13,3ppm desceu para 0,8ppm de Mn^{++} trocável. Todos os 5 solos permaneceram na faixa favorável à nutrição até o pós-cultivo, baseado em SAUCHELLI (1969). Os teores encontrados no pós-cultivo foram mais elevados do que aqueles do pré-plantio, mas ainda em níveis menores do que os observados nos solos virgens. Excetua-se o solo Charrua que nas mesmas condições quase duplicava seus valores em relação aos iniciais.

Como resumo das observações da ação corretiva da calagem para elevar ao pH 6,5 (água 1:1), em solos incubados em vasos, em casa de vegetação, tem-se:

a) Após 52 dias de incubação, ao pré-plantio:

- 1- Houve estreitamento nas diferenças entre os pH em KCl N e em água em 4 solos, e alargamento no outro.
- 2- Houve aumento da "disponibilidade" do fósforo nati-

vo em 4 solos, e "retenção" no outro, sendo este de pequeno valor.

- 3- Houve liberação de manganês trocável devido à incubação sem calagem, chegando mesmo a quadruplicar o seu teor em um solo. Com a calagem, de teores entre 4,8 a 30,3 passou de 0,8 a 10,6ppm.

b) Após 43 dias de cultivo e secagem em vasos (pós-cultivo):

- 1- Os teores de fósforo de todos os solos decresceram neste período.
- 2- Os pH em KCl N e em água caíram neste período, respectivamente, de teores médios de 6,14 para 5,61 e de 6,58 para 6,02.
- 3- Apesar da queda do pH e elevação do teor de cálcio mais magnésio adicionados através da solução nutritiva, ainda assim neste período o teor de alumínio trocável decresceu de 2,0 para 1,2 me/100g solo.
- 4- O teor de manganês trocável subiu, porém apresentando valores menores do que no solo virgem, com exceção em um dos solos, onde o superou em quase o dobro.

5.3.2. Resultados do Ensaio Biológico

Apreciam-se nas tabelas 3A a 7A, as produções em termos de matéria seca, em termos de fósforo absorvido e em termos de concentração de fósforo na matéria seca.

O presente estudo tem a resposta à adubação não visando um ensaio de fertilidade, mas o meio de obter-se o valor da produção máxima, para em relação a este serem estimadas as produções relativas que servirão de parâmetros para serem

selecionados os melhores extratores químicos de fósforo no solo.

Tanto para o cálculo da produção máxima como para selecionar o(s) melhor(es) método(s), WAUGH e FITTS (1966) sugerem métodos expeditos, no primeiro em relação ao valor "X" e ao segundo com o uso dos quadrantes de CATE e NELSON (1965). No presente trabalho aborda-se estes critérios sempre que for possível, mas a base será a análise estatística, com o uso de computação, procurando simplificar o máximo possível, tentando achar um caminho que pelo cálculo da simples correlação, atinja-se o mesmo objetivo.

A conversão em produção relativa é o meio que permite agrupar solos com diferentes potenciais dentro de uma única correlação, apesar que nem sempre é possível devido aos vários fatores que afetam a "disponibilidade" dos nutrientes (VIETS e HANWAY, 1957), e recomendado por COREY (1965), CATE e NELSON (1965), WAUGH e FITTS (1966), entre outros.

Entre as características que possam afetar a homogeneidade do grupo, em relação ao fósforo, tem-se o teor da umidade no solo (que está relacionada com o teor de argila) (COREY, 1965) mas que neste trabalho, conforme o quadro 6, à tensão de 1/3 de atmosfera, os valores são homogêneos, (sendo que só o solo Charrua apresenta textura franca).

O valor da produção máxima, sem uso da análise estatística, teoricamente deveria corresponder ao ponto "X". Caso haja produção maior em outro ponto, deve-se reconsiderar, e tomar como valor "X" a adubação que se converteu em produção máxima, isto é, se num platô o seu menor valor, e sobre a respectiva produção estimar a produção relativa (WAUGH e FITTS, 1966).

Assim, o valor "X" básico foi de 100ppm de P, e considerando os resultados em produção vegetativa, o novo valor "X" estaria, em comum aos 5 solos, em torno de 125ppm de P como fertilizante, ainda que para o solo Charrua melhor seria

100ppm P. O uso das réguas de curvas (curvôgrafo) em papel milimetrado ajudaria a adaptar expeditamente uma curva e assim melhor obter o valor da produção máxima.

Além do rendimento, no presente estudo está-se também se servindo da absorção do elemento, que é melhor parâmetro que a produção vegetal (COREY, 1965), para selecionar métodos de análise de solos.

O valor da produção máxima calculada (PMC) com o uso da análise estatística, na equação do 2º grau, para cada solo e parâmetro, estão mostrados na tabela 10, cujas curvas estão evidenciadas na figura 2, contendo também os teores do elemento (MET-ppm de P) necessários para alcançar esta produção máxima.

Abandonou-se a função cúbica, mesmo sendo significativa, porque não se enquadra ao objetivo desejado e mesmo porque explicaria pouca coisa mais das variações observadas. A equação do 2º grau (tabela 10) define em torno de 90% dos desvios existentes em todas as análises, exceto na absorção total e concentração de P, no solo Charrua, que foi menor, mas que em níveis mais elevados também não foram significativas, devido que neste solo já se alcançou o platô de produção máxima, apresentando valores oscilantes a partir dos 50ppm de P (tabela 3A).

A análise estatística foi efetuada pelo sistema dos polinômios ortogonais menos para o solo Rio das Antas onde se eliminou 2 tratamentos (tabela 3A, 50 e 100ppm de P), sendo recalculado pelos mínimos quadrados.

A eliminação desses dois tratamentos se deu ao serem analisados os dados da produção vegetal, onde apresentou no resto correspondente ao nível acima do 4º grau um valor no teste F altamente significativo. Estimando-se o valor da produção máxima na equação do 2º grau, correspondeu a um rendimento e dose de fertilizante negativos, não permitindo, assim, o cálculo da produção relativa.

Tabela 10: Equação de regressão do 2º grau, coeficiente de determinação, produção máxima calculada (PMC) máxima eficiência técnica (MET), nível crítico de resposta (NCR) em relação ao extrator de Mehlich, observados nos 5 solos em estudo, em termos de produção de matéria seca, absorção de fósforo total e concentração de fósforo na matéria seca, em função da adição de fósforo nos solos.

| Solos | equação de regressão a/ | R ² % | MET | PMC | NCR |
|-----------|---|------------------|--------|-------|-------|
| | PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA: | | ppm P | g | P ppm |
| R. Grande | $\hat{Y} = -2,507+2,907**P-0,241**P^2$ | 86,5 | 125,6 | 6,25 | 14,60 |
| Erechim | $\hat{Y} = -1,291+2,534**P-0,229**P^2$ | 89,1 | 113,5 | 5,73 | 19,89 |
| Vacaria | $\hat{Y} = -1,847+2,303**P-0,187**P^2$ | 90,5 | 128,5 | 5,22 | 13,02 |
| R. Antas | $\hat{Y} = -1,745+2,287**P-0,171**P^2$ | 99,3 | 142,2 | 5,90 | 10,12 |
| Charrua | $\hat{Y} = 0,718+1,900**P-0,178**P^2$ | 80,3 | 108,1 | 5,78 | 23,45 |
| | ABSORÇÃO DE FÓSFORO TOTAL: | | ppm P | mg P | |
| R. Grande | $\hat{Y} = -2,500+3,010**P-0,206**P^2$ | 97,4 | 157,9 | 8,51 | - |
| Erechim | $\hat{Y} = -1,548+2,202**P-0,125**P^2$ | 97,3 | 195,6 | 8,16 | - |
| Vacaria | $\hat{Y} = -1,750+2,166**P-0,167**P^2$ | 94,7 | 136,9 | 5,26 | - |
| R. Antas | $\hat{Y} = -1,540+1,804**P-0,059**P^2$ | 99,9 | 358,0 | 12,28 | - |
| Charrua | $\hat{Y} = 1,808+1,640**P-0,098 P^2$ | 55,2 | 183,2 | 8,64 | - |
| | CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO: | | ppm P | % P | |
| R. Grande | $\hat{Y} = 0,018+0,0327**P-0,0023**P^2$ | 97,1 | 155,3 | 0,137 | - |
| Erechim | $\hat{Y} = 0,068+0,0062**P+0,0006 P^2$ | 91,3 | -153,6 | 0,052 | - |
| Vacaria | $\hat{Y} = 0,026+0,0274**P-0,0023**P^2$ | 93,3 | 121,8 | 0,106 | - |
| R. Antas | $\hat{Y} = 0,041+0,0191* P-0,0008 P^2$ | 92,2 | 266,7 | 0,152 | - |
| Charrua | $\hat{Y} = 0,156-0,0163 P+0,0024 P^2$ | 18,6 | 59,1 | 0,129 | - |

a/: Significancia: * : 0,05 - **: 0,01, pelo teste F.

MET: ppm P em adubo

PMC: g em matéria seca.

NCR: P ppm no solo.

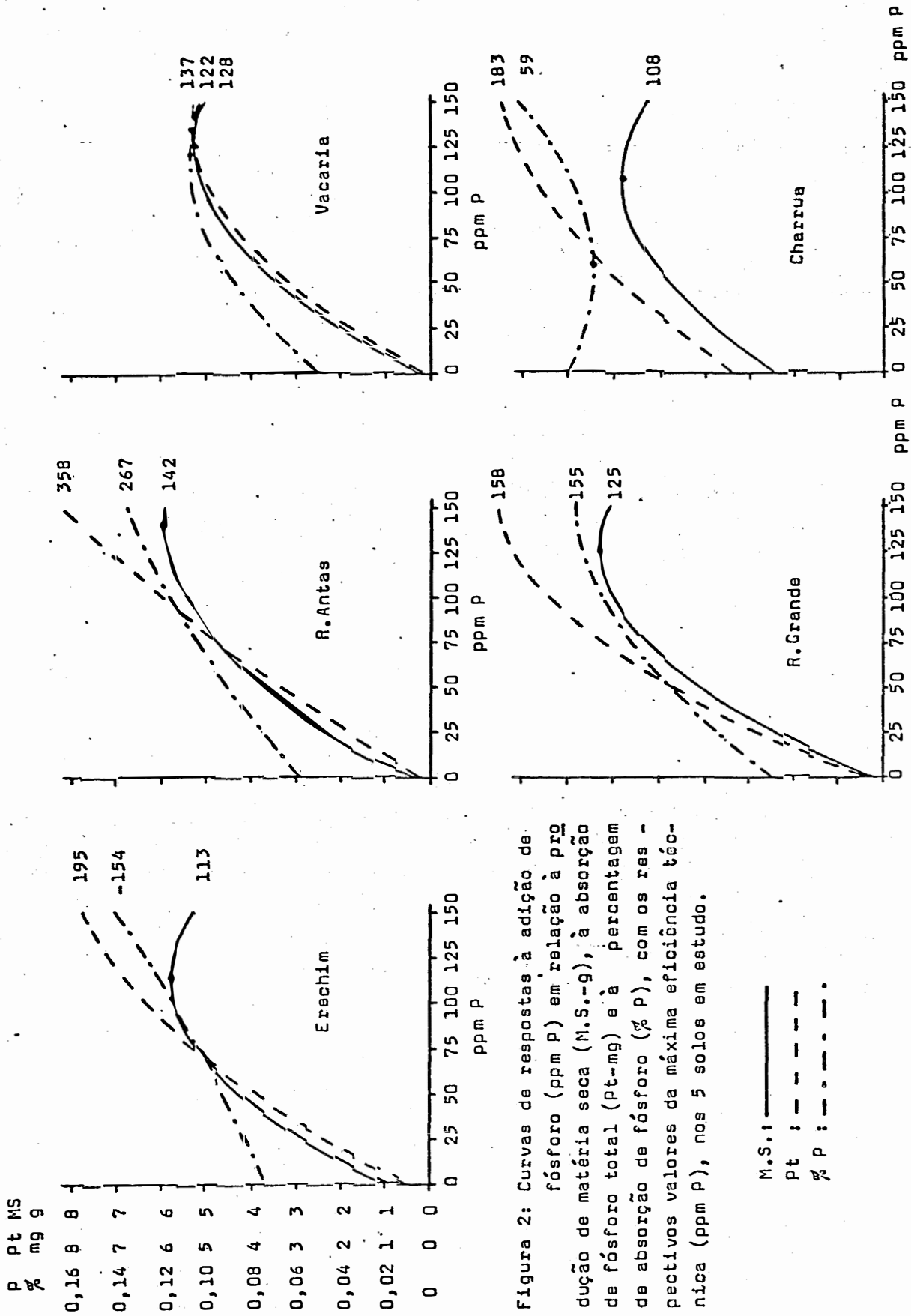


Figura 2: Curvas de respostas à adição de fósforo (ppm P) em relação à produção de matéria seca (M.S.-g), à absorção de fósforo total (Pt-mg) e à percentagem de absorção de fósforo (% P), com os respectivos valores da máxima eficiência técnica (ppm P), nos 5 solos em estudo.

M.S.: —
 Pt : - - -
 % P : - . - . -

Procurando achar as causas dessas variações, constatou-se na análise textural (BOUYOUCOS, 1951 e 1962), um maior teor de argila nesse solo Rio das Antas (Tabela 11). Provavelmente ocorreu um descuido na homogeneização do solo, que viajou 900km, já peneirado e pronto para o estudo. Notou-se menor volume nos vasos umedecidos com estes dois tratamentos o que deve representar também maior compactação. Analisando o teor de manganês trocável no tecido vegetal (analisando no mesmo extrato nítrico-perclórico do P, através do espectrômetro de absorção atômica marca Perkin-Elmer 303, conforme JACKSON, 1970), também apresentaram valores mais elevados que os outros tratamentos (tabela 11), justificando assim as prováveis causas. Outras características, como pH, alumínio, cálcio mais magnésio e fósforo no solo não se destacam dos outros tratamentos.

Tabela 11. Análise física e teor de manganês na matéria seca, nos tratamentos 50-100 e 75 ou 150ppm de P no solo Rio das Antas.

| Elementos | Tratamento (ppm P) | | |
|----------------------------|--------------------|------|-----------|
| | 50 | 100 | 75 ou 150 |
| Argila % | 66,0 | 66,7 | 60,1 |
| Limo % | 26,2 | 26,9 | 26,9 |
| Areia % | 7,8 | 6,4 | 13,0 |
| Mn ⁺⁺ absorvido | | | |
| ppm - II Rep. | 180 | 130 | 80 |
| III Rep. | 220 | 140 | 80 |

Convém lembrar aqui os níveis de deficiência e toxidez para o manganês no tecido vegetal, que segundo KLAMT (1969) estaria nos limites de 20 e 200ppm. É evidente que dependerá muito da espécie vegetal (VOLKWEISS e LUDWICK, 1969).

GUPTA (1972) sugere que os cereais são particularmente sensíveis à toxidez de manganês, no entanto o arroz, devido à capacidade de cultivo em meio aquático, suporta valores bem mais elevados (VLAMIS e WILLIAMS, 1964 e 1967).

Quanto à soja, VOLKWEISS e LUDWICK (1969) citam Labanauskas que traz para a sua cultura nos Estados Unidos, níveis tóxicos em concentrações acima de 173ppm de manganês no tecido. E prosseguem apresentando os resultados obtidos com a mesma cultura em solos do Rio Grande do Sul, de Cabeda e Freire (1968) cujos rendimentos foram medidos em matéria seca, na qual os teores de manganês no tecido, tomando o tratamento corrigido cuja concentração foi de 50ppm igual a 100% de produção relativa, os teores entre 140 a 240ppm apresentaram um rendimento de 55 a 75% e de 280 a 500ppm igual a 35 a 60%.

A presença de fósforo em altas concentrações tende a reduzir os efeitos tóxicos do manganês. Sintomas de toxidez, em soja cujos tecidos apresentavam concentrações acima de 495ppm de Mn, foram reduzidos quando em presença de 300 a 400kg de P_2O_5 /ha, não afetando o rendimento e a nodulação (VIDOR e FREIRE, 1972).

Com estes trabalhos seria temerário dizer se houve toxidez nos dois tratamentos eliminados, mas para completar o comentário acrescenta-se ainda que não houve morte de plantas mas o porte vegetativo destes dois tratamentos foi menor, com caules mais finos em relação aos contíguos, podendo ser mais um possível sintoma do efeito tóxico devido ao manganês, que são: folhas deformadas, áreas cloróticas, manchas de tecido morto, crescimento atrofiado e depressão na colheita (SAUCHELLI, 1969).

Olhando sob o problema da física do solo BUNT (1961) observou que em solos compactados, ainda que suplementarmente era adicionado oxigênio, houve decréscimo no peso e comprimento dos internódios de tomateiro além de aumentar o tempo para a floração sugerindo que as prováveis causas sejam

devidas à mais elevada tensão da água e impedância mecânica resultante da maior densidade do substrato.

Sendo que tais sintomas vegetativos também foram observados aliado ao menor volume que o solo ocupou nos vasos em questão, não deixa de ser também outro ângulo que suporta uma explicação.

Devido à "alimentação de luxo" (MALAVOLTA, 1967, citando Marcy, 1936 e TALIBUDEEN, 1974) é esperado um valor necessário maior de fertilizante para alcançar a absorção máxima, ao comparar-se com a produção vegetal. Esta vantagem da absorção permite uma melhor correlação, ao nível do 1º grau, entre a extração química e a produção relativa, pois sua curva é mais elástica e menos sinuosa (figura 2).

Os dados da absorção em vez dos do rendimento simplificam a interpretação estatística pois aqueles tendem a dar uma correlação linear enquanto estes curvilíneas (COREY, 1965).

Seria ideal obter a produção vegetal máxima (equação do 2º grau) e a correspondente absorção do elemento em ascendência (forma linear). Para isto deve-se aplicar as doses de fertilizante até um pouco além da produção vegetal máxima (valor "X"), o que daria em termos de absorção o correspondente ao segmento ascendente da curva, mais linear, resultando uma maior correlação e melhor interpretação para escolha dos métodos de análise. É o que se apresenta na figura 2 e tabela 10.

A máxima eficiência técnica (MET), (GRIMM, 1973), que é a quantidade de adubo que corresponde à produção máxima calculada (PMC), apresenta valores menores para a produção vegetal que os necessários para a máxima absorção de fósforo total, bem como na relação entre os valores da absorção de P total com os da produção vegetal, apresentou-se um máximo comprovando-se em ambos os critérios a absorção de "luxo", também observada nos trabalhos de VASCONCELOS et alii (1975) e CABALA e

FASSBENDER (1971).

O mesmo não se pode dizer da concentração de fósforo na matéria seca, cujos máximos foram os mais variados.

A concentração de P na matéria seca, nos solos Rio das Antas e Rancho Grande acompanharam o mesmo desenvolvimento que em absorção de P total. Já no solo Vacaria, o valor do fertilizante para obter a produção máxima em termos de concentração foi um pouco menor que para a produção vegetal e absorção de P total. No solo Charrua não houve um ponto máximo mas apresentou um mínimo, indicando que com o aumento de produção de matéria seca, devido à adubação, inicialmente houve uma diluição na concentração do elemento presente na parte aérea, cujo mínimo correspondeu a 59ppm de P como fertilizante, para em seguida subir. No solo Erechim, novo resultado. O valor da concentração máxima caiu em ponto mínimo, tal qual o solo Charrua, só que neste caso correspondeu a valores negativos de fertilizante, isto é, subtraindo-se 154ppm de P do solo.

Com estes resultados, não foi possível converter os valores da concentração de P na matéria seca em concentração relativa, como foi feito para a produção de matéria seca e para a absorção total de P, como apresentados nas tabelas 4A e 6A, a não ser que fosse seguido os critérios do valor "X" de WAUGH e FITTS (1966), mas não.

Preferiu-se trabalhar como parâmetros para o estudo com métodos de análise de fósforo no solo assim mesmo, com a produção relativa de matéria seca, com a absorção relativa do P total e com a concentração observada de P na matéria seca.

Como já se observou, o valor "X" reestimado para os 5 solos ficou em torno de 125ppm de P, ainda que para o solo Charrua melhor seria 100ppm de P.

O calculado pela equação do 2º grau (MET do quadro 10) em função da matéria seca, foram: solos Rancho Grande:

125, Erechim: 113, Vacaria: 128, Rio das Antas: 142 e o Charrua: 108ppm de P como adubo. Pode-se, então, afirmar que a técnica exposta em WAUGH e FITTS (1966) é prática, desde que se tenha o cuidado de bem selecionar o novo valor "X", que com as réguas de curvas facilitam muito, e se refaça o estudo em vasos, com novos níveis de P, caso não se consiga alcançar a produção máxima com as doses de adubo usada.

Ainda na tabela 10, tem-se o nível crítico de resposta (NCR) (GRIMM, 1973) que é o valor extraído de fósforo do solo por um extrator, que no caso é o de Mehlich, correspondente à quantidade de adubo da máxima eficiência técnica (MET). Teoricamente, então, acima deste valor não há resposta à adubação se fosse tomado 80% deste valor (CHANDLER et alii, 1945, GALLO et alii, 1968, CATE JR., 1969 e BRAGA, 1976), ter-se-ia uma aproximação do nível crítico na calibração de método, que deve ser feito a campo. Com ele é possível observar semelhanças e agrupar melhor os solos em classes. Assim, em princípio ter-se-ia como um grupo os solos Rancho Grande, Vacaria e Rio das Antas e outro o Charrua; já o Erechim é intermediário dos dois, tendo o extrator de Mehlich como referência.

Esta diferença no nível crítico de resposta não prejudicou que fossem tomados os 5 solos em conjunto para o presente estudo, pois o objetivo é comparar métodos e não calibrar métodos.

Dos resultados do ensaio biológico pode-se resumir o seguinte:

- 1) Com os devidos cuidados, o cálculo do valor da máxima eficiência técnica através do método expedido do valor "X" de WAUGH e FITTS (1966) se assemelharam aos estimados através dos cálculos estatísticos.
- 2) Os valores da máxima eficiência técnica foram maiores para absorção de fósforo total que para a produção vegetal, evidenciando-se a absorção de "luxo".

- 3) Não foi possível converter os valores da concentração de fósforo na matéria seca em concentração relativa, mas o foi para a produção vegetal e a absorção de fósforo total.

5.4. Da Correlação e Seleção dos Métodos

5.4.1. Parte Geral

Treze foram os métodos utilizados para este estudo. Além dos tradicionais Catani, Mehlich, Olsen e Bray, outros foram acrescentados, baseados na literatura brasileira, onde encontra-se trabalhos com bons resultados pelo uso de maiores concentrações (GRIMM e FOLE, 1972, MAGALHÃES e RIZZON, 1973, ANGHINONI e BOHNEN, 1974 e WALMSLEY e BAYNES, 1974), e outros no bom resultado da presença do ânion fluoreto (CATANI e GARGANTINI, 1954, CATANI e NAKAMURA, 1971, GRIMM e FOLE, 1972, ANGHINONI e BOHNEM, 1974 e TITTERRINGTON e KAMINSKI, 1976) e também para dar variabilidade nas soluções extratoras, favorecendo a escolha de um melhor caminho a seguir.

A introdução do H_2SO_4 6N é sugestão do Prof. Orientador deste trabalho, visando dar maior condições de se visualizar tendências de resultados.

5.4.1.1. Cuidados Especiais

A temperatura de extração e determinação do fósforo de solos, no laboratório, oscilou entre $26^{\circ} \pm 4^{\circ}$. JACKSON (1970) recomenda para o desenvolvimento da cor azul do complexo cloro ou sulfomolibdofosfórico, através do redutor cloreto estanhoso, temperatura (na solução) de $25^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$. OLSEN e DEAN (1965) alertam para a temperatura de trabalho com o mé-

todo OLSEN onde observou-se um aumento de aproximadamente 0,43ppm de P no solo, por cada grau aumentado, entre as temperaturas de 20-30°C, cujos solos testados apresentavam uma faixa entre 5-40ppm de P. O efeito da temperatura não deve ser descurado nem mesmo na análise de rotina do fósforo do solo, onde traz revisão e resultados a respeito, diz WANG (1965).

A curva padrão dos métodos de análise química de fósforo constou de no mínimo 7 pontos, abrangendo a prova em branco e em 5 repetições. Suspeitando-se desvios da lei de Beer acima das concentrações máximas dos padrões usados, fez-se cuidadosas diluições das soluções mais concentradas de extratos de solos de modo a evitar leituras fora dos pontos de escala padrão ($R^2 =$ maior que 99,9) (ERWING, 1972).

5.4.1.2. Interferência do Ânion Fluoreto

O ácido bórico elimina possíveis interferências dos fluoretos no desenvolvimento da cor (Kurtz, 1942, citado por OLSEN e DEAN, 1965), devido a formação de compostos com este ion (JACKSON, 1970) mas continuam observando que a necessidade de usá-lo não foi estabelecido para a maioria dos solos e que alguns solos ácidos ou arenosos podem apresentar alguma interferência devido aos fluoretos (OLSEN e DEAN, 1965).

BRAY e KURTZ (1945), não incluem na análise de rotina o ácido bórico nos métodos P-1 e P-2, mas somente no P-4, apesar que naqueles dois métodos o conteúdo do ion F^- na solução final (6 eq. mg) está ligeiramente acima do limite da não interferência (5 eq. mg) (Woods e Mellon, 1941, segundo JACKSON, 1970, o qual cita 5ppm em vez de 5 eq. mg), e este autor conclui que nem o ácido bórico e nem os fluoboratos interferem no desenvolvimento da cor azul para a determinação do P.

CATANI e NAKAMURA (1971), no método com o extrator H_2SO_4 0,05N + NH_4F 0,025N, fizeram uso do ácido bórico na

proporção de 1mg F^- para $5,3\text{mg H}_3\text{BO}_3$.

Neste estudo seguiu-se a proporção de 1mg F^- para $7,8\text{mg H}_3\text{BO}_3$ conforme o Bray P-4, para todos os métodos com a presença de fluoreto de amônio, inclusive no Bray P-1 e P-2, baseado nos testes de interferência efetuados, a seguir comentados.

No método Bray P-1, a presença do ácido bórico, para facilitar testado sã em extratos dos solos Erechim e Rio das Antas, determinou um aumento de 2 a 4% de ppm de P nos solos, e de 1 a 3% mais na recuperação de 1ppm de P adicionado.

Poder-se-ia supor, então, que o ácido bórico contivesse P como impureza. Na tabela 12 observa-se que o aumento em termos de leitura, na prova em branco, o Bray P-1 apresentou um acréscimo, em presença do ácido bórico ($8,892\text{mg H}_3\text{BO}_3$ /determinação), de 0,8 unidade, e em H_2SO_4 0,5N + NH_4F 0,03N, após diluído 1:10 (com ácido bórico igual a $2,223\text{mg/determinação}$), de 0,5 unidade. Na proporção de 4:1, se fosse devido à impurezas este deveria aumentar tão somente 0,2 unidade. Outrossim no teste com os extratos dos solos Erechim e Rio das Antas, no método Bray P-1, o aumento médio do valor da leitura foi de 3 a 2 unidades, respectivamente, com uma amplitude de 0 a 6 unidades, indicando esta que não é variação de impurezas. Realmente, então, a presença do ácido bórico provoca uma diminuição de interferentes na análise do fósforo nos solos em estudo.

BLANCHAR e CALDWELL (1964) e MARTENS et alii, (1969) também usaram ácido bórico na determinação do fósforo em extratos do Bray P-1.

5.4.1.3. pH ou Normalidade das Soluções

Apesar de diferentes pH nas soluções dos extratos após separados dos solos, diluídos ou não, após reduzidas pelo ácido ascórbico ou cloreto estanhoso, elas apresentaram um

pH único de 0,40, equivalente a 1N de acidez no sistema (tabela 13), evidenciando o bom poder tampão do complexo sulfo ou cloro molibídico.

Tabela 12. Leituras obtidas no fotocolorímetro (absorbância) na presença e ausência de ácido bórico, na prova em branco de dois métodos de análise do fósforo.

| (HCl 0,03N + NH ₄ F 0,03N) | | H ₂ SO ₄ 0,5N + NH ₄ F 0,03N | |
|---------------------------------------|-----|---|-----|
| SEM | COM | SEM | COM |
| 3,5 | 5 | 3,5 | 4,0 |
| 3,5 | 4,5 | 3,5 | 4,0 |
| 4,5 | 4,5 | 3,5 | 4,0 |
| 3,5 | 4,5 | 3,5 | 4,0 |
| 4,0 | 4,5 | 3,5 | 4,0 |
| \bar{m} : 3,8 | 4,6 | 3,5 | 4,0 |

Verifica-se na tabela 14, que as soluções extratoras de H₂SO₄ com normalidades entre 0,5 a 1,0 N, não diluídas, apesar de, então, o pH do complexo reduzido pelo ácido ascórbico ser menor que 0,40, ainda assim não houve problemas aparentes de interferência devido ao pH, pois a recuperação de 1ppm de P está equivalente ao padrão, H₂SO₄ 0,05N, tomado como 100%, com desvios máximos de $\pm 1,3\%$.

JACKSON (1970), citando Cotton, 1945, mostra o efeito de concentração de H₂SO₄ sobre a intensidade da coloração azul, obtida a partir da dissolução do ácido 1, 2, 4 - aminonaftossulfônico com 0,4% de molibdato de amônio, em três níveis de P (0-0,87 e 2,18ppm de P), no qual o platô de confiança estaria entre as concentrações de H₂SO₄ de 0,8 a 1,6N isto é,

Tabela 13: O pH dos extratos após decantação ou filtração e redução do complexo sulfúo ou cloromolibdico, com ácido ascórbico ou cloreto estanhoso, (média de 2 repetições).

| Soluções extratoras | pH dos extratores | pH dos extratos | | | | | | | | | | | |
|---|-------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|--------------|------|------|------|------|------|
| | | após decantação/filtração | | | | | | após redução | | | | | |
| | | RG | Ec | V | RA | Ch | RG | Ec | V | RA | Ch | | |
| 1 - Melich | 1,25 | 1,68 | 1,59 | 1,57 | 1,59 | 1,67 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| 2 - H ₂ SO ₄ - 0,025 N | 1,75 | 3,15 | 3,00 | 2,90 | 2,93 | 3,12 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| 3 - " " - 0,05 N | 1,50 | 2,35 | 2,20 | 2,12 | 2,20 | 2,30 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| 4 - " " - 0,50 N | 0,67 | 0,72 | 0,70 | 0,70 | 0,72 | 0,72 | - | - | - | - | - | - | - |
| 5 - " " - idem 1:10 | - | 1,60 | 1,55 | 1,55 | 1,58 | 1,60 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| 6 - " " - 1,0 N | 0,40 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | - | - | - | - | - | - | - |
| 7 - " " - idem 1:20 | - | 1,60 | 1,60 | 1,60 | 1,60 | 1,60 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| 8 - H ₂ SO ₄ 0,5N+NH ₄ F 0,03N | 0,80 | 0,87 | 0,80 | 0,80 | 0,80 | 0,82 | - | - | - | - | - | - | - |
| 9 - idem 1:10 | - | 1,71 | 1,65 | 1,65 | 1,65 | 1,68 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| 10 - H ₂ SO ₄ 0,5N+NH ₄ F 0,1N | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | - | - | - | - | - | - | - |
| 11 - idem 1:10 | - | 1,75 | 1,75 | 1,75 | 1,75 | 1,75 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| 12 - Bray P-I | 3,00 | 3,65 | 3,60 | 3,60 | 3,60 | 3,70 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| 13 - Bray P-II | 1,30 | 1,68 | 1,55 | 1,52 | 1,55 | 1,65 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| 14 - Ácido acético 0,1N | 2,90 | 3,74 | 3,73 | 3,68 | 3,70 | 3,78 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |

ay : pH 0,40 corresponde a 1N.

aproximadamente após redução pH menor que 0,5 .

Tabela 14. O pH da solução extratora e após redução do complexo sulfomolibdicofosfórico pelo ácido ascórbico, bem como a percentagem de recuperação de 1ppm de P (média de 2 repetições).

| Concentração H_2SO_4 | pH Sol.ão extr.a | pH Pós red.ão Vit.C | % recuperação de 1ppm P |
|---------------------------|---------------------|------------------------|----------------------------|
| Água dest.a | 5,80 | 0,40 ^{a/} - | 100,65 |
| 0,001N | 3,00 | 0,40 - | 98,70 |
| 0,025N | 1,60 | 0,40 - | 98,70 |
| 0,050N | 1,30 | 0,40 0,65 | 100,00 ^{c/} |
| 0,075N | 1,15 | 0,40 ^{b/} | 100,00 |
| 0,10N | 1,05 | 0,40 - | 101,30 |
| 0,25N | 0,74 | 0,40 - | 98,70 |
| 0,50N | 0,57 | 0,38 - | 98,70 |
| 0,75N | 0,47 | 0,35 - | 98,70 |
| 1,00N | 0,40 | 0,30 - | 101,30 |

^{a/} Relação sulfomolibdico concentrada: vol. final de 1:5 (VETTORI, 1969).

^{b/} Idem, idem, 1:10 (CATANI e NAKAMURA, 1971 e CATANI e JACINTHO, 1974).

^{c/} - Concentração referência.

Ainda na tabela 15 é apresentado o pH do sistema reduzido, no H_2SO_4 0,05N, segundo a proporção de sulfomolibdico concentrado e o volume final (1:10) de CATANI e NAKAMURA, 1971 e CATANI e JACINTHO (1974), isto é, 50% em relação a VETTORI (1969), com ácido ascórbico, e cujo valor foi de 0,65. Destacamos este fato, pois a formação de cor azul foi bem mais rápida que VETTORI (1969) (1:5), e seria mais econômica acompanhasse o volume final de 15ml na marcha de Vettori.

Idênticos resultados a estes últimos apresentaram BRAGA e DEFELIPO (1974), testando os componentes de marcha de determinação do fósforo no extrato de solos e vegetais, como é mostrado na tabela 15, os quais admitem leituras após 15 minutos de reação da adição do ácido ascórbico.

Tabela 15. Acidez aproximada e quantidade de alguns sais (mg/ml) usadas na determinação do fósforo em extratos de solos.

| ELEMENTOS | VETTORI (1969) | CATANI e NAKAMURA (1971) | BRAGA e DEFELIPO (1974) |
|--|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| H ₂ SO ₄ na sol. sulfomol ⁹ (± N) | 1,00 | 0,50 | 0,50 |
| pH após redução (±) (potenc ⁹) | 0,40 | 0,65 | 0,65 |
| Subcarb ⁹ bismuto (mg/ml) | 0,4 | 0,2 | 0,1 |
| Molibdato amônio (mg/ml) | 4 | 2 | 2 |
| Vitamina C (mg/ml) | 2 | 0,6 | 0,8 |

5.4.1.4. Recuperação de Fósforo em Extratos de Solos

Para os extratores não tradicionais foram efetuadas provas de recuperação do fósforo adicionado, seguindo a respectiva metodologia de determinação, em presença dos extratos dos solos..

Iniciando com o H₂SO₄ 0,5N, foram adicionados aos extratos de cada solo, formados pela junção de alíquotas dos tratamentos 0 - 75 e 150ppm de P, e após diluídos na proporção 1:10, de acordo com a respectiva metodologia usada, 1,3 e 5ppm de P, cuja recuperação apresentou a média de 100,08%. Para os seguintes, então, utilizou-se somente 1ppm de P, nos tratamentos 0 e 150ppm de P, em separado, e a recuperação média

foi de 100,75% para H_2SO_4 0,05N + NH_4F 0,03N, de 100,65% para o H_2SO_4 0,5N + NH_4F 0,1N. Já para o H_2SO_4 6N, o primeiro a ser testado, apesar da forte presença da cor ferruginosa, após diluído (1:10 somente), confirmando o teste apresentado na tabela 14, apresentou ótima recuperação. Os dados não foram registrados pois estando com as soluções decantadas, rapidamente o teste foi efetuado e em cada determinação comparada a recuperação, através do valor devido ao aumento de leitura com a do padrão.

Efetuuou-se também a recuperação de 1ppm de P adicionado a soluções de H_2SO_4 com normalidade até 1N, tendo o H_2SO_4 0,05N como referência 100%, com a finalidade de se aplicar uma curva padrão a diversos extratores. Os resultados (tabela 14) mostram equivalência nos valores recuperados. Desde a água destilada até o extrator H_2SO_4 1,0N pode-se usar uma curva de leitura padrão comum, a efetuada para o H_2SO_4 0,05N. Não são com H_2SO_4 , mas com outros ácidos ou presença de sais, desde que o pH do complexo reduzido seja 0,40 e a marcha da determinação seja a do padrão, uma curva comum é suficiente, com excessão de extratos fracos, como foi o caso do ácido acético 0,1N, onde as maiores leituras não alcançaram o ponto 1ppm de P.

Efetuuado nova curva padrão até este nível, no entretanto, apresentou equivalência (desvio de 1%) à do H_2SO_4 0,05N, este com curva padrão até 5ppm de P.

É o que a tabela 16 apresenta.

Em vista dos resultados, para o método nº 7 (H_2SO_4 6N), com o extrato diluído 1:10, ficou comprovada a validade de ser servido na mesma curva padrão de H_2SO_4 0,05N.

Tabela 16. Curvas dos padrões (absorbância) e ppm de P (para leitura de $X = 100$) relativos a diversos extratores.

| Extratores <u>a/</u> | Curva padrão <u>b/</u> | x = 100 |
|--|---------------------------|------------|
| 1) Mehlich | $y = -0,0524 + 0,0132 x$ | 1,268ppm P |
| 2) H_2SO_4 0,05N | $y = -0,0644 + 0,0133 x$ | 1,266ppm P |
| 3) H_2SO_4 0,025N | $y = -0,0621 + 0,0133 x$ | 1,268ppm P |
| 4) Ac. acético 0,1N | $y = -0,0566 + 0,0131 x$ | 1,253ppm P |
| 5) H_2SO_4 0,5N + + NH_4F 0,03N | $y = -0,0464 + 0,0128 x$ | 1,234ppm P |
| 6) H_2SO_4 0,5N + + NH_4F 0,1N | $y = -0,0409 + 0,01302 x$ | 1,261ppm P |

a/ Os de nº 5 e 6 foram diluídos a 1:10 vezes.

b/ Pontos da curva: veja em 3.5.1. Parte Geral, em Materiais e Métodos.

Significância: todos a 0,001 - $R^2\%$: maior que 99,9.

Da parte geral resume-se o seguinte:

- 1) A presença de H_3BO_3 na marcha da determinação de fósforo em extratos de solos, reduziu interferências do ânion fluoreto.
- 2) Diferentes normalidades de soluções extratoras a até 0,25N, após reduzidas segundo VETTORI (1969) apresentaram um pH único no potenciômetro de 0,40, isto é, igual a 1N em todos os extratos dos 5 solos, evidenciando o bom poder tampão do complexo.

- 3) A recuperação de 1ppm de P adicionado a soluções de ácido sulfúrico com normalidades desde água destilada até 1N (isto é, pH da solução extratora, no potenciômetro, desde 5,8 até 0,40), apresentaram oscilações desde 98,70 a 101,30% na recuperação em relação ao padrão H_2SO_4 0,05N (na marcha segundo VETTORI, 1969), evidenciando que pode-se usar uma única curva padrão comum para converter absorvância em ppm de P.

5.4.2. Análise do Fósforo Nativo e Adicionado

As amostras de solos obtidas ao pós-colheita, com 50 dias após a adição de fósforo, foram submetidas à análise química do conteúdo de fosforo "disponível", segundo os diversos métodos de análise em estudo. Os teores obtidos por estes métodos, nos solos nativos e fertilizados estão expostos na tabela 8A, o qual apresenta também a percentagem de recuperação do fósforo adicionado, para cada método, calculada após subtração do teor do solo nativo, bem como na tabela 17 o valor dos coeficientes de regressão convertidos em percentagens de recuperação de P.

Para melhor compreensão, na tabela 1A estão expostos os extratores de cada método.

Nota-se que os teores de fósforo nativo e os recuperados variam conforme o extrator usado, e num mesmo extrator entre solos analisados, diferenças essas condicionadas às peculiaridades de cada solo (BRAGA e BRASIL SOBRÓ, 1973), quais sejam, físicas, químicas e biológicas (MELLO et alii, 1972).

Assim, contemplando as peculiaridades de cada local, as tabelas de interpretação dos dados analíticos do fósforo para fins de recomendação de adubação, variam de região a região, como no Sul do Brasil, onde as tabelas, pela recomendação de 1969, destacava dois níveis críticos para as quantida-

des extraídas, em função do teor de argila (peculiaridade física) (MIELNICZUK et alii, 1969), passando para três níveis em 1972 (para maior que 40%, entre 20-40% e para menor que 20% de argila), segundo S. CATARINA (1972), influenciando na interpretação dos dados químicos do fósforo no solo.

Já em São Paulo, é a acidez e o teor de carbono no solo (peculiaridade química), em tabela de dupla entrada, que são os fatores predominantes na interpretação analítica do teor de fósforo no solo, influenciando no aproveitamento da adubação fosfatada (MIRANDA e JORGE, 1971). Na região Sul, para uma mesma tabela de adubação uma diferença de interpretação analítica; em São Paulo, para uma mesma tabela analítica diferentes recomendações de adubação em função de duas características químicas.

Observa-se que o extrator nº 10 (ácido acético) foi o mais fraco, melhor evidenciado na tabela 17, na análise conjunta com os 5 solos. Apresentou uma recuperação média de P adicionado de 1,19% somente. Sendo um extrator mais seletivo para as formas de fósforo "disponível" ligada ao sistema cálcico (CATANI e NAKAMURA, 1971), isto é, para solos com baixo teor de sesquióxidos, era esperado um menor rendimento.

Segue após o extrator nº 4, com ácido sulfúrico diluído, apresentando 4,61% de recuperação de P. Em seguida vem diversos extratores, com recuperação semelhante, isto é, nº 2 (IAC), com 10,21%, nº 13 (Olsen) com 10,53%, nº 1 (Mehlich), com 11,17% e nº 11 (Bray p-1), com 12,67%; após o nº 12 (Bray P-2) com 17,50% e nº 3 (Catani) com 19,47%.

Um grupo semelhante, à base de ácido sulfúrico 0,5N, vem em seguida, com o nº 9 (H_2SO_4 0,5 + NH_4F 0,1N) com 43,61%, nº 8 (H_2SO_4 0,5N + NH_4F 0,03N) com 44,56 e nº 5 (H_2SO_4 0,5N) com 48,12%. A presença maior do ânion fluoreto provocou uma diminuição na recuperação do P adicionado. São solos com elevado teor de óxidos de alumínio como também de ferro, este com menor teor no solo Rancho Grande (tabela 6) que

talvez por isso foi a excessão, apresentando uma ordem inversa na percentagem de recuperação do fósforo adicionado, isto é, do método nº 5 com 48,95%, para o nº 8 com 51,71% e nº 9 com 56,88%.

Tabela 17. Percentagem média da recuperação do fósforo adicionado calculada pela regressão linear (b%), nos 5 solos em estudo segundo os diferentes métodos de análise do fósforo do solo.

| Métodos | S o l o s | | | | | |
|-----------------|-----------|-------|-------|-------|--------|---------|
| | R.G. | EC. | V. | R.A. | Ch. | 5 solos |
| Método nº 1 | 10,34 | 15,05 | 9,44 | 6,38 | 14,32 | 11,17 |
| Método nº 2 | 9,36 | 14,44 | 8,96 | 5,58 | 12,41 | 10,21 |
| Método nº 3 | 20,18 | 25,26 | 16,37 | 10,10 | 24,65 | 19,47 |
| Método nº 4 | 3,84 | 6,00 | 4,13 | 2,46 | 6,48 | 4,61 |
| Método nº 5 | 48,95 | 59,63 | 43,00 | 33,56 | 54,33 | 48,12 |
| Método nº 6 | 67,04 | 63,08 | 52,96 | 45,76 | 58,26 | 57,72 |
| Método nº 7 | 95,14 | 88,17 | 73,95 | 53,41 | 146,14 | 91,94 |
| Método nº 8 | 51,71 | 55,80 | 35,58 | 30,08 | 47,61 | 44,56 |
| Método nº 9 | 56,88 | 54,92 | 35,14 | 29,28 | 41,38 | 43,61 |
| Método nº 10 | 0,82 | 1,80 | 0,55 | 0,24 | 2,46 | 1,19 |
| Método nº 11 | 16,76 | 15,92 | 11,89 | 5,50 | 12,89 | 12,67 |
| Método nº 12 | 22,76 | 22,52 | 16,39 | 7,41 | 17,73 | 17,50 |
| Método nº 13 | 10,36 | 13,09 | 9,59 | 6,90 | 12,14 | 10,53 |
| Média | 31,85 | 33,52 | 24,46 | 18,20 | 34,68 | --- |
| Média sem. nº 7 | 26,57 | 28,97 | 20,33 | 15,27 | 25,39 | |

MAGALHÃES e RIZZON (1973), trabalhando com 5 solos, inclusive com o Erechim, com amostras retiradas ao pré-plantio, após 21 dias de incubação do fósforo, e variando as

normalidades s \bar{o} de \bar{a} ni \bar{o} n fluoreto no m \bar{e} t \bar{o} do Bray P-2 (HCl 0,1N + NH $_2$ F 0,03N), desde 0,03 a 0,13N, observou oscila \bar{c} o \bar{e} s nos teores recuperados, n \bar{a} o havendo grandes diferen \bar{c} as.

O \bar{a} ni \bar{o} n fluoreto deveria favorecer a solubiliza \bar{c} o \bar{e} das formas de f \bar{o} sforo ligadas aos sesqui \bar{o} xidos (BRAY e KURTZ, 1945, FRIED e BROESHART, 1967 e JACKSON, 1970) como CATANI e NAKAMURA (1971) assim concluíram em solos \bar{a} cidos, citando id \bar{e} nticos resultados obtidos por Catani et alii (1957) e Catani e Pelegrino (1957). CATANI e NAKAMURA (1971) compararam os extratores de Mehlich, o H $_2$ SO $_4$ 0,05N e o H $_2$ SO $_4$ 0,05N + NH $_4$ F 0,025N, em mesmas rela \bar{c} o \bar{e} s solo: solu \bar{c} o \bar{e} (1:5, 1:10 e 1:20), apresentando-se este \bar{u} ltimo como o mais forte extrator em solos \bar{a} cidos, confirmando os resultados j \bar{a} obtidos por CATANI e GARGANTINI (1954). A diferen \bar{c} a maior entre o presente trabalho e aqueles, al \bar{e} m da normalidade do \bar{a} cido sulf \bar{u} rico ser 10 vezes maior, \bar{e} que neste o pH dos solos foram corrigidos.

Continuam CATANI e NAKAMURA (1971) que em solos com baixo teor de sesqui \bar{o} xidos e teor razo \bar{a} vel de c \bar{a} lcio mais magn \bar{e} sio, o \bar{a} ni \bar{o} n fluoreto pode prejudicar a extra \bar{c} o \bar{e} do f \bar{o} sforo, pelo efeito tamp \bar{a} o exercido sobre a solu \bar{c} o \bar{e} extratora. N \bar{a} o foi o que observou-se no solo Rancho Grande, que com menor teor de \bar{o} xido de ferro em rela \bar{c} o \bar{e} aos outros solos, o \bar{a} ni \bar{o} n fluoreto favoreceu.

Para melhor esclarecimento veja-se algumas características. O pH da solu \bar{c} o \bar{e} extratora em presen \bar{c} a do \bar{a} ni \bar{o} n fluoreto \bar{e} mais elevado, reduzindo a a \bar{c} o \bar{e} o devida ao \bar{a} cido, isto \bar{e} , em rela \bar{c} o \bar{e} ao H $_2$ SO $_4$ 0,5N a presen \bar{c} a do NH $_4$ F 0,03N reduziu a sua normalidade em 40% e a NH $_4$ F 0,1N em 2/3 aproximadamente.

O solo Rancho Grande \bar{e} o \bar{u} nico cujo material de origem \bar{e} sedimentar e apresenta teores menores de f \bar{o} sforo e de \bar{o} xidos de ferro, mangan \bar{e} s, tit \bar{a} nio mas teor maior de alum \bar{i} nio troc \bar{a} vel. FASSBENDER (1969) concluiu que houve elevada e positiva rela \bar{c} o \bar{e} entre a percentagem fixada de P (entre outros

fatores) e o alumínio trocável.

No solo Rancho Grande, então, que com a presença do ânion fluoreto obteve maiores teores de P "disponível", como possui menores teores de óxidos de ferro, os fosfatos devem estar ligados a sistemas susceptíveis de extração por este ânion, possivelmente maior na forma P-Al ativa. A ação extratora de efeito complexante, então, superou a queda do poder extrativo de ação ácida.

Nos 4 solos de origem do basalto, como a presença do ânion fluoreto junto ao ácido sulfúrico deprimiu a extração, os fosfatos não devem estar ligados a sistemas sensíveis a este ânion, mas em formas de fosfatos mais ligados ao ferro, menos sensíveis ao ânion fluoreto (SMITH, 1970). Como então a ação maior é devida ao ácido sulfúrico, e como ele é também sensível na extração das formas ligadas ao ferro além das de alumínio e de cálcio (CHANG e JUO, 1963, SHELTON e COLEMAN, 1968, SMITH, 1970 e BAHIA FQ e BRAGA, 1975b), ou a outras que não são as ativas como comprova em regressão múltipla a não significância com as formas ativas obtidas por BRAGA e DEFELIPO (1972a) e também conforme SHAH *et alii* (1968), citando também Walker (1965), então quanto maior presença do ânion fluoreto maior será o efeito tampão sobre a ação extrativa devida ao ácido sulfúrico, e menor recuperação de fosfatos nestes solos haverá.

O fracionamento do fósforo, antes e depois da extração, viriam melhor esclarecer estas evidências.

Finalmente, o método nº 6 (H_2SO_4 1N) recuperou em média nos 5 solos 57,72%, e o nº 7 (H_2SO_4 6N) com 91,94% do P adicionado. Este último apresentou recuperação maior que o P adicionado ao solo Charrua, isto é, 146,14% (tabela 17).

Subentende-se que deve ter havido algo que tenha favorecido esta maior recuperação. Aparentemente o método nº 7 apresenta o dobro dos valores do método nº 6, e este uma vez e meia a do nº 5, indicando proporcionalidade. Uma das

possíveis explicações ainda que pouco consistentes, estaria num erro de tomada de amostra para a análise. Estando o solo em pacotes de papel, feito de folhas dobradas à mão, com o manuseio e a dificuldade de ser homogeneizado, as frações mais finas, descendo, tenham sido coletadas ao passar a conchinha mais ao fundo, na hora de ser pesada a alíquota para a análise.

Comparando solos dentro de métodos - observa-se que os que possuem percentagem próxima um do outro, apresentam alternâncias nas percentagens de recuperação do fósforo adicionado, isto é, num método ora um solo libera mais e já noutro método libera menos.

O solo Rio das Antas ($K_r = 0,96$) é o que "reteve" mais o fósforo adicionado, apresentando uma recuperação de 18,20% (média dos 13 extratores), vindo em seguida o solo Vacaria ($K_r = 1,11$) com 24,46%. Os outros três solos, Charrua ($K_r = 1,45$), Rancho Grande ($K_r = 1,66$) e Erechim ($K_r = 1,38$) apresentaram aproximadamente uma recuperação semelhante, em torno de 32%. A "disponibilidade" do fósforo adicionado segue a tendência de se relacionar com o valor K_r (tabela 6), evidências já abordadas quando foi comentada as liberações de fósforo nas parcelas testemunhas (tabela 9), devido à incubação até ao pré-plantio.

O poder de extração dos dois extratores mais em uso no Brasil, o AC e o Mehlich, apresentaram-se semelhantes no poder de recuperação do fósforo adicionado, estando concorde com as observações de CATANI e NAKAMURA (1971) e FERREIRA *et alii* (1977), podendo ambos ser substitutos um do outro, favorecendo a uma unificação de metodologia de extração do fósforo, para o Brasil.

Em relação à recuperação do fósforo adicionado efetuado ao pós-cultivo (50 dias da aplicação), resume-se que:

- 1) A percentagem de recuperação, média dos 5 solos, do

fósforo adicionado, obtido através do coeficiente de regressão, de acordo com os diversos extratores foi:

Ácido acético 0,1N (1:10) 1,2% - H_2SO_4 0,025N (1:10): 4,6% - IAC (1:10): 10,2% - Olsen (1:20): 10,5% - Mehlich (1:10): 11,2% - Bray P-1 (1:10): 12,7% - Bray P-2 (1:10): 17,5% - Catani (1:20): 19,5% - H_2SO_4 0,5 + NH_4F 0,1N (1:10): 43,6% - H_2SO_4 0,5N + NH_4F 0,03N (1:10): 44,6% - H_2SO_4 0,5N (1:10): 48,1% - H_2SO_4 1N (1:10): 57,7% - H_2SO_4 6N (1:10): 91,9%.

- 2) A presença crescente do ânion fluoreto em soluções de ácido sulfúrico 0,5N provocou a elevação do pH que resultou na diminuição da percentagem de recuperação fósforo adicionado, em 4 solos (do basalto), com teores de Fe_2O_3 entre 17 e 29%, e aumento em um solo (sedimentar), com teor de Fe_2O_3 de 6,5% e com teores de Al_2O_3 semelhantes, mas cujos teores de alumínio trocável no solo não corrigido são para os do basalto entre 0,1 e 4,2 e para o sedimentar de 5,4 me/100g solo.
- 3) Sugere-se a possibilidade de no solo sedimentar, com menor teor de Fe_2O_3 , as formas de fosfatos estivessem mais presentes em sistemas sensíveis a soluções ácidas com ânion fluoreto, isto é, das ativas mais a P-Al, e nos solos do basalto, mais ricos em Fe_2O_3 , as formas estivessem mais presentes em sistemas menos sensíveis às mesmas soluções ácidas com ânion fluoreto, isto é, das ativas mais a P-Fe.
- 4) O solo Rio das Antas (Kr 0,96) foi o que apresentou menor percentagem de liberação do fósforo adicionado, com 18,20% na média dos 13 extratores químicos, vindo após o Vacaria (Kr 1,11), com 24,46%, e em torno de 32% os solos Charrua (Kr 1,45), Rancho Grande (Kr 1,66) e Erechim (Kr 1,38).
- 5) Houve variação na ordem de grandeza da percentagem de

recuperação entre os solos Erechim, Rancho Grande e Charrua conforme o método de extração em referência, tanto na relação entre os teores medidos ao pós-cultivo com as doses de fósforo adicionadas como com os teores ao pré-plantio.

5.4.3. Relação entre os Teores de P Obtidos ao Pré-com aos Pós-cultivo

Antecipando o estudo de correlação dos métodos com os dados analíticos obtidos ao pós-cultivo, verificou-se a relação que há entre estes e os obtidos ao pré-plantio, cujos resultados estão expostos na tabela 18.

Tabela 18. Coeficiente de regressão (b) e de correlação (r), da relação entre a "disponibilidade" de fósforo no solo ao pré- com ao pós-cultivo, segundo 4 diferentes métodos de extração do fósforo no solo.

| Mét. | COEFICIENTES REGRESSÃO | | | | COEFICIENTES CORRELAÇÃO ^{a/} | | | |
|-----------|---------------------------|------|-------|------|--|------|-------|------|
| | Nº 1 | Nº 2 | Nº 11 | Nº 5 | Nº 1 | Nº 2 | Nº 11 | Nº 5 |
| Solos | | | | | | | | |
| R. Grande | 0,42 | 0,52 | 0,43 | 0,69 | 0,91 | 0,95 | 0,96 | 0,89 |
| Erechim | 0,73 | 0,68 | 0,68 | 0,83 | 0,95 | 0,97 | 0,97 | 0,99 |
| Vacaria | 0,59 | 0,67 | 0,58 | 0,90 | 0,97 | 0,97 | 0,94 | 0,98 |
| R. Antas | 0,51 | 0,38 | 0,39 | 0,67 | 0,96 | 0,97 | 0,97 | 0,95 |
| Charrua | 0,64 | 0,64 | 0,50 | 0,67 | 0,98 | 0,99 | 0,99 | 0,93 |

^{a/} Todos significativos a 0,001 (n = 18 tratamentos)

A análise química do fósforo no solo ao pré-plantio (7 dias de incubação) com o pós-colheita (50 dias da aplicação), com os métodos nº 1 (Mehlich), nº 2 (IAC), nº 11 (Bray P-1) e nº 5 (H_2SO_4 0,05N), apresentaram ótima correlação, indicando mesma tendência de extração, isto é, os resultados obtidos com o estudo ao pós-colheita são válidos para aos pré-plantio.

Já a percentagem de recuperação do fósforo do pós-colheita em relação ao pré-plantio apresentou variação entre solos, confirmando as diferentes capacidades de "retenção" do fósforo adicionado, já no capítulo anterior abordado.

Comparando os métodos nºs 1, 2 e 11 conjuntamente, mostraram que a "disponibilidade" de fósforo no pós-colheita em relação ao pré-plantio foi de 50 a 50% para os solos Rio das Antas e Rancho Grande, em torno dos 60% para os solos de Charrua a Vacaria e 70% para o solo Erechim; através do método nº 5, houve valores maiores e ordem diversa, isto é, entre 60 a 70% para os solos Rio das Antas, Charrua, Rancho Grande, 80% para o solo Erechim e 90% para o solo Vacaria.

Em resumo a colocação dos solos foi:

Métodos nºs. 1, 2 e 11

40 a 50%: Rio das Antas e Rancho Grande
 60% : Charrua e Vacaria
 70% : Erechim

Método nº 5

60 a 70%: Rio das Antas, Charrua e Rancho Grande
 80% : Erechim
 90% : Vacaria

O solo Vacaria foi o que apresentou maior percentagem de variação e o Charrua e após o Erechim as menores, entre métodos, e os solos Erechim e Vacaria foram os que menos

"retiveram" o fósforo, neste período considerado.

Através da ordem de colocação dos solos dentro de métodos, em função do fator de proporcionalidade entre a "disponibilidade" do fósforo medido ao pós-cultivo correlacionada com as doses aplicadas e também com aos teores ao pré-plantio, pode-se saber se os solos possuem semelhante proporcionalidade na "disponibilidade" do fósforo entre estes dois períodos, como é na tabela 19 apresentado.

Tabela 19. Fator de proporcionalidade entre os teores de fósforo medidos ao pós-cultivo em relação às doses aplicadas e também em relação ao teores ao pré-plantio, segundo os 4 métodos químicos de análise de fósforo do solo ^{a/}

| MÉTODO Nº 1 | | | | MÉTODO Nº 11 | | | |
|-------------|------|---------|-----|--------------|------|---------|-----|
| Doses:Pós | | Pré:Pós | | Doses:Pós | | Pré:Pós | |
| RA | 15,7 | RG | 2,4 | RA | 18,2 | RA | 2,6 |
| V | 10,6 | RA | 2,0 | Ch | 7,8 | RG | 2,3 |
| RG | 9,7 | V | 1,7 | V | 8,4 | Ch | 2,0 |
| Ch | 7,0 | Ch | 1,6 | Ec | 6,3 | V | 1,7 |
| Ec | 6,6 | Ec | 1,4 | RG | 6,0 | Ec | 1,5 |

| MÉTODO Nº 2 | | | | MÉTODO Nº 5 | | | |
|-------------|------|---------|-----|-------------|-----|---------|-----|
| Doses:Pós | | Pré:Pós | | Doses:Pós | | Pré:Pós | |
| RA | 17,9 | RA | 2,6 | RA | 3,0 | RA | 1,6 |
| V | 11,2 | RG | 1,9 | V | 2,3 | RG | 1,4 |
| RG | 10,7 | Ch | 1,6 | RG | 2,0 | Ch | 1,5 |
| Ch | 8,1 | V | 1,5 | Ch | 1,8 | Ec | 1,2 |
| Ec | 6,9 | Ec | 1,5 | Ec | 1,7 | V | 1,1 |

^{a/} Métodos nºs 1 e 11: ác. clorídrico c/sulfº ou fluoreto.
Métodos nºs 2 e 5 : só ácido sulfúrico.

Através dos métodos nº 1 e nº 11, isto é, ácido clorídrico com ácido sulfúrico ou com fluoreto de amônio, é o solo Rancho Grande que descompassa, aumentando a proporcionalidade da "disponibilidade" do fósforo, isto é, diminuindo proporcionalmente a "disponibilidade" do fósforo em relação aos 4 outros solos.

Através dos métodos nº 2 e nº 5, isto é, com ácido sulfúrico somente, é o solo Vacaria que diminui, isto é, aumenta proporcionalmente a "disponibilidade" do fósforo em relação aos 4 outros solos.

Deduz-se então que pode-se obter interpretações diferentes segundo o extrator utilizado para a avaliação e que os teores de fósforo ao pré-plantio foram superiores ao pós-colheita (não distinguindo a extração pela cultura do da "retenção" pelo solo), entre 1,5 a 2,5 vezes em referência aos métodos nºs 1, 2 e 11, e 1,1 a 1,6 vezes pelo método nº 5.

Comparando os teores de fósforo do solo obtidos ao pós-cultivo em casa de vegetação (7 dias de incubação, 39 dias de cultivo e 4 para secagem) com os ao pré-plantio 7 dias de incubação, resume-se que:

- 1) Os valores de fósforo extraídos através de 4 métodos ao pós-cultivo correlacionaram significativamente com os obtidos ao pré-plantio.
- 2) A percentagem de recuperação ao pós-cultivo em relação ao pré-plantio apresentou variação entre solos, demonstrando diferentes capacidades de "retenção" do fósforo adicionado.
- 3) Os solos que percentualmente mais "retiveram" foram os Rio das Antas (B-textural), Rancho Grande (B-textural) e Charrua (litólico) e após os Vacaria (B-latossólico) e Erechim (B-latossólico).
- 4) Conforme o método de extração em referência houve va-

riação na ordem de colocação dos solos quanto aos índices de proporcionalidade da "disponibilidade" de fósforo medido ao pós-cultivo em relação ao pré-plantio, e em relação às doses de fósforo adicionadas.

5.4.4. Relação entre os Métodos em Estudo

Na tabela 20 são apresentados os coeficientes de correlação obtidos entre os valores dos 13 métodos de análise do fósforo nos 5 solos em estudo, das parcelas testemunhas e fertilizadas, coletadas ao pós-cultivo, cujos valores estão na tabela 14.

Confirmando o que já foi comentado na percentagem de recuperação do P adicionado, a respeito da proporcionalidade dos valores entre os métodos contíguos, o método nº 7 (H_2SO_4 6N) apresenta de uma mais achegada correlação para mais afastada, melhores valores com os métodos nº 6, nº 5 e nº 3, isto é, extratores com H_2SO_4 de maior concentração para menor; igualmente decresceu as correlações do mesmo com os métodos de nº 8, nº 9, nº 11 e nº 12, com presença de fluoretos.

Este último (nº 12 - Bray P-2) correlacionou mais com o nº 11 (Bray P-1) e com o nº 9, isto é, com presença do íon F^- . O nº 11 (Bray P-1), além de melhor correlação com o nº 12, nº 9 e nº 8, é claro, com fluoretos, correlacionou mais também com extratores com presença de ácido sulfúrico mais diluído.

Ainda comparando as correlações dos métodos com presença de H_2SO_4 0,50N (nº 5, nº 8 e nº 9, sendo que estes dois possuem o ânion fluoreto), com todos os outros, observa-se que afora nos métodos com presença de fluoretos cuja resposta foi diversa, a ordem de melhor correlação foi primeiro para o nº 5 e após o nº 8 e nº 9, isto é, dentro de um método, melhor significância para o H_2SO_4 0,50N e após este ácido com fluoretos.

Tabela 20: Coeficientes de correlação obtidos na relação entre os diversos métodos de análise do fósforo nos 5 solos em estudo ^{a/}.

| Métodos | nº 1 | nº 2 | nº 3 | nº 4 | nº 5 | nº 6 | nº 7 | nº 8 | nº 9 | nº 10 | nº 11 | nº 12 | nº 13 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| nº 1 | | 0,996 | 0,989 | 0,989 | 0,976 | 0,944 | 0,844 | 0,976 | 0,969 | 0,944 | 0,925 | 0,896 | 0,970 |
| nº 2 | 0,996 | | 0,986 | 0,986 | 0,973 | 0,938 | 0,840 | 0,970 | 0,967 | 0,934 | 0,926 | 0,899 | 0,966 |
| nº 3 | 0,989 | 0,986 | | 0,980 | 0,991 | 0,971 | 0,912 | 0,987 | 0,976 | 0,952 | 0,941 | 0,891 | 0,978 |
| nº 4 | 0,989 | 0,986 | 0,980 | | 0,966 | 0,929 | 0,851 | 0,953 | 0,941 | 0,950 | 0,904 | 0,872 | 0,961 |
| nº 5 | 0,976 | 0,973 | 0,991 | 0,966 | | 0,989 | 0,923 | 0,986 | 0,970 | 0,937 | 0,888 | 0,843 | 0,983 |
| nº 6 | 0,944 | 0,938 | 0,971 | 0,929 | 0,989 | | 0,952 | 0,977 | 0,949 | 0,907 | 0,873 | 0,805 | 0,975 |
| nº 7 | 0,844 | 0,840 | 0,912 | 0,851 | 0,923 | 0,952 | | 0,895 | 0,850 | 0,893 | 0,700 | 0,634 | 0,926 |
| nº 8 | 0,976 | 0,970 | 0,987 | 0,953 | 0,986 | 0,977 | 0,895 | | 0,982 | 0,922 | 0,928 | 0,890 | 0,971 |
| nº 9 | 0,969 | 0,967 | 0,976 | 0,941 | 0,970 | 0,949 | 0,850 | 0,982 | | 0,888 | 0,971 | 0,938 | 0,944 |
| nº 10 | 0,944 | 0,934 | 0,952 | 0,950 | 0,937 | 0,907 | 0,893 | 0,922 | 0,888 | | 0,828 | 0,786 | 0,918 |
| nº 11 | 0,925 | 0,926 | 0,941 | 0,904 | 0,888 | 0,873 | 0,700 | 0,928 | 0,971 | 0,828 | | 0,988 | 0,877 |
| nº 12 | 0,896 | 0,899 | 0,891 | 0,872 | 0,843 | 0,805 | 0,634 | 0,890 | 0,938 | 0,786 | 0,988 | | 0,820 |
| nº 13 | 0,970 | 0,966 | 0,978 | 0,961 | 0,983 | 0,975 | 0,926 | 0,971 | 0,944 | 0,918 | 0,877 | 0,820 | |

a/ - Todos os coeficientes são significativas ao nível de 0,001. (n= 18 tratamentos)

Tomando agora os métodos sō com ácido sulfúrico, observa-se o comportamento preferencial para mais estreita correlação para as normalidades mais próximas do que às mais afastadas. Em normalidades fracas, melhores correlações com as contíguas para as mais fortes (método nº 4 para o nº 2, nº 3, nº 5 e nº 6), e para as mais fortes preferência para dar mais fracas.

O método nº 3, de poder de extração intermediária entre o nº 2 (H_2SO_4 0,05N) e nº 5 (H_2SO_4 0,50N), dentro de cada método em termos gerais foi o que melhor correlação apresentou com os outros métodos, a exceção das correlações entre métodos com normalidades contíguas, e mesmo agente extrator, como é o caso entre o método nº 1 com o nº 2, entre o nº 5 com o nº 6, entre o nº 8 com o nº 9, entre o nº 12 com o nº 11, etc.

Curiosa é a semelhança dos valores dos coeficientes de correlação dentro de métodos, entre o método nº 13 (Olsen) com o do nº 5. Basicamente apresentam idênticos coeficientes de correlação, sō um pouco menores para o nº 13, isto é, colocando-se entre o nº 5 e 6, que são H_2SO_4 0,5 e 1N, respectivamente, indicando que as formas de fosfatos por ele extraída estão em proporção com as extraídas pelo ácido sulfúrico equivalente a 0,8N.

O nº 13 é $NaHCO_3$ 0,5M, isto é, 1N mas seu poder de recuperação do fósforo adicionado (10,5%), é semelhante ao nº 2 (H_2SO_4 0,05N). O equivalente a H_2SO_4 0,8N seria 54% como deduz-se pela tabela 17.

Sendo o Olsen um extrator mais sensível a fosfatos de cálcio, tal qual o ácido sulfúrico, explica o porquê da menor correlação com extratores com presença do ânion fluoreto, nestes solos fertilizados.

Na revisão de literatura viu-se a boa relação do Olsen com o Bray P-1 e Mehlich. Realmente, eliminando a presença dos outros métodos, observa-se entre os três elevadas re

lações, mas que neste trabalho, com maior variabilidade, sente-se as sutilezas das correlações.

Pode-se deduzir destes comentários, duas orientações gerais:

- 1) Há preferência para melhor correlação entre métodos aos que possuem normalidades contíguas e mesmo agente extratora em vez dos mais afastados. Subentende-se então que a medida que é alterada a normalidade de um ácido ou base há variação na proporcionalidade do sistema de fosfatos do solo em liberá-lo.
- 2) Dentro de semelhantes percentagens de recuperação do fósforo adicionado há preferência de correlação baseada na semelhança que os extratores tem em extrair as mesmas formas de fósforo.

5.4.5. Relação e Seleção dos Métodos

5.4.5.1. Estudo Prévio

No estudo prévio de escolha do caminho estatístico a seguir optou-se pelo método nº 1 (Mehlich) pois é o extrator usado no Sul do Brasil. Seus dados foram testados a nível de equação até o do 4º grau, em relação aos três parâmetros de referência, como também em correlação linear, com estes mesmos dados mas transformados em seus inversos, em seus logaritmos e em suas raízes quadradas, num sistema fatorial 4 x 4 em cada parâmetro.

Obtidos os coeficientes de correlação, foram tabulados (tabela 21) para análise e conclusões.

Tabela 21: Relação entre os valores obtidos de fósforo no solo pelo extrator de Mehlich com a produção relativa de matéria seca, com a absorção relativa de fósforo total e com a percentagem de absorção de fósforo, em seus valores transformados ou não.

a) Matéria seca, em produção relativa a/

| x \ y | MS % | 1/MS % | log MS % | \sqrt{MS} % |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| Estr.Mehlich | 0,7121*** | 0,6395** | 0,6839** | 0,7010** |
| 1/E. Mehlich | 0,8529*** | 0,9140*** | 0,9007*** | 0,8789*** |
| log.E.Mehlich | 0,8686*** | 0,8572*** | 0,8772*** | 0,8759*** |
| $\sqrt{E. Mehlich}$ | 0,8059*** | 0,7567*** | 0,7920*** | 0,8016*** |
| E. Mehlich: 1º gr | 0,7122*** | | | |
| 2º grau | 0,8859*** | | | |
| 3º grau | - | | | |

b) Fósforo total, em absorção relativa a/

| x \ y | Pt % | 1/Pt % | log Pt % | \sqrt{Pt} % |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| Extr.Mehlich | 0,8022*** | 0,5886** | 0,7153*** | 0,7654*** |
| 1/E Mehlich | 0,8356*** | 0,9267*** | 0,8776*** | 0,8884*** |
| log.E.Mehlich | 0,9005*** | 0,8198*** | 0,8851*** | 0,9107*** |
| $\sqrt{E. Mehlich}$ | 0,8686*** | 0,7077** | 0,8138*** | 0,8481*** |
| E. Mehlich: 1º gr. | 0,8022*** | | | |
| 2º grau | 0,9003*** | | | |
| 3º grau | - | | | |

c) Percentagem de fósforo absorvido a/

| x \ y | % P | 1/% P | log % P | $\sqrt{\% P}$ |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| Extr.Mehlich | 0,8247*** | 0,7534*** | 0,7977*** | 0,8140*** |
| 1/E.Mehlich | 0,8366*** | 0,9318*** | 0,8978*** | 0,8699*** |
| log.E.Mehlich | 0,9036*** | 0,9228*** | 0,9255*** | 0,9179*** |
| $\sqrt{E. Mehlich}$ | 0,8792*** | 0,8494*** | 0,8754*** | 0,8803*** |
| E.Mehlich 1º gr | 0,8235*** | | | |
| 2º grau | 0,8710*** | | | |
| 3º grau | 0,9228*** | | | |

a/ n = 18 tratamentos
 Significância: ** : 0,05
 *** : 0,001

Os três parâmetros utilizados como indicativos para a escolha dos melhores métodos foram: a produção relativa de material vegetal seco, representando a capacidade de produção do solo, a absorção relativa de fósforo total, representando a extração do elemento no solo e a percentagem de fósforo na matéria seca, representando a concentração do elemento na planta.

O primeiro parâmetro está ligado com a produção agrícola, o segundo com a exportação do elemento e o terceiro com a análise foliar. Como concluíram DALAL e HALLSWORTH (1977), a análise do P "disponível" pode ser melhor interpretada ao ser considerado mais de um fator referência.

Para a escolha dos métodos, dois parâmetros foram utilizados por diversos autores (LATHWELL et alii, 1958, JACKSON et alii, 1964, OZUS e HANWAY, 1966, BALERDI et alii, 1968, GRIGG, 1968, FASSBENDER et alii, 1968, PALMA e FASSBENDER, 1970, BRAGA e DEFELLIPO, 1972b, HOLANDA, 1974 e FEITOSA e VAN RAIJ, 1976).

Trabalhou-se com os três para, através da análise estatística, definir diferenças entre eles.

Diversos trabalhos de correlação de análise do solo ou de adubação com a produção ou absorção de elementos, valeram-se também da transformação dos dados para melhorar a significância das correlações (COREY, 1965, BRITTO, 1970), evitando trabalhar com equações em grau mais elevado, assim como em seus inversos (BROWN et alii, 1962, FREITAS et alii, 1966, RANAGATHAN et alii, 1969, VAN RAIJ e MASCARENHAS, 1976 e BRAGA, 1976), ou em seus logarítmos MACLEAN et alii, 1953, ORTEGA, 1961, Gunary e Sutton, 1967 citados em LARSEN, 1967, BESTER e MEYNHARDT, 1968, TORRES, 1971, WALMSLEY e CORNFORTH, 1973, WALMSLEY e BAYNES, 1974, SOLTANPOUR et alii, 1974, BRAGA, 1976), ou em suas raízes quadradas (BROWN et alii, 1962, OZUS e HANWAY, 1966, PALMA e FASSBENDER, 1970, WAUGH et alii, 1975, ABRÃO e GRIMM, 1975 e BRAGA, 1976).

É bom lembrar que ao utilizar-se os inversos dos números, deve-se trabalhar com tantas casas decimais quantas forem necessárias para ter-se uma plena confiabilidade, isto é, em frações de números inteiros, igualar o número de algarismos após a vírgula, excluindo-se os zeros na contagem, pois extratores fortes necessitam de mais casas após a vírgula, ao serem estimados seus inversos, que os fracos.

Das correlações entre a análise de solo (extrator de Mehlich) e a produção relativa de matéria seca, ou a absorção relativa de fósforo total, ou a percentagem de absorção de fósforo, em seus valores transformados ou não, observou-se que:

- 1) Quaisquer que sejam os valores de y , os observados ou transformados em seus inversos, ou em seus logarítmos, ou em suas raízes quadradas, há melhora de significância quando os valores de x são transformados; o inverso não é verdadeiro, onde umas transformações de dados melhoram ou pioram as correlações.
- 2) Para os valores de x , há preferência para a transformação em seus inversos para a produção relativa de matéria seca, em seus logarítmos para a absorção relativa de fósforo total ou percentagem de absorção de fósforo, com excessão e apresentando-se como a correlação de maior valor quando a relação é estimada nos inversos de x com os inversos de y , nos três parâmetros indicadores.
- 3) No presente caso, as simples correlações entre os inversos de x e de y equivaleram e superaram aos cálculos pelos mínimos quadrados, no maior nível significativo.
- 4) Os valores em percentagem de absorção de fósforo foram os que maiores correlações apresentaram, ainda que pouco diferindo dos valores em absorção relativa de fósfo

ro total ou em produção relativa de matéria seca. Os três modos aparentemente podem ser utilizados como meio de comparação.

5.4.5.2. A Produção Vegetal, a Absorção e Concentração de P na Matéria Seca em Relação aos Métodos

Efetuuou-se, após o estudo prévio das transformações de dados, o das correlações simples entre os diferentes métodos e os três parâmetros com seus valores tomados em seus inversos, como vemos na tabela 9A, uma vez que sendo semelhantes, em conjunto permitiriam globalizar melhor a tendência de cada método e assim indicar os melhores.

Verificou-se então, que os extratores com ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido acético e bicarbonato de sódio apresentaram uma melhor correlação com a percentagem de absorção, e já os extratores com a presença de fluoreto de amônio com a absorção relativa de fósforo total.

As correlações com a matéria seca foram menos significativas que com a percentagem de fósforo, e com exceção de três métodos (nºs 2, 10 e 13), foram também menores que com a absorção relativa de fósforo. Nota-se ótima concordância de valores entre a produção relativa de matéria seca e a percentagem de fósforo na mesma, evidenciada também na classificação pelo teste t a 10% de probabilidade (tabela 22), podendo um parâmetro ser substituído pelo outro.

Outrossim, para complementar o estudo, efetuou-se, através do cálculo pelos mínimos quadrados, as correlações significativas até o nível do 4º grau, com os seguintes métodos: nº 1 (Mehlich), nº 2 (IAC), nº 8 (H_2SO_4 0,5N+ NH_4F 0,03N), nº 11 (Bray P-1) e nº 13 (Olsen), representando diferentes soluções extratoras, como pode-se apreciar na tabela 23. O método

do nº 11 (com o ânion fluoreto), apresentou melhor significância através dos mínimos quadrados que pela transformação de dados, indicando que nem sempre a transformação de dados a nível linear supera a análise a níveis elevados, isto é, que a escolha de um modelo seja o melhor para todos os métodos, optando-se então para aquele que melhor se adapte ao estudo geral, como foi feito por WAUGH *et alii* (1975).

Tabela 22. Aplicação do teste t (10% de probabilidade), nos coeficientes de correlação (r), transformados em valores z(r), segundo a tabela de Fisher ^{a/}

| 1/Métº x 1/MS % | | | 1/Métº x 1/Pt % | | | 1/Métº x 1/% P | | |
|-----------------|----------------------|--------|-----------------|----------------------|--------|----------------|-------|--------|
| Mét. | r | z(r)-t | Mét. | r | z(r)-t | Mét. | r | z(r)-t |
| 2 | 0,944 ^{***} | 1,77 * | 1 | 0,927 ^{***} | 1,63 * | 2 | 0,962 | 1,97 * |
| 13 | 0,928 ^{***} | 1,65 | 9 | 0,926 ^{***} | 1,63 | 13 | 0,960 | 1,95 |
| 1 | 0,914 ^{***} | 1,55 | 5 | 0,926 ^{***} | 1,63 | 3 | 0,937 | 1,72 |
| 3 | 0,908 ^{***} | 1,52 | 11 | 0,920 ^{***} | 1,59 | 5 | 0,937 | 1,71 |
| 5 | 0,906 ^{***} | 1,50 | 8 | 0,918 ^{***} | 1,57 | 1 | 0,932 | 1,67 |
| 9 | 0,881 ^{***} | 1,38 | 13 | 0,914 ^{***} | 1,55 | 7 | 0,922 | 1,60 |
| 7 | 0,874 ^{***} | 1,35 | 3 | 0,911 ^{***} | 1,53 | 9 | 0,909 | 1,52 |
| 4 | 0,866 ^{***} | 1,32 | 2 | 0,910 ^{***} | 1,52 | 6 | 0,902 | 1,48 |
| 8 | 0,866 ^{***} | 1,32 | 4 | 0,902 ^{***} | 1,48 | 8 | 0,900 | 1,47 |
| 6 | 0,860 ^{***} | 1,29 | 7 | 0,895 ^{***} | 1,44 | 4 | 0,882 | 1,39 * |
| 12 | 0,821 ^{***} | 1,16 | 12 | 0,863 ^{***} | 1,31 | 12 | 0,836 | 1,21 * |
| 11 | 0,816 ^{***} | 1,15 * | 11 | 0,859 ^{***} | 1,29 * | 11 | 0,829 | 1,19 |
| 10 | 0,656 ^{***} | 0,79 * | 10 | 0,522 ^{***} | 0,58 * | 10 | 0,785 | 1,06 * |

^{a/} $Dz(r) = 0,62$ (n = 18 tratamentos)

Significância: * : 0,05 - ** : 0,01 - *** : 0,001 de probabilidade.

Tabela 23: Teste F e coeficiente de correlação (r) entre as relações de cinco métodos de extração química de fósforo do solo e a produção relativa de matéria seca (MS%), a absorção relativa de fósforo (Pt%) e a percentagem de absorção de fósforo (% P). a/

| Parâmetros | Método nº 1 | | Método nº 2 | | Método nº 8 | | Método nº 11 | | Método nº 13 | |
|------------|-------------|----------|-------------|---------|-------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| | F | r | F | r | F | r | F | r | F | r |
| MS % | 1º grau | 0,712*** | 35,15** | 0,665** | 25,39** | 0,705*** | 56,70** | 0,770*** | 29,17** | 0,700*** |
| | 2º grau | 20,08** | 0,886*** | 26,74** | 0,883*** | 10,62** | 0,840*** | 21,09** | 0,902*** | 15,46** |
| | 3º grau | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pt % | 1º grau | 50,92** | 0,802*** | 50,89** | 0,810*** | 33,27** | 0,779*** | 66,98** | 0,861*** | 44,07** |
| | 2º grau | 13,21** | 0,900*** | 11,57** | 0,898*** | 6,51* | 0,852*** | 8,40* | 0,913*** | 12,41** |
| | 3º grau | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| % P | 1º grau | 67,43** | 0,824*** | 68,01** | 0,821*** | 65,02** | 0,865*** | 36,33** | 0,780*** | 71,13** |
| | 2º grau | 9,14** | 0,876*** | 8,05* | 0,867*** | 6,51* | 0,907*** | 2,61 | 0,805*** | 9,25** |
| | 3º grau | 8,57* | 0,923*** | 10,32** | 0,924*** | - | - | 6,47* | 0,870*** | 4,99* |

a/ : Significância: * : 0,05 - ** : 0,01 - *** : 0,001 de probabilidade - (n= 18 tratamentos)

Dos resultados apresentados, pode-se resumir:

- 1) As transformações de dados de x e y em seus inversos, para a seleção de métodos, permite obter grande melhora nas correlações lineares.
- 2) A ordem de classificação dos métodos varia conforme o parâmetro referência, pois uns métodos se relacionam mais com um ou outro parâmetro.
- 3) A absorção relativa de fósforo total mostrou uma ordem de classificação dos métodos diferentemente da porcentagem de fósforo na matéria seca ou da produção relativa de matéria seca, as quais apresentaram concordância nos valores dos coeficientes de correlação.
- 4) No estudo de seleção de métodos, então, não se deve usar um só parâmetro. Dois no mínimo são necessários, com presença obrigatória da absorção relativa de fósforo total.
- 5) Como para se obter a absorção total do fósforo (ou de qualquer elemento), está-se na dependência de se conhecer a produção vegetal e a concentração de fósforo nela, melhor seria então utilizar os três parâmetros.

5.4.5.3. Seleção dos Métodos em Relação aos Três Parâmetros Vegetais

Com a finalidade de distinguir diferenças e agrupar os métodos com significâncias semelhantes, aplicou-se o teste t aos coeficientes de correlação obtidos em relação aos três parâmetros vegetais (produção, absorção e concentração), após a conversão dos coeficientes de correlação em valores $z(r)$, conforme tabela de Fisher (BRITTO, 1970).

Como se observa no capítulo anterior, a absorção de fósforo total mostrou uma classificação dos métodos em ordem diversa da produção vegetal ou concentração de P na matéria seca. A escolha de um parâmetro, então, viria favorecer este ou aquele método.

Desconhece-se um modelo de equação de regressão múltipla que contemple mais de uma variável em y . Para se levar em conta os efeitos conjuntamente de dois ou mais parâmetros, então, com os valores do r transformados em $z(r)$ obteve-se a média destes valores antes de aplicar o teste t .

Assim, através destes valores (SNEDECOR, 1957), pode-se testar as hipóteses de que:

- a) São semelhantes os parâmetros de avaliação, dentro de cada método de extração, pelo teste t a 10% de probabilidade.
- b) Não são semelhantes os métodos de extração química de fósforo no solo, dentro do conjunto de parâmetros. (No conjunto de parâmetros, depende da veracidade da primeira hipótese).

A primeira hipótese, se verdadeira, permite utilizar-se dois ou os três parâmetros de avaliação, em conjunto; se não é verdadeira, ter-se-á que justificar a escolha de um deles, ou separar antes o(s) método(s) com diferenças significativas, e comentá-los em separado.

Aplicando entre parâmetros, dentro de cada método, o teste t a 10% de probabilidade, verificou-se que a primeira hipótese é verdadeira, pois a maior diferença dentro de métodos, tendo a absorção relativa de fósforo total como referência, é de 0,48 para o método nº 10 (cujo valor máximo seria 0,62 - Apêndice 2), como é visto na tabela 24. Portanto, pode-se obter os conjuntos: $MS\% + Pt\%$, ou, $Pt\% + \%P$, ou pela junção destes dois: $MS\% + 2Pt\% + \%P$, pois os parâmetros dentro de

métodos não diferem entre si a 10% de probabilidade, podendo-se então estudar a veracidade da segunda hipótese.

Verificou-se também, na tabela 24, que a maior amplitude de diferenças dentro de métodos para as relações Pt%: %P, estão com os métodos nº 10, nº 2 e nº 13 apresentando respectivamente 0,48, 0,45 e 0,40 unidades entre os valores $z(r)$. Isto vem sugerir, quiçá, que o melhor conjunto seja MS% + Pt%.

Tabela 24. Diferenças observadas entre os valores dos coeficientes de correlação (r) transformados em $z(r)$ segundo a tabela de Fisher, tomando-se a absorção relativa de fósforo total como referência, dentro de cada método de análise química do fósforo no solo ^{a/}

| Métº Nº | 1/Métº x 1/MS% | | Dif. z(r) | 1/Métº x 1/Pt% | | Dif. z(r) | 1/Mét% x 1/%P | |
|------------|----------------|------|--------------|----------------|------|--------------|---------------|------|
| | r | z(r) | | r | z(r) | | r | z(r) |
| 1 | 0,9140*** | 1,55 | 0,08 | 0,9267*** | 1,63 | 0,04 | 0,9318*** | 1,67 |
| 2 | 0,9437*** | 1,77 | 0,25 | 0,9099*** | 1,52 | 0,45 | 0,9618*** | 1,97 |
| 3 | 0,9078*** | 1,52 | 0,01 | 0,9110*** | 1,53 | 0,19 | 0,9373*** | 1,72 |
| 4 | 0,8665*** | 1,32 | 0,16 | 0,9022*** | 1,48 | 0,09 | 0,8823*** | 1,39 |
| 5 | 0,9056*** | 1,50 | 0,13 | 0,9255*** | 1,63 | 0,08 | 0,9366*** | 1,71 |
| 6 | 0,8596*** | 1,29 | 0,30 | 0,9202*** | 1,59 | 0,11 | 0,9021*** | 1,48 |
| 7 | 0,8736*** | 1,35 | 0,09 | 0,8946*** | 1,44 | 0,16 | 0,9216*** | 1,60 |
| 8 | 0,8660*** | 1,32 | 0,25 | 0,9176*** | 1,57 | 0,10 | 0,8998*** | 1,47 |
| 9 | 0,8812*** | 1,38 | 0,25 | 0,9259*** | 1,63 | 0,11 | 0,9091*** | 1,52 |
| 10 | 0,6558*** | 0,79 | 0,21 | 0,5220* | 0,58 | 0,48 | 0,7854*** | 1,06 |
| 11 | 0,8164*** | 1,15 | 0,14 | 0,8595*** | 1,29 | 0,10 | 0,8294*** | 1,19 |
| 12 | 0,8210*** | 1,16 | 0,15 | 0,8632*** | 1,31 | 0,10 | 0,8359*** | 1,21 |
| 13 | 0,9282*** | 1,65 | 0,10 | 0,9142*** | 1,55 | 0,40 | 0,9604*** | 1,95 |

^{a/} $Dz(r) = 0,62$ (t:10%) - (n = 18 tratamentos)

Significância: * : 0,05 - ** : 0,01 - *** : 0,001 de probabilidade.

Passou-se então, ao estudo da segunda hipótese, utilizando as três formas de conjuntos possíveis. A tabela 25 apresenta as médias calculadas de cada método.

Tabela 25. Classificação dos métodos pelo teste t a 10% de probabilidade, aplicado aos valores médios $z(r)$, nos conjuntos $MS\% + Pt\% + \%P$, $MS\% + Pt\%$ e $Pt\% + \%P$ ^{a/}

| $\frac{MS\% + 2Pt\% + \%P}{4}$ | | $\frac{MS\% + Pt\%}{2}$ | | $\frac{Pt\% + \%P}{2}$ | |
|--------------------------------|------------|-------------------------|------------|------------------------|------------|
| Método | $z(r) - t$ | Método | $z(r) - t$ | Método | $z(r) - t$ |
| 2 | 1,695 * | 2 | 1,645 * | 13 | 1,750 * |
| 13 | 1,675 | 13 | 1,600 | 2 | 1,745 |
| 1 | 1,620 | 1 | 1,590 | 5 | 1,670 |
| 5 | 1,617 | 5 | 1,565 | 1 | 1,650 |
| 3 | 1,575 | 3 | 1,525 | 3 | 1,625 |
| 9 | 1,540 | 9 | 1,505 | 9 | 1,575 |
| 6 | 1,487 | 8 | 1,445 | 6 | 1,535 |
| 8 | 1,482 | 6 | 1,440 | 8 | 1,520 |
| 7 | 1,457 | 4 | 1,400 | 7 | 1,520 |
| 4 | 1,417 | 7 | 1,395 | 4 | 1,435 |
| 12 | 1,247 | 12 | 1,235 | 12 | 1,260 |
| 11 | 1,230 * | 11 | 1,220 * | 11 | 1,240 * |
| 10 | 0,752 * | 10 | 0,685 * | 10 | 0,820 * |

^{a/} $Dz(r) = 0,62$ ($n = 18$ tratamentos)

Aplicando o teste t a 10% de probabilidade, verifica-se que a segunda hipótese também é verdadeira, pois o método nº 10 diferiu em relação ao primeiro colocado.

Portanto, com excessão do método nº 10, os ou-

tros estatisticamente são semelhantes, embora uns diferindo mais e outros menos do primeiro colocado.

Dividindo-se o valor do teste t em três, pode-se, então, distinguir 3 classes de métodos: os que diferiram menos, média e mais, em relação ao primeiro colocado, como os traços, na tabela 25, assim os distingue. Efetua-se esta divisão para que no remanejamento da classificação final dos métodos, se o faça dentro dessas classes.

Nota-se, agora com esta classificação, que o conjunto com os três parâmetros (1a. coluna), é o intermediário dos outros dois, representa o termo médio. Observa-se na tabela 24 que dentro de métodos a percentagem de fósforo em relação à absorção apresentou as maiores diferenças entre os valores $z(r)$, e agora na tabela 25, é o conjunto MS% + Pt% que apresenta uma classificação menos achegada ao grupo dos três parâmetros.

Deduz-se então, que se deve levar em conta nas relações entre os métodos de análise de solo com quaisquer parâmetros, as peculiaridades de cada um, e portanto, o uso dos três parâmetros em conjunto seria o melhor caminho, pois as diferenças devidas a um parâmetro seriam diluídas.

Deste modo, analisando tão somente o conjunto com os três parâmetros (coluna primeira da tabela 25), e não diferindo com o primeiro colocado pelo teste t a 10% de probabilidade, os métodos são classificados em:

1º grupo: nível elevado: Métodos n.ºs 2, 13, 1, 5, 5 e 9.
 nível médio : Métodos n.ºs 6, 8, 7 e 4.
 nível baixo : Métodos n.ºs 12 e 11.

E diferindo do primeiro colocado:

2º grupo: nível baixo: Método n.º 10.

Observa-se, também, na classificação acima, uma preferência para as normalidades de 0,5 a 0,50N, pois abaixo e acima destes caíram ao nível médio, do 1º grupo.

Como resumo apresenta-se:

1º) Reformulando a assertiva 5) do capítulo anterior, tem-se:

"No estudo dos métodos de análise de solo, a melhor relação é quando se usa os três parâmetros: produção vegetal, absorção total e concentração do elemento no vegetal, conjunto este que dilue diferenças entre os métodos e suas correlações com os três parâmetros".

2º) Na relação entre os métodos e os três parâmetros tomados em conjunto, observou-se uma preferência para as normalidades compreendidas entre 0,05N e 0,50N.

5.4.5.4. Seleção dos Métodos em Relação às Parcelas Testemunhas

Deve-se procurar, no estudo de métodos de análise do solo, obter amostras de solos nativos ou adubados há longo tempo, e que apresentem, o melhor possível, uma amplitude de variação e distribuição dos dados o mais próximo do normal (COREY, 1965 e 1976).

Com os solos do Estado de Santa Catarina não é possível, pois a grande maioria principalmente os mais propícios à agricultura extensiva, possuem teores muito baixos de fósforo, resultando na concentração de valores numa faixa muito estreita. Pontos isolados além desta concentração levariam a uma melhor significância mas poderia haver distorções nas tendências, segundo COREY (1965).

Das 71 Unidades de Mapeamento de solos catarienses levantadas por LEMOS et alii (1973), que na época da coleta dos solos para este trabalho (1972), sã as do planalto já haviam sido estudadas, destacam-se 10 como as mais férteis em fósforo. Apresentam teores de fósforo "disponível" de médios a elevados, mas são solos cujo relevo é montanhoso, ou são planos sujeitos a inundações. As outras 61 Unidades mais propícias ao desenvolvimento de uma agricultura racional, apresentam níveis de fósforo de baixo a muito baixo.

Os próprios solos onde receberam correção do nível e adubação anuais de fósforo, seus níveis tendem a decrescer. Das primeiras 28 lavouras do "Programa de Recuperação de Solo em Santa Catarina", cuja correção efetuada em 1969 para alcançar um teor de fósforo alto (próximo aos 80% em relação à produção máxima) com adubações culturais para repor as diversas perdas (exportação pela cultura, erosão, "retenção" pelo solo, etc) após 5 anos de cultivo apresentaram um decréscimo do teor de fósforo, para o nível médio (PUNDEK, 1975), não se obtendo assim pontos em níveis elevados.

Das 14.969 amostras de solos determinados pelo Laboratório de Análises de Solos e Minerais, de Florianópolis, SC, 90% foram classificados como possuindo teores de baixo a muito baixo (ACARESC, 1972).

No Rio Grande do Sul, estado vizinho, o aspecto não é diferente. Porto (1970), citado por GOEPFERT (1974), analisando 27.814 amostras de solos de lavouras daquele estado, concluiu que o nível médio de fósforo disponível foi de 1,9ppm de P, através do extrator de Mehlich.

Frente a estes aspectos, os trabalhos de seleção e calibração para análise do fósforo dos solos foram adaptados às condições locais reinantes, como mais tarde apontou COREY (1976), com aproveitamento também das parcelas adubadas, dos solos em estudo.

Diversos trabalhos assim procederam tais como os de PUNDEK (1971), VIDOR e FREIRE (1971), GRIMM e FOLE (1972), GOEPFERT et alii (1974a e 1974b), MAGALHÃES e GALLEGO (1974), MAGALHÃES (1974) e TITERRINGTON e KAMINSKI (1976), testando de um a quatro métodos em um a cinco solos. ANGHINONI e BOHNEM (1974) compararam 4 métodos em 40 solos, correlacionando com os teores de fósforo s \bar{o} das testemunhas e ap \bar{o} s também incluindo as adubadas.

Na realidade, com o largo uso de fertilizantes, as amostras de solos que chegam atualmente aos laborat \bar{o} rios, na grande maioria prov \bar{e} m de \bar{a} reas que receberam corre \bar{c} o do n \bar{i} vel de fósforo.

Afora a corre \bar{c} o do n \bar{i} vel de fósforo a cada 4 - 5 anos, pr \bar{a} tica em uso na regi \bar{a} o Sul do Brasil, como s \bar{a} o efetuadas aduba \bar{c} oes de manuten \bar{c} o anualmente, estas amostras apresentam, ent \bar{a} o, formas de fósforo n \bar{a} o de todo em equil \bar{i} brio, pois muitos trabalhos comprovaram que s \bar{a} o necess \bar{a} rios anos para que haja estabiliza \bar{c} o, ap \bar{o} s a aduba \bar{c} o \bar{a} campo (ROBERTSON et alii, 1966), que segundo SHELTON e COLEMAN (1968) que citam Larsen (1964) e Larsen et alii (1965) sup \bar{o} em que v \bar{a} provavelmente t \bar{a} o longe como 50 a 60 anos.

Como se observou na revis \bar{a} o de literatura, a produ \bar{c} o e absor \bar{c} o de fósforo pelas plantas correlacionaram significativamente, em solos \bar{a} cidos, com as tr \bar{e} s formas ativas, mas no efeito residual da aduba \bar{c} o, mais com a P-A1. A adi \bar{c} o de fertilizante em solos \bar{a} cidos provoca altera \bar{c} o na participa \bar{c} o de fosfatos na solu \bar{c} o do solo, mudando assim a prefer \bar{e} ncia do vegetal.

Observa-se na tabela 1, e o pr \bar{o} prio fracionamento do fósforo do solo se baseia (JACKSON, 1970), h \bar{a} a tend \bar{e} ncia de um \bar{a} cido ou base, em deslocar mais determinada forma de fósforo. Aproveitando esta aptid \bar{a} o, distinguiu-se, ent \bar{a} o, os métodos que melhor relacionam o fósforo extra \bar{i} do das parcelas adubadas (formas de P em equil \bar{i} brio) com o das testemunhas (formas de P equilibradas).

PALMA e FASSBENDER (1970), para obter o valor do "Fósforo inicialmente disponível", também chamado de "cinético", o equipararam à ordenada de origem (\hat{y}_0), da relação entre sucessivas extrações em tempos n , sendo que idêntico procedimento empregou Aslyng (1954) citado por LARSEN (1967) ao extrapolar os resultados para a ordenada de origem (zero diluição solo: solução) no estudo do potencial do fósforo, mas que Larsen e Court (1960) apontaram que a zero diluição não obtiveram aproximação para um limite de valor.

Relacionando, também, tão somente os valores obtidos na ordenada de origem (\hat{y}_0), estes provindos da relação entre os teores de fósforo aplicado ao solo, incluindo o tratamento P-0, e os extraídos por cada método, com os valores obtidos nas parcelas testemunhas (y_0), isto é, na ausência de fósforo, tem-se mais um índice para avaliar diferenças entre métodos. A presença de 5 solos permite o estudo desta variabilidade.

Quanto melhor correlação e coeficiente de regressão se achegando-se à unidade, subentende-se que este extrator tenha uma melhor proporcionalidade entre as formas de fósforo do solo natural, "estáveis" e as provocadas pela adubação, tendentes a estabilização. Deste modo, separou-se, nesta classificação, os métodos cujo desvio do coeficiente de regressão em relação à unidade seja maior que 25%, pois segundo CATANI et alii (1954/55) variação em torno da média de 20% nos resultados analíticos de carbono, cálcio e potássio "trocáveis", são comuns nos resultados analíticos, não afetando as conclusões que possam ser tiradas e segundo BARRETO et alii (1974), variações maiores que 20% para fósforo foram observadas em um trabalho em Minas Gerais quando 1 amostra de solos/ha foi composta por 30 subamostras.

A tabela 26 apresenta os valores obtidos nesta relação ($\hat{y}_0 \times y_0$), com os coeficientes de correlação e regressão, sendo que este, então, separou o método 10, ficando o nº 13 próximo do limite.

Tabela 26. Coeficientes de regressão e de correlação obtidos entre a relação dos valores da ordenada de origem, esta provinda da relação entre os teores dos tratamentos de fósforo aplicado ao solo e os extraídos por cada método, com os valores da análise de fósforo no solo, obtidos nas parcelas testemunhas pós-colheita.

| Métodos | Coeficiente de regressão | Coeficiente de correlação ^{a/} |
|--------------|--------------------------|---|
| Método nº 1 | 0,970 | 0,9936 *** |
| Método nº 2 | 0,880 | 0,9871 ** |
| Método nº 3 | 0,975 | 0,9975 *** |
| Método nº 4 | 1,004 | 0,9421 * |
| Método nº 5 | 1,010 | 0,9985 *** |
| Método nº 6 | 0,980 | 0,9984 *** |
| Método nº 7 | 0,858 | 0,9894 ** |
| Método nº 8 | 0,964 | 0,9999 *** |
| Método nº 9 | 1,003 | 0,9975 *** |
| Método nº 10 | 1,491 | 0,9624 ** |
| Método nº 11 | 1,149 | 0,9854 ** |
| Método nº 12 | 0,972 | 0,9828 ** |
| Método nº 13 | 0,777 | 0,9947 *** |

^{a/} n = 5 solos - significância: * : 0,05 - ** : 0,01 - *** : 0,001.

Transformando os coeficientes de correlação em valor $z(r)$, segundo Fisher (SNEDECOR, 1957), pode-se aplicar o teste t a 10% de probabilidade, obtendo-se assim a tabela 27.

Não diferindo com o primeiro colocado, e classificando em três níveis, tem-se:

Tabela 27. Aplicação do teste t a 10% de probabilidade, nos coeficientes de correlação (r), transformados em valores z(r), segundo a tabela de Fisher ^{a/}

| Métodos | r | z(r) - t |
|--------------|-----------------------|----------|
| Método nº 8 | 0,9999 ^{***} | 4,90 * |
| Método nº 5 | 0,9985 ^{***} | 3,60 |
| Método nº 6 | 0,9984 ^{***} | 3,60 |
| Método nº 9 | 0,9975 ^{***} | 3,40 |
| Método nº 3 | 0,9975 ^{***} | 3,40 |
| Método nº 13 | 0,9947 ^{***} | 2,97 |
| Método nº 1 | 0,9936 ^{***} | 2,87 * |
| Método nº 7 | 0,9894 ^{**} | 2,62 * |
| Método nº 2 | 0,9871 ^{**} | 2,52 |
| Método nº 11 | 0,9854 ^{**} | 2,46 |
| Método nº 12 | 0,9828 ^{**} | 2,37 |
| Método nº 4 | 0,9421 [*] | 1,76 * |

^{a/} $Dz(r) = 2,13$ (n = 5 tratamentos).

Significância: * : 0,05 - ** : 0,01 -
*** : 0,001.

1º grupo: nível elevado: Método nº 8
nível médio : Métodos nºs 5 e 6
nível baixo : Métodos nºs 9, 3, 13 e 1

E diferindo do primeiro colocado, tem-se:

2º grupo: nível elevado: Métodos nºs 7, 2, 11 e 12
nível médio : Método nº 4

E em separado: Método nº (10).

Observa-se também por esta classificação, que as melhores correlações foram com os métodos cujo poder de recuperação do fósforo adicionado ao solo estiverem em torno de 48%, isto é, na ordem do 1º grupo: 44,6% - 48,1% - 57,7%, isto é, com presença do ácido sulfúrico e normalidade em torno de 0,50N.

Como resumo desta classificação pode-se dizer:

- 1) Na classificação dos métodos de análise do fósforo do solo em relação às formas de fosfatos "estáveis" das parcelas testemunhas observou-se uma melhor distinção para os extratores cujas normalidades estejam em torno de 0,5N.

5.4.5.5. Classificação Final e Comentários

Agrupando as duas classificações, como é exposta na tabela 28, pode-se agora ordenar os métodos segundo a classificação da primeira coluna, subdividindo pela posição na segunda coluna, isto é, classificando pela relação em função do conjunto formado pela produção de matéria seca, absorção total e concentração de P na matéria seca e subdividindo pela relação entre o fósforo estimado e o observado, nas parcelas testemunhas.

Baseado nestes critérios, a classificação final é:

- 1º lugar: Método nº 5
- 2º lugar: Métodos nºs 13 - 1 - 3 e 9
- 6º lugar: Método nº 2
- 7º lugar: Métodos nºs 8 e 6
- 9º lugar: Métodos nºs 7 e 4
- 11º lugar: Métodos nºs 12 e 11

Tabela 28: Classificação final dos métodos de análise de fósforo do solo segundo os dois critérios de separação, da relação vegetal com os tres parâmetros e o das formas estáveis de fosfatos no solo.

| Classificação pelo critério | | Classificação final |
|-----------------------------|-----------------|---------------------|
| Relação vegetal | Formas estáveis | |
| Método nº 2 | Método nº 8 | Método nº 5 |
| Método nº 13 | Método nº 5 | Método nº 13 |
| Método nº 1 | Método nº 6 | Método nº 1 |
| Método nº 5 | Método nº 9 | Método nº 3 |
| Método nº 3 | Método nº 3 | Método nº 9 |
| Método nº 9 | Método nº 13 | Método nº 2 |
| Método nº 6 | Método nº 1 | Método nº 8 |
| Método nº 8 | Método nº 7 | Método nº 6 |
| Método nº 7 | Método nº 2 | Método nº 7 |
| Método nº 4 | Método nº 11 | Método nº 4 |
| Método nº 12 | Método nº 12 | Método nº 12 |
| Método nº 11 | Método nº 4 | Método nº 11 |
| Método nº (10) | Método nº (10) | - |

Viu-se na tabela 25 que a classificação dos métodos em relação à produção vegetal, absorção total e concentração de P na matéria seca, em conjunto, contemplou preferentemente os extratores com presença de acidez entre 0,05 a 0,5N, e na tabela 27, pelo critério da relação com as formas de fosfatos "estáveis" das parcelas testemunhas, a preferência pela presença da acidez em torno de 0,5N. O resultado final, tabela 28, sendo a primeira classificação subdividida pela segunda, espelha uma preferência pela acidez entre 0,5 a 0,05N.

A primeira classificação, ligada aos três parâmetros, cujos três primeiros métodos classificados tiveram uma recuperação do fósforo adicionado em torno de 10%, vem indicar que extratores de fósforo mais fracamente "retido", isto é, mais prontamente "disponível", bem boa performance em relação aos parâmetros vegetais.

A segunda classificação, relacionada às formas de fosfatos nativos, e cujos três primeiros métodos tiveram uma recuperação em torno de 50%, vem indicar que o método para que equipare as formas ainda em equilíbrio das parcelas adubadas com as já equilibradas das parcelas testemunhas, extraia mais, extraia, além das formas mais fracamente "retidas", como acima já dito, outras mais fortemente "retidas".

Juntando agora as duas classificações, tem-se uma diferença de 40%, sugerindo que entre o poder de recuperação do fósforo adicionado ao solo de 10 a 50%, poderia haver um extrator intermediário que satisfizesse melhor as duas classificações, isto é, se relacionasse bem com os parâmetros vegetais e não levasse em conta tanto a influência da adição de fertilizantes.

Vejam-se então, as possibilidades de cada extrator.

O ácido sulfúrico não é um extrator específico às formas de fosfatos de cálcio, mas extrae também às ligadas aos sesquióxidos em solos ácidos (CHANG e JUO, 1963, SMITH,

1970 e BAHIA Fº e BRAGA, 1975b).

A presença do íon fluor favorece mais a extração das formas de fosfatos ligadas ao alumínio e ferro (BRAY e KURTZ, 1945, COREY, 1965, OLSEN e DEAN, 1965, FRIED e BROESHART, 1967, JACKSON, 1970 e CATANI e NAKAMURA, 1971), como a tabela 1 esclarece.

Ao comparar-se os métodos nº 5 com os nºs 8 e 9, idênticos com H_2SO_4 0,5N, sendo que estes dois últimos apresentam o ânion fluoreto, verifica-se que essa presença diminuiu a correlação com a produção vegetal mas foram semelhante ao método nº 5 em relação à absorção de fósforo total.

Resultado idêntico pode-se dizer com respeito aos métodos nº 11 e 12 (Bray P-1 e P-2) e o nº 1 (Mehlich). Naquelas, a presença do ânion fluoreto em HCl diminuiu a significância das correlações em referência ao nº 1 (Mehlich), e neste a presença do ácido sulfúrico em HCl (ou ausência de fluor) melhorou.

OLSEN e DEAN (1965) ressaltam que a junção dos dois ácidos do Mehlich melhora a extração em relação aos fosfatos de ferro.

Todavia, para estes três métodos, observa-se uma maior correlação com a absorção de fósforo total que com a produção vegetal, ainda que com menor diferença para o método nº 1. Aliás, ve-se na tabela 24, que as menores diferenças, em valores $z(r)$, entre os três parâmetros, as correlações mais semelhantes pertencem a este método (segue-lhe o nº 5).

Igualmente, a presença do HCl no Mehlich (H_2SO_4 0,025N + HCl 0,05N) melhorou a correlação, tanto em produção como absorção, e estreitou a diferença entre estes dois parâmetros, ao ser comparado ao nº 4 (H_2SO_4 0,025N).

Relembra-se também que os 4 métodos com presença do ânion fluoreto obtiveram maior coeficiente de correlação com a absorção de fósforo total que com a concentração de fósforo ou a produção vegetal. Estes dois últimos parâmetros

apresentam proporcionalidade entre seus coeficientes de correlação, já apontado anteriormente. Os maiores coeficientes obtidos em relação à concentração de fósforo são devidos à melhor linearidade de seus valores como aprecia-se na figura 2.

O método nº 10 foi o último colocado na primeira classificação (tabela 25). É um extrator de ácido fraco, extraíndo preferentemente as formas de fósforo ligadas a sistemas cálcicos e com pH elevado (6,5 ou mais), onde não predominam os sesquióxidos (CATANI e NAKAMURA, 1971). A baixa correlação apresentada vem indicar e comprovar que as plantas absorvem além do fósforo do sistema cálcico, o do sistema sesquióxidos também, como a tabela 2 já demonstrou.

O método nº 13 (NaHCO_3 0,5M - pH 8,5), indicado preferencialmente para solos neutros, alcalinos ou calcários, extrai principalmente a forma de fósforo do sistema cálcico. No entanto, é bom extrator também para solos ácidos (tabela 1), pois elevando o pH do solo na hora da extração solubiliza formas de fosfatos ligadas a sesquióxidos (OLSEN e DEAN, 1965 e JACKSON, 1970), tendo apresentado boas correlações com a produção ou absorção de fósforo pelo vegetal na maioria dos solos, como vê-se na tabela 3.

Tal como o ácido acético, é mais indicado para as formas de fósforo do sistema cálcico e relacionou-se mais com a produção vegetal que com a absorção de fósforo.

O extrator ácido acético não se distinguiu no critério de seleção em relação às parcelas testemunhas, apresentando desvios maiores que 25% no valor estimado para estas, comparado aos valores observados.

Para este método o teor do fósforo nativo foi maior em termos de percentagens em 49,1% que o estimado através das parcelas adubadas. Revendo a tabela 8A observa-se que pelo método nº 10, em todos os solos, a percentagem de recuperação é crescente, acompanhando o aumento da adição do fósforo, chegando mesmo a ter um aumento de até 500% em um solo, resul-

tando assim, em contrapartida, menores valores na ordenada de origem.

Para o método nº 13 (Olsen), o teor do fósforo nativo nas parcelas testemunhas foi menor em termos de porcentagens, em 22,3%, que o estimado, através das parcelas adubadas, um pouco abaixo do limite do critério estabelecido (25%). Observa-se na tabela 8A que nos solos com menores teores de fósforo nativo ocorreu também o mesmo fenômeno que no método nº 10, mas no solo Charrua, mais rico em fósforo nativo (em cálcio e magnésio também, pH mais elevado), a porcentagem de recuperação do fósforo adicionado interessantemente decresceu com a adição de maiores doses de fósforo o que provocou maiores valores na ordenada de origem neste solo.

Na correlação então, do fósforo estimada em todos os solos com o nativo (método Olsen), o maior valor estimado do solo Charrua (é o ponto de maior grandeza na correlação), provocou uma diminuição em termos de porcentagem do valor b da correlação, equivalente a 22,3% menor para os teores de fósforo nativo que aos estimados.

Para facilitar o entendimento dos métodos sô com ácido sulfúrico, fez-se um resumo das correlações em termos comparativos, exposto na tabela 29.

Tabela 29. Representação dos coeficientes de correlação obtidos entre os métodos com ácido sulfúrico e os três parâmetros vegetais.

| Parâm. | Métodos | | | | | | Tendên cia |
|------------------|---------|------|------|------|------|------|---------------|
| | Nº 4 | Nº 2 | Nº 3 | Nº 5 | Nº 6 | Nº 7 | |
| Produção vegetal | < | Md | < | < | < | < | < |
| Absorção P total | > | < | Md | Md | > | Md | Md |
| Concentração P | Md | > | > | > | Md | > | > |

Vê-se que a tendência é para haver maior correlação com a concentração de fósforo na matéria seca vindo após com a absorção de fósforo total e com menor coeficiente com a produção vegetal.

É o método nº 2 (H_2SO_4 0,05N - relação 1:10) com recuperação média do fósforo adicionado de 10,21% o que melhor correlação apresentou com os três parâmetros relacionados ao vegetal (tabela 28), para após decrescer bastante no critério relacionado às formas de fósforo "estáveis" das parcelas testemunhas; o método nº 5 (H_2SO_4 0,5N), com recuperação média do fósforo adicionado de 48,12%; não diferiu do método nº 2, estando no terço superior (4º colocado), próximo ao primeiro, nos critérios relacionados com o vegetal, e praticamente semelhante ao primeiro colocado no critério das formas de fósforo estáveis (2º colocado).

Aumentando o poder de extração do nº 2, pela mais larga relação solo:solução, como é o caso do método nº 3 (H_2SO_4 0,05N - relação 1:20), com recuperação média do fósforo adicionado de 19,47%, colocou-se abaixo do nº 2 (relação 1:10), isto é, logo abaixo do nº 5 na relação com os três parâmetros do vegetal.

Relacionando o nº 3 com as formas de fósforo "estáveis" das parcelas testemunhas, apresentou-se entre o nº 5 e nº 2, melhorando em relação a este, mas também não satisfazendo, isto é, não superou o nº 5 (mais concentrado) em ambos os critérios seletivos.

Se em vez de sô ácido sulfúrico, se usasse uma mistura de ácido sulfúrico (0,025N) com ácido clorídrico (0,05N), que é o método nº 1, apresentando uma recuperação do fósforo adicionado de 11,17%, resultou que ficou entre os métodos nº 2 e 5 (1º e 4º colocados), na relação aos 3 parâmetros do vegetal, mas decresceu no critério das formas "estáveis" de fósforo no solo, ficando perto do método nº 2 (tabela 28), também apresentando senões em relação ao nº 5.

E o ácido sulfúrico (0,5N) com fluoreto de amônio (0,03N), método nº 8, com recuperação do fósforo adicionado de 44,56%, classificou-se abaixo do nº 5, na relação aos três parâmetros ao vegetal, isto é, no nível médio do 1º grupo, mas foi o primeiro colocado na relação às formas "estáveis" de fósforo no solo, indicando a boa performance da presença do ânion fluoreto em ácido forte mais concentrado, em solos adubados.

Deduz-se, então, que entre o método nº 2 e nº 5 (ácido sulfúrico 0,05N e 0,5N) é possível que haja um meio termo, só com ácido sulfúrico ou junto com ácido clorídrico que fica como sugestão para outras pesquisas, com a advertência que com o aumento da normalidade do extrator há aumento também dos custos da análise.

Relembrando, para que a técnica de um método seja aceitável, deve ser de fácil uso em trabalhos de rotina. O método nº 13 (Olsen) seria de difícil manuseio em sistema de bateria na análise de rotina, comparado com outros métodos, pois para clarificar um frasco entre 10 ou 11, ter-se-ia que manusear todos; além do tempo e incômodos que acarreta, haveria também a possibilidade de variação no teor final do fósforo analisado devido à temperatura (OLSEN e DEAN, 1965). Os solos de Santa Catarina apresentam um bom teor de matéria orgânica, motivo sobejo para as dificuldades de clarificação dos extratos de solos com este extrator (COREY, 1965). Em vantagem trazem FEITOSA e VAN RAIJ (1976), onde este método melhor diferenciou, contra outros 2, o fósforo "disponível" em solos fertilizados com 6 diferentes fontes de P.

Quanto aos extratores com presença do ânion fluoreto, devem ser filtrados, como recomenda BRAY e KURTZ (1945) e não decantados, pois nos solos corrigidos com calcário não houve problemas, mas em solos não corrigidos, em alguns, após passado a noite para decantação, ainda assim apresentaram até a meia altura do extrato certa suspensão (dispersão), parecendo à formações levemente gelatinosas (métodos nº 8 e 9, solos

sem calcário, que sofreram repouso até o dia seguinte, para haver decantação). A filtração pode ser efetuada logo após a agitação, ou melhor ainda, após a decantação, se esta oferecer melhor correlação, sendo mais um ônus no processo de rotina para este extrator.

Resumindo o comentário da classificação final, observa-se que:

1º) Há preferência para haver melhor correlação com os 3 parâmetros relacionados ao vegetal e com as formas de fosfatos "estáveis" do solo nativo aos métodos cujas normalidades estejam entre 0,5 e 0,05N.

2º) Destacam-se os seguintes métodos, na ordem:

em primeiro lugar: nº 5 (H_2SO_4 0,5N)

em segundo lugar : nº 13 (Olsen)

nº 1 (Mehlich)

nº 3 (Catani 1:20)

nº 9 (H_2SO_4 0,5N + NH_4F 0,1N)

em terceiro lugar: nº 2 (1:10).

Com ressalvas ao método nº 13 que apresentou baixa percentagem de relação entre o fósforo na ordenada de origem estimado através das parcelas adubadas com o observado nas parcelas testemunhas (com diferença de 22,3%).

3º) O ácido sulfúrico, só ou com ácido clorídrico, apresentam-se como merecedores de novos estudos para os solos de Santa Catarina, na faixa entre 0,05 a 0,5N, sem desmerecer a presença do ânion fluoreto e do Olsen, principalmente em solos adubados com fosfatos naturais ou planossolos.

5.5. Um Novo Conceito de Extração - Tentativa de um Novo Método

Observou-se na tabela 2 que diversos autores comprovaram que as plantas tem relações não sô com as formas mais solúveis como também participam da nutrição as menos solúveis, principalmente em solos mais pobres em fósforo. Comprovou-se também, na revisão de literatura, a importância da forma P-Fe principalmente nos solos ácidos brasileiros e da forma P-Al, especialmente nos adubados. Num apanhado sobre o assunto, SMITH (1970) também confirma.

Parece então que extratores ácidos ou sais de baixa concentração não extraem do solo o fosfato de todas as fontes que participam da nutrição vegetal (IVANOV, 1964). Uma extração mais enérgica traria uma idéia mais correta da participação de todas estas fontes, além de elevar a amplitude e o número de classes dos níveis de fertilidade.

Uma solução extratora possui a capacidade de remover quantidades de fósforo do solo, não distinguindo sempre as mesmas fontes supridoras, já que cada vez extrae uma parte diferente e não determinada dos fosfatos do solo (FASSBENDER, 1966) pois não há o método perfeito (BOYNTON e OBERLY, 1966, citando também Peech, 1948).

Devido a diversidade de cátions presentes no solo, no qual o conjunto de formas de fosfatos fornecedores do P "disponível" é variável de solo para solo, de clima para clima, de cultura para cultura, nem sempre um método obtém significância na relação com o vegetal.

BALDOVINOS e THOMAS (1967) então, sugerem a possibilidade de que soluções de ácidos diluídas, como a de Mehlich, são consumidas pelas cargas positivas dos hidróxidos de ferro da argila, permanecendo assim pouco ácido para a extração do fósforo.

Viu-se nos resultados deste trabalho que extra-

tores mais enérgicos que os usados atualmente, até 10 vezes mais concentrados, teriam semelhantes coeficientes de correlação em relação aos parâmetros vegetais mas melhores em relação às formas "estáveis" de P, isto é, as em aparente equilíbrio.

Dois caminhos se apresentam para aumentar o teor de fósforo extraído: aumentando a relação solo: solução extratora ou aumentando sua concentração. Ambos fornecem maior teor de agente extrator por unidade de solo.

O aumento da relação solo: solução extratora traz a vantagem de não alterar a concentração da solução, obtendo o fósforo de fontes mais solúveis, e evitando a refixação devido a redução da possibilidade de encontro dos fosfatos com os pontos de "retenção". Diversos trabalhos trazem bons resultados deste expediente e o método de TRUOG (1930) se baseia neste princípio.

Ao contrário, se fosse aumentada a concentração, ter-se-ia na ação mais enérgica a extração de fontes de fósforo menos solúveis.

AL-ABBAS e BARBER (1964b) observaram que em ambos os casos, com o extrator NaOH, após aumentos iniciais nos teores extraídos, alcançaram um aparente patamar.

Com o ácido sulfúrico, neste trabalho observa-se que houve aumentos nos valores extraídos devido à maior concentração, mas em proporções decrescentes. O mesmo resultado obtiveram CATANI e NAKAMURA (1971) com respeito a relação solo: solução extratora.

O tempo de agitação pouco influenciou nos resultados (BRELAND e SIERRA, 1962 e AL-ABBAS e BARBER, 1964b). Seguindo as indicações de BRAY e KURTZ (1945) para seus métodos com a presença de fluor, nos métodos de ácido sulfúrico com fluoreto de amônio fez-se a extração no tempo de 1 minuto também.

Os resultados deste trabalho mostraram que o extrator ácido sulfúrico 0,50N apresentou ótima correlação com

os parâmetros vegetais bem como com as formas de fosfatos tidas como "estáveis", das parcelas testemunhas. Já a presença de fluoreto de amônio junto com este ácido fez reduzir o coeficiente de correlação com os parâmetros vegetais mas apresentou ainda ótima correlação com as formas "estáveis" de fosfatos. Houve a recomendação de novos estudos dentro das normalidades de 0,50 a 0,05N.

A utilização de maior concentração traria aumentos nos custos da análise.

Propõe-se então um novo roteiro na extração do fósforo que aproveitaria os dois princípios: - obter maiores teores de fósforo mas com mesmos custos de reagentes químicos que tem-se na relação 10: 100 com H_2SO_4 0,05N, em uso em muitos laboratórios.

E para minimizar a readsorção do fósforo extraído, testou-se a adição do fluoreto de amônio, em duas concentrações. Apresentando efeito complexante dos íons responsáveis pela readsorção (AL-ABBAS e BARBER, 1964b), libera o fósforo.

Assim, os métodos nºs 5, 8 e 9 serão na nova marcha analítica testados.

Princípio básico: Efetuar um ataque da amostra de solo com uma solução mais concentrada e após efetuar a diluição com água, evitando-se a necessidade de posterior diluição da alíquota na marcha da determinação do fósforo.

Tem-se assim a ação de uma extração enérgica (maior concentração de agente extrator) obtendo fósforo de forma menos solúveis e uma maior relação solo: solução extratora.

Diversas combinações são possíveis de se obter entre as normalidades de 0,05N e 0,50N. A do presente trabalho foi de 1:10 + 90, isto é, extração com ácido sulfúrico a 0,50N a 1:10, com posterior diluição com 90ml de água, ficando então a concentração do ácido sulfúrico em 0,05N a 1:100.

Dentre outras combinações possíveis entre as normalidades de 0,05 a 0,50N tem-se: com aumento de 100% de concentração 0,05N, a relação seria: 1:10 + 10, isto é, uma parte de solo, 10ml solução extratora a 0,10N, efetuar a extração, diluir com 10 partes de água destilada, homogeneizar, e prosseguir normalmente com a marcha do método, obtendo então no final, uma relação 1:20. Outras combinações poderiam ser: 1:5 + 10 (resultando 1:15), 1:5 + 25 ou 1:10 + 20 (resultando 1:30), 1:10 + 25 (resultando 1:35), 2,5:25 + 75 (resultando 1:40), 2:10 + 100 (resultando 1:55), 1:10 + 50 (resultando 1:60), todas com existência de vidraria graduada, no comércio.

Métodos: Na relação: 1:10 + 90

Nº 15: H_2SO_4 0,50N - 14min + 1min - Decantação

Nº 16: H_2SO_4 0,50N + NH_4F 0,03N - 50seg + 10seg-Decantação

Nº 16f: H_2SO_4 0,50N + NH_4F 0,03N - 50seg + 10seg-Filtração

Nº 17: H_2SO_4 0,50N + NH_4F 0,10N - 50seg + 10seg - Decantação

Nota: O número 16 será testado com filtração e decantação, pois os Bray são filtrados e no Sul do Brasil é rotina a decantação.

Marcha: Método nº 15: Em uma grama de solo agitar 10ml de solução extratora (EM de 125ml) por 14 minutos; adicionar em seguida 90ml de água destilada, agitar novamente por 1 minuto; deixar em repouso para o dia seguinte (16 - 18h). A determinação do fósforo em solução segue conforme VETTORI (1969), do método nº 2.

Método nº 16 e 16f:

Idem ao nº 15, só com o tempo de agitação de 50 segundos e após 10 segundos. A marcha da determinação do fósforo em solução segue como no método nº 8, sendo que para o mē

todo 16 será efetuado o repouso de 16 - 18h e para o 16f a filtração logo após a extração.

Método nº 17:

Idem ao nº 15, sô com o tempo de agitação de 50 segundos e após 10 segundos. A marcha da determinação do fôsforo em solução segue como no método nº 9.

Resultados

Nas tabelas 30 e 31 estão os coeficientes de correlação dos 3 métodos de extração do fôsforo do solo em relação aos parâmetros do vegetal e das formas "estáveis" dos fôsfatos do solo.

Seguindo o critério de eliminar o método com desvios de mais de 25% na relação entre os teores de fôsforo estimados e os observados no tratamento testemunha, todos satisfizeram muito bem o requisito (coeficiente de regressão da tabela 31 convertido em percentagem).

Comparando os coeficientes de correlação na relação entre os métodos e os parâmetros do vegetal (tabelas 22 e 30) observa-se que o método nº 15 apresentou maior relação com a absorção relativa e ao contrário, o nº 5 com a concentração de fôsforo no vegetal. Os números 16 e 17 apresentaram mesma tendência dos números 8 e 9.

Analisando sô o método 16, a filtração logo após a extração apresentou menores coeficientes de correlação com os parâmetros do vegetal que a decantação, com semelhantes resultados aos obtidos por MAGALHÃES e RIZZON (1973), indicando que com esta há melhores resultados, apesar que com a decantação há menor percentagem (b%) de recuperação do fôsforo adicionado (tabela 33).

Na classificação final (tabela 32), cujo arranjo provém da tabela 31 nas tabelas 25 e 27), indica que o método

Tabela 30: Coeficientes de correlação transformados em valores $z(r)$ segundo a tabela de Fisher, em relação aos 3 parâmetros do vegetal. a/

| Parâmetros | 1/MS % | | 1/Pt % | | 1/% P | |
|------------------|--------|------|--------|------|--------|------|
| | r | z(r) | r | z(r) | r | z(r) |
| 1/ Método nº 15 | 0,8646 | 1,31 | 0,9250 | 1,62 | 0,8966 | 1,45 |
| 1/ Método nº 16 | 0,8766 | 1,36 | 0,9160 | 1,56 | 0,9043 | 1,50 |
| 1/ Método nº 16f | 0,8603 | 1,29 | 0,8989 | 1,47 | 0,8971 | 1,46 |
| 1/ Método nº 17 | 0,8835 | 1,39 | 0,9137 | 1,55 | 0,9147 | 1,56 |

a/: Todos são significativos a 0,001 - (n=18 tratamentos).

Tabela 31: Métodos de análise do fósforo do solo em relação aos parâmetros do vegetal e às formas de fosfatos estáveis.

| Parâmetros | Métodos | Nº 15 | Nº 16 | Nº16f | Nº 17 |
|----------------------------|---|--------|--------|--------|--------|
| a) <u>Vegetais:</u> | | | | | |
| | $\frac{MS\% + 2Pt\% + \%P}{4} \cdot z(r)$ | 1,500 | 1,495 | 1,423 | 1,513 |
| b) <u>Formas estáveis:</u> | | | | | |
| | Coeficiente regressão | 0,9144 | 0,9614 | 0,9517 | 0,9868 |
| | Coeficiente correlação <u>a/</u> | 0,9972 | 0,9995 | 0,9948 | 0,9984 |
| | Idem em z (r) | 3,30 | 4,20 | 2,98 | 3,60 |

a/: Todos são significativos a 0,001 - (n= 5 solos).

Tabela 32: Classificação final com a inclusão dos tres métodos em estudo (Nºs 15, 16, 16f e 17).

| Classificação pelo critério | | Classificação final |
|-----------------------------|-----------------|---------------------|
| Relação vegetal | Formas estáveis | |
| Método nº 2 | Método nº 8 | Método nº 16 |
| Método nº 13 | Método nº 16 | Método nº 5 |
| Método nº 1 | Método nº 5 | Método nº 17 |
| Método nº 5 | Método nº 6 | Método nº 13 |
| Método nº 3 | Método nº 17 | Método nº 1 |
| Método nº 9 | Método nº 9 | Método nº 3 |
| Método nº 17 | Método nº 3 | Método nº 9 |
| Método nº 15 | Método nº 15 | Método nº 15 |
| Método nº 16 | Método nº 16f | Método nº 2 |
| Método nº 6 | Método nº 13 | Método nº 8 |
| Método nº 8 | Método nº 1 | Método nº 6 |
| Método nº 7 | Método nº 7 | Método nº 7 |
| Método nº 16f | Método nº 2 | Método nº 16f |
| Método nº 4 | Método nº 11 | Método nº 4 |
| Método nº 12 | Método nº 12 | Método nº 12 |
| Método nº 11 | Método nº 4 | Método nº 11 |
| Método nº (10) | Método nº (10) | - |

do 15 apresentou melhor relação com os parâmetros vegetais e com as formas de P "estáveis" que o nº 5; o nº 6 quase não diferiu e o 16f piorou bastante em relação aos parâmetros vegetais e formas "estáveis" de fósforo no solo, ao serem relacionados com o nº 8; e o nº 17 se igualou ao nº 9 em ambos os critérios.

Tabela 33. Percentagem de recuperação do fósforo adicionado segundo o método referência, obtida através da equação de regressão (b%).

| Relação | Métodos | Nº 2 | Nº 5 | Nº 8 | Nº 9 |
|-----------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| | | - | Nº 15 | Nº 16 | Nº 17 |
| 1:10 | (decant.) | 10,21 | 48,12 | 44,56 | 43,61 |
| 1:10 + 90 | (decant.) | - | 38,27 | 37,75 | 47,01 |
| 1:10 + 90 | (filtr.) | - | - | 38,14 | - |

Em primeiro lugar, então, na classificação final estaria o método nº 16 e após os números 5 e 17. Na realidade, não altera as conclusões já enunciadas no capítulo 4.5.5.5. Classificação Final e Comentários, vindo a confirmá-las, pois os resultados em relação aos parâmetros vegetais quase nada melhorou, podendo-se obter ainda melhores resultados.

Na realidade, não olhando para a classificação teórica final da tabela 32 mas expeditamente comparando as colocações de cada método dentro dos dois critérios (coluna da relação vegetal e das formas "estáveis" de P), observa-se a ótima performance do método nº 5, estando em colocações elevadas, em equilíbrio nas duas colunas. Após seguem os números 9 e 17, de mesmo extrator; e o nº 3, confirmando a assertiva da necessidade de estudos entre 0,50 a 0,05N, isto é, na recuperação do fósforo adicionado entre 50 a 10%.

Possivelmente em solos virgens ou com maior tempo de incubação os métodos nºs 5 - 8 e 9 ou 15 - 16 ou 17 poderiam apresentar melhoras nas relações com os parâmetros do vegetal.

Na correlação entre os métodos em si, todos apresentaram coeficientes significativos e elevados (tabela 34).

Tabela 34. Coeficientes de correlação observados na relação entre os métodos de análise do fósforo nos 5 solos em estudo ^{a/}

| Métodos | Nº 5 | Nº 8 | Nº 9 | Nº 15 | Nº 16 | Nº16f | Nº 17 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Nº 5 | | 0,986 | 0,970 | 0,989 | 0,972 | 0,981 | 0,958 |
| Nº 8 | 0,986 | | 0,982 | 0,983 | 0,978 | 0,979 | 0,959 |
| Nº 9 | 0,970 | 0,982 | | 0,961 | 0,986 | 0,977 | 0,986 |
| Nº 15 | 0,989 | 0,983 | 0,961 | | 0,961 | 0,964 | 0,935 |
| Nº 16 | 0,972 | 0,978 | 0,986 | 0,961 | | 0,991 | 0,981 |
| Nº 16f | 0,981 | 0,979 | 0,977 | 0,964 | 0,991 | | 0,976 |
| Nº 17 | 0,958 | 0,959 | 0,986 | 0,935 | 0,981 | 0,976 | |

^{a/} Todos são significativos a 0,001 - (n = 18 tratamentos)

Com a obtenção de semelhantes resultados nos métodos pares (5 e 15, 8 e 16, 9 e 17) as modificações aqui apresentadas alcançaram seus objetivos, isto é, a extração de maiores teores de fósforo com soluções concentradas mas com os mesmos custos de reagentes de soluções diluídas, metodologia que não encontra similar na literatura, sendo mais uma opção de trabalho na química do solo.

Analisando agora a percentagem de recuperação do fósforo adicionado (tabela 33), observa-se que conforme são os agentes extratores, há diferentes respostas em soluções di-

luídas das concentradas. São com ácido sulfúrico, a diluição decresceu a recuperação, e junto ácido sulfúrico com fluoreto de amônio houve aumento, quando soluções concentradas foram diluídas.

Num resumo dos princípios de extração, explicando o fenômeno, tem-se:

Em mesma relação agente extrator por g solo:

a) Com ácido sulfúrico 0,50N:

a.1) Solução concentrada (1:10): Há maior extração (ácida e troca) devido ao menor potencial ácido e maior chance de encontro com os pontos de troca (pH desta solução 0,50N = 0,67).

a.2) Solução diluída (1:100): É o inverso. (pH desta solução 0,05N = 1,50, baseado por estimativa na tabela 13).

b) Com ácido sulfúrico 0,50N + NH₄F:

b.1) Solução concentrada (1:10): Há menor extração devido a:

b.1.1) Repressão ação ácida devido à elevação do pH da solução extratora a:

I: +NH₄F 0,03N: pH=0,80 (semelhante a H₂SO₄ 0,31N)

II: +NH₄F 0,10N: pH=1,00 (semelhante a H₂SO₄ 0,17N), e reduzindo também a ação de troca do ânion sulfato devido a alteração do radical catiônico.

b.1.2) Menor ação do complexante pois há maior chance do fosfato em solução de "refixar-se", devido ao seu menor valor potencial ácido ($\text{pH} + \text{pH}_2\text{PO}_4$).

b.2) Solução diluída (1:100): Há maior extração devido a:

b.2.1) A ação ácida é reduzida mais ainda como também a ação de troca devido a elevação do pH e a menor chance de encontro com os pontos de troca.

b.2.2) Mas a ação complexante é aumentada, diretamente com o aumento da concentração do agente complexante, devido à menor chance do fosfato em "refixar-se".

Assim que entre os métodos nº 5 e 15 (são ácido sulfúrico) há uma diferença de $48 - 38 = 10\%$, negativa à diluição ácida, mas que entre os nºs 8 e 16 (ácido sulfúrico + NH_4F 0,03N), houve diminuição da diferença de $44 - 37 = 7\%$, e já nos nºs 9 e 17 (ácido sulfúrico + NH_4F 0,10N) houve aumento na recuperação do fósforo adicionado devida à diluição, de $43 - 47 = -4\%$, positivamente à diluição do complexante.

Um outro caminho, já abordado, seria o de testar a extração de maiores teores de fósforo mas com soluções diluídas em maiores relações solo: solução extratora diretamente, como a 1:100, a que no final obtém neste trabalho, apresentando também os mesmos custos de reagentes, ficando esta comparação para um outro trabalho.

O que chamou a atenção ao ser efetuado esta pesquisa foi o rápido decréscimo do estoque da amostra de solo.

Na realidade, este foi o ponto de partida para esta modificação apresentada. Ao serem guardadas amostras de solo de trabalhos, o volume em arquivo torna quase impossível sua armazenagem. Um método padrão, eficaz, barato, que utiliza pouca amostra de solo, traria enorme contribuição para reduzir o estoque e permitir mesmo que maior número de ensaios pudessem suas amostras serem estocadas, permitindo que no futuro novas idéias, novos métodos, novos elementos, novo ângulo de encarar o problema pudessem ter respostas sem a necessidade de esperar anos dos ensaios à campo, já orientando para os tratamentos a serem escolhidos nos ensaios a serem delineados. Em vez das 250 gramas, 50g seriam suficientes para 50 análises.

Assim, como resumo apresenta-se:

- 1º) As modificações introduzidas na metodologia de rotina na extração do fósforo com extratores concentrados, visando baratear os custos dos reagentes, apresentaram resultados similares, à soluções concentradas e custos das diluídas; é mais um possível caminho a ser adotado em trabalhos de pesquisa.
- 2º) Na nova metodologia proposta de diluir o sistema solo/solução após a extração com uma solução concentrada (H_2SO_4 0,5N + NH_4F 0,03N) houve diferença nos resultados ao serem comparados a filtração logo após a extração/diluição ou o repouso por 16 - 18h, com nítidas vantagens nas relações com os parâmetros vegetais e formas "estáveis" para este modo.
- 3º) Numa mesma relação agente extrator por unidade de solo, a diluição de um ácido traz a redução da ação extratora do mesmo (elevação do pH), e de um agente complexante em solução ácida aumento (elevação do pH + pH_2PO_4 , isto é, a redução da atividade do íon fosfato favorece a ação do complexante), em relação à recuperação do fósforo adicionado.

6. CONCLUSÕES

Resumindo as conclusões observadas e destacando se tão somente as relacionadas com os objetivos desta pesquisa, conclue-se que:

- 1) Em solos incubados a calagem aumentou o teor de fósforo nativo, com excessão de um solo (Rio das Antas).
- 2) A presença do ânion fluoreto em solução de ácido sulfúrico provocou a diminuição da percentagem de recuperação do fósforo adicionado em 4 dos solos e aumento em outro.
- 3) Numa mesma relação agente extrator por unidade de solo, a diluição de um ácido traz a redução da ação extratora do mesmo e de um agente complexante em solução ácida aumento da recuperação do fósforo adicionado.
- 4) Houve variação na grandeza da percentagem de recuperação entre os solos conforme o método de extração usado.
- 5) Baseado no extrator de Mehlich, a transformação de dados dos valores de X melhora a significância da correlação linear, para quaisquer que sejam os valores de

Y; o inverso não é verdadeiro, havendo transformações de dados que melhoram ou pioram as correlações.

- 6) Para os valores transformados de \underline{X} , há preferência para os seus inversos para a produção relativa vegetal, em seus logarítmos para a absorção relativa ou concentração de fósforo no vegetal, havendo uma combinação que se mostrou como a de maior correlação nos três parâmetros que é quando os valores de \underline{X} e \underline{Y} foram transformados em seus inversos.
- 7) A absorção relativa de fósforo mostrou uma ordem de classificação dos métodos diferentemente da concentração de fósforo ou da produção relativa vegetal, as quais apresentaram concordância entre si.
- 8) Em relação ao vegetal, dois parâmetros, no mínimo, são necessários para o estudo de seleção de métodos, com presença obrigatória da absorção de fósforo. A melhor relação se obtém com o uso dos três parâmetros (produção vegetal, absorção total e concentração de P).
- 9) Apresentaram-se como melhores extratores os de normalidades compreendidas entre 0,50 e 0,05N, isto é, H_2SO_4 0,50N e após Olsen, Mehlich, Catani, H_2SO_4 0,50N + NH_4F 0,1N e IAC.
- 10) As modificações introduzidas na metodologia de rotina de extração do fósforo com extratores concentrados, apresentaram resultados similares às soluções concentradas e custos das diluídas.

7. SUMMARY

A greenhouse study was conducted on 5 virgin soils typical of Santa Catarina uplands, using Italian millet (Setaria italica, Beauv), as the test plant. Soil samples were taken from all treatments after harvest in order to study the performance of 13 available phosphorus chemical extractors. The conclusions drawn were the following:

- 1) Incubated soils showed an increase in native phosphorus as result of liming with the exception of one soil (Rio das Antas).
- 2) The presence of fluoride anion in the sulfuric acid solution caused a decrease in the percent of recovery of added phosphorus in 4 of the soils and in increase in another.
- 3) For the same ratio of extractant per unit of soil the dilution of an acid caused a decrease in its effectiveness as an extractant, whereas the dilution of a complexing agent in acid solution resulted in an increased recovery of added phosphorus.
- 4) The magnitude of percent recovered varied among soils according to the extracting method used.

- 5) Transformation of X values, based on Mehlich extractor, improved linear correlation significance for any Y value tested; the opposite is not true, because there are transformations that improve or worsen the correlation.
- 6) For the transformed values of X the inverses are preferred for the relative vegetative production, in its logarithms for the relative absorption or phosphorus concentration in the plant. One particular combination was found to have a higher relationship for the three parameters and that is when the X and Y values were transformed to their respective inverses.
- 7) The classification of methods according to the relative phosphorus absorption differed from another in which the criteria was either phosphorus concentration or relative vegetative production; these were however in agreement.
- 8) Regarding the plant, at least two parameters are needed for a study aiming at the selection of methods; phosphorus absorption must take place. The best relationship is obtained with the use of three parameters (yield, absorption and P concentration).
- 9) The best extractors were those with normalities between 0.50 and 0.05N, i.e., H_2SO_4 0.50N followed by Olsen, Mehlich, Catani, H_2SO_4 0.50N + NH_4F 0.10N and IAC.
- 10) The modifications in routine methodology for the extraction of phosphorus with concentrated extractants gave results similar to the concentrated solutions and cost of the diluted ones.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, J.J.R. e S.S. GRIMM, 1975. Avaliação do efeito residual da calagem e da adubação fosfatada num oxisol, durante três anos de cultivo. Agron. Sulriogr., Porto Alegre, 11(1):105-127.
- ACARESC, 1972. Plano Diretor 1972. Extensão Rural. Florianópolis, Ass.ão Credç Assist. Rural S.C., 177 pp.
- AL-ABBAS, A.H. e S.A. BARBER, 1964a. A soil test for phosphorus based upon fractionation of soil phosphorus: I. Correlation of soil phosphorus fractions with plant-available phosphorus. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 28:218-221.
- AL-ABBAS, A.H. e S.A. BARBER, 1964b. A soil test for phosphorus based upon fractionation of soil phosphorus: II. Development of the soil test. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 28:221-224.
- ALBAN, D.H., 1972. The relation of Red Pine Site index to soil phosphorus extracted by several methods. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 36:664-666.
- ALEXANDER, T.G. e J.A. ROBERTSON, 1972. EDTA extractable phosphorus in relation to available and inorganic phosphorus

forms in soils. Soil Sci., Baltimore, 114:69-72.

- ALVAREZ V., V.H., M.B. ESTEVÃO, J.M. BRAGA e O.C.B. PINTO, 1976. Equilíbrio de formas disponíveis de fósforo e enxofre em dois latossolos de Minas Gerais: II. Formas isotopicamente trocáveis de fósforo e enxofre. Experientiae, Viçosa, 22(12):293-328.
- AMER, F., D.R. BOULDIN, C.A. BLACK e F.R. DUKE, 1955. Characterization of soil phosphorus by anion-exchange resin adsorption and ^{32}P equilibration. Pl. Soil, The Hague, 6: 391-408.
- ANGHINONI, I. e H. BOHNEM, 1974. Avaliação da disponibilidade do fósforo para os solos do Rio Grande do Sul. Agron. Sulriogr., Porto Alegre, X(1):127-136.
- BACHE, B.W. e N.E. ROGERS, 1970. Soil phosphate values in relation to phosphate supply to plants from some Nigerian soils. J. Agric. Sci., Cambridge, 74:383-390.
- BAHIA FQ, A.F.C. e J.M. BRAGA, 1975a. Fósforo em latossolos do Estado de Minas Gerais: I. Intensidade e capacidade tampão de fósforo. Experientiae, Viçosa, 19(2):17-32.
- BAHIA FQ, A.F.C. e J.M. BRAGA, 1975b. Fósforo em latossolos do Estado de Minas Gerais: II. Quantidade de fósforo e fósforo "disponível". Revta. Ceres, Viçosa, 22(119):50-61.
- BAHIA FQ, A.F.C. e J.M. BRAGA, 1975c. Fósforo em latossolos do Estado de Minas Gerais: III. Índices de disponibilidade de fósforo e crescimento vegetal. Experientiae, Viçosa, 20(8):217-234.
- BALDOVINOS, F. e G.W. THOMAS, 1967. The effect of soil clay content on phosphorus uptake. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 31:680-682.

- BALERDI, F., L. MULLER e H.W. FASSBENDER, 1968. Estudio del fósforo en suelos de America Central: III. Comparación de cinco métodos químicos de análisis de fósforo disponible. Turrialba, Costa Rica, 18:348-360.
- BARBER, S.S., 1971. A kinetic approach to the evaluation of the soil nutrient potential. Journal Paper. Lafayette, Purdue Agric. Exp. Stn., 3928:259-273.
- BARRETO, A.C., R.F. NOVAIS e J.M. BRAGA, 1974. Determinação estatística do número de amostras simples de solo, por área, para avaliação de sua fertilidade. Revta. Ceres, Viçosa, 21(114):142-147.
- BEAR, F.E., A.L. PRINCE e J.C. MALCOLM, 1945. Potassium needs of New Jersey soils. New Brunswick, New Jers.. Agric. Exp. Stn. (Bulletin nº 271).
- BEAR, F.E. e S.J. TOTH, 1948. Influence of calcium on availability of other soil cations. Soil Sci., Baltimore, 65:69-74.
- BESTER, A.J. e J.T. MEINHARD, 1968. A study of some factors influencing the foliar uptake of phosphorus by grape vines. S. Afr. J. Agric. Sci., Pretoria, 11:477-482.
- BINGHAM, F.T., 1962. Chemical soil tests available phosphorus. Soil Sci., Baltimore, 94:87-95.
- BINGHAM, F.T., 1966. Phosphorus. In: CHAPMAN, H.D., Ed., Diagnosis criteria for plants and soils. Cap. 23. Riverside, Univ. of California, p. 324-361.
- BLANCHAR, R.W. e A.C. CALDWELL, 1964. Phosphorus uptake by plants and readily extractable phosphorus in soils. Agron. J., Washington, 56:218-221.
- BLATT, C.R., 1973. Effect of superphosphate applications on

- soil phosphorus and on crop phosphorus removal by the strawberry. Com. Soil Sci. Pl. Anal, New York, 4(4):245-250.
- BOHNEN, H., A.E. LUDWICK e S.J. VOLKWEISS, 1969. Métodos de análises de Laboratório de Análises de Solo. In: Mielniczuk, J., Ludwick, A.E. & Bohnen, H. Recomendações de adubo e calcário para os solos e culturas do Rio Grande do Sul. P. Alegre, FAV/UFRGS, 9 pp. (Apêndice).
- BOUYOUCOS, G.J., 1951. A recalibration of the hydrometer method for making mechanical analysis on soils. Agron. J. Washington, 43:434-438.
- BOUYOUCOS, G.J., 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. Agron. J., Washington, 54:464-465.
- BOYNTON, D. e G.H. OBERLY, 1966. Temperate to tropical fruit nutrition. In: CHILDERS, N.F., Ed., Aple nutrition, Cap. nº 1. N. Brunswick, Rutgers/The St. Univ., p. 1-50.
- BRAGA, J.M., 1976. Importância do modelo matemático na determinação do nível crítico de potássio no solo. Pesq. Agrop. Bras., Rio de Janeiro, 11:71-75 (Série Agronomia).
- BRAGA, J.M. e M.C.O. BRASIL SOBRÓ, 1973. Formas de potássio e estabelecimento de nível crítico para alguns solos do Estado de Minas Gerais: I. Potássio "disponível". Revta. Ceres, Viçosa, 20(107):53-64.
- BRAGA, J.M. e B.V. DEFELIPO, 1972a. Relação entre formas de fósforo inorgânico, fósforo disponível e material em solos sob a vegetação de Cerrado: I. Trabalho de laboratório. Revta. Ceres, Viçosa, 19(102):124-136.
- BRAGA, J.M. e B.V. DEFELIPO, 1972b. Relação entre formas de fósforo inorgânico, fósforo disponível e material em solos

sob a vegetação de Cerrado: II. Trabalho em estufa. Revta. Ceres, Viçosa, 19(104):248-260.

BRAGA, J.M. e B.V. DEFELIPO, 1974. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. Revta. Ceres, Viçosa, 21(113):73-85.

BRAGA, J.M., R.A.R. FERRARI, C. SEDIYAMA e L.M. OLIVEIRA, 1976. Resposta da cultivar de soja Santa Rosa à aplicação de P, K e calcário em latossolos do triângulo mineiro: II. Correlação com análise química do solo. In: Anais do 15º Congr. Bras. Ciencia Solo (1975), Campinas, Inst. Agron. Campinas, p. 289-293.

BRAGA, J.M. e J. YAHNER, 1968. Estudo de correlação de análise química do solo e da planta em cultura de milho. Experientiae, Viçosa, 8(5):164-196.

BRAUNER, J.L., R.A. CATANI e V.C. VITTENCOURT, 1966. Extração e determinação do alumínio trocável do solo. Anais Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 23:54-73.

BRAY, R.H., 1948. Correlation of soil tests with crop response to added fertilizers and with fertilizer requirements. In: KITCHEN, H.B., Ed. Diagnostic technique for soils and crops. Washington, The American Potash Institute, p. 53-85.

BRAY, R.H. e L.T. KURTZ, 1945. Determination of total organic and available forms of phosphorus in soils. Soil Sci., Baltimore, 59:39-45.

BRELAND, H.L. e F.A. SIERRA, 1962. A comparison of the amounts of phosphorus removed from different soils by various extractants. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 26:348-350.

BRITTO, D.P.P.S., 1970. Estatística experimental. Rio de Janeiro, DAENA/JFRRJ. 2 vol.

- BROWN, W.G., T.L. JACKSON e R.G. PETERSEN, 1962. A method for incorporating soil test measurements into fertilizer response functions. Agron. J., Washington, 54:152-154.
- BUNT, A.C., 1961. Some physical properties of por plant composts and their effect on plant growth. Pl. Soil, The Ague, 15(3):228-242.
- CABALA R., P e H.W. FASSBENDER, 1970. Formas del fósforo en suelos de la región cacaotera de Bahía, Brasil. Turrialba, Costa Rica, 20(4):439-444.
- CABALA R., P. e H.W. FASSBENDER, 1971. Efecto del encalado en las formas y disponibilidad de fosfatos en suelos de la región cacaotera, Bahía, Brasil. Turrialba, Costa Rica, 21(1):38-46.
- CABALA R., F.P. e M.B.M. SANTANA, 1973. Comparação de extratos químicos de fósforo em solos do sul da Bahia. In: Anais do 13º Congr. Bras. Ciencia Solo (1971). Vitória, p. 149-150.
- CAJUSTE, L.J. e W.R. KUSSOW, 1974. Use and limitations of the North Carolina method to predict available phosphorus in some oxisols. Trop. Agric., Trinidad, 51(2):246-252.
- CATANI, R.A., 1947. Contribuição ao estudo dos fosfatos, sua dosagem, extração e distribuição nos solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, ESALQ/USP, 65 pp. (Tese de Douto-ramento).
- CATANI, R.A. e O.C. BATAGLIA, 1968. Formas de ocorrência do fósforo no solo latossólico roxo. Anais da Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 25:99-119.
- CATANI, R.A. e V.C. BITTENCOURT, 1972. Parte prática da Disci- plina LQI-820 Química do Solo. Piracicaba, ESALQ/USP, CPG/SNP. (mimeografado).

- CATANI, R.A., V.C. BITTENCOURT e A.M. CANGIANI, 1969. Extração e determinação do íon amônio do solo. Anais da Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 26:57-63.
- CATANI, R.A., J.R. GALLO e H. GARGANTINI, 1955. Amostragem de solo, métodos de análises, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Campinas, Inst. Agron. Campinas, 29 pp. (Boletim nº 69).
- CATANI, R.A., J.R. GALLO, H. GARGANTINI e A. CONAGIN, 1954/55. Amostragem de solo para estudos de fertilidade. Bragantia, Campinas, 14(3):19-26.
- CATANI, R.A. e H. GARGANTINI, 1954. Extração do fósforo do solo pelo método de Neubauer e por métodos químicos. Bragantia, Campinas, 13(4):55-62.
- CATANI, R.A. e A.O. JACINTHO, 1974. Análise química para avaliar a fertilidade do solo. Piracicaba, ESALQ/USP, 57 pp. (Bol. Técn. Cient. nº 37).
- CATANI, R.A. e P.N. NAKAMURA, 1971. Extração do fósforo nativo e do adicionado ao solo com várias soluções. Anais da Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 28:297-312.
- CATE Jr., R.B., 1969. Minimização de custos unitários como uma base de recomendações para adubação. Raleigh, N.Carol., St. Univ., 29 pp. (Série Int. Aval. Melh. Fert. Solo, Relº Prel. nº 3).
- CATE, R.B. e L.A. NELSON, 1965. Um método rápido para correlação de análises de solo com ensaios de adubação. Raleigh, Int. Soil Testing / N. Carol. St. Univ., 24 pp. (Bol. Técn. nº 1).
- CHANDLER Jr., R.F., M. PEECH e R. BRADFIELD, 1945. A study of techniques for predicting the potassium and boron requirements of alfafa: I. The influence of muriate of

potash and borax on yield, deficiency symptoms, and potassium content of plant and soil. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 10:141-146.

CHANG, S.C., 1965. Application of phosphorus fractionation to the study of the chemistry of available soil phosphorus. Soil and Fertilizers in Taiwan, Taipei, p. 1-15.

CHANG, S.C. e M.L. JACKSON, 1957a. Solubility product of iron phosphate. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 21:265-269.

CHANG, S.C. e M.L. JACKSON, 1957b. Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci., Baltimore, 84:133-144.

CHANG, S.C. e M.L. JACKSON, 1958. Soil phosphorus fractions in some representative soils. J. Soil Sci., Oxford, 9: 109-119.

CHANG, S.C. e S.R. JUO, 1963. Available phosphorus in relation to forms of phosphates in soils. Soil Sci., Baltimore, 95:91-96.

CHO, C.M. e A.C. CALDWELL, 1959. Forms of phosphorus and fixation in soils. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 23: 458-460.

CHU, W.K. e S.C. CHANG, 1966. The surface activity of inorganic soil phosphorus. Soil Sci., Baltimore, 101:459-464.

COREY, R.B., 1965. Análise de solos, teoria e prática. VIANA, M.P.M., Trad., P.Alegre, UFRGS, 177 pp.

COREY, R.B., 1976. Short course in soil testing. P. Alegre, FA/UFRGS, 33 pp. (mimeografado).

DALLAL, R.D. e E.G. HALLSWORTH, 1977. Measurement of isotopic exchangeable soil phosphorus and interrelationship among parameters of quantity, intensity and capacity factors.

Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 41:81-86.

DAVIS, L.F., 1935. Sorption of phosphates by non calcareous Hawaiian soils. Soil Sci., Baltimore, 40:129-158.

DAZA B., J. e L.E. MULLER, 1965. Comparación de 5 métodos químicos para la determinación del fósforo aprovechable en algunos suelos tropicales. Turrialba, Costa Rica, 15 (3):249-251.

ERWING, G.W., 1972. Métodos instrumentais de análise química. ALBANESE, A.G. e J.T.S.CAMPOS. Trad. S.Paulo, Editora da Univ. de S.Paulo, vol. I (2 vol.), 296 pp.

FASSBENDER, H.W., 1966. Descripción físico-química del sistema fertilizante fosfato-suelo-planta. Turrialba, Costa Rica, 16(3):237-246.

FASSBENDER, H.W., 1969. Phosphorus fixation in tropical soils. Agriidest., Bruxelas, 18:20-28.

FASSBENDER, H.W., L. MULLER e F. BALERDI, 1968. Estudio del fósforo en suelos de America Central: II. Formas y su relación con las plantas. Turrialba, Costa Rica, 18:333-347.

FEITOSA, C.T. e B. VAN RAIJ, 1976. Influência da natureza de fosfatos aplicados a dois solos no fósforo solúvel em extractores químicos e disponível para trigo e milho. In: Anais do 15º Congr. Br. Ciência Solo (1975). Campinas, Inst. Agron. Campinas, p. 215-220.

FERREIRA, M.E., F.A.F. MELLO e M.O.C. BRASIL Sobrinho, 1977. Comparação entre três técnicas de extração de P solúvel do solo. Científica, Jaboticabal, 5(3):244-249.

FITTS, J.W. e W.L. NELSON, 1956. The determination of lime and fertilizer requirements of soils through chemical tests. Adv. Agron., N.York, 8:241-282.

- FISKELL, J.C.A. e W.F. SPENCER, 1964. Forms of phosphate in lakeland fine sand after six years of heavy phosphate and lime applications. Soil Sci., Baltimore, 97:320-327.
- FONSECA, R., A.C. DIAS, A. PINHO, E. PIRES, E. MIRANDA, P. CABALA e C. SANTANA, 1968. Correlações dos teores de fósforo nos solos com resposta de micro-parcelas de milho, na zona cacauzeira da Bahia. Pesq. Agrop. Bras., Rio de Janeiro, 3:235-242.
- FRAPS, G.S. e J.F. FUDGE, 1945. The nature of the phosphates dissolved by various soil extractants. J. Am. Soc. Agron., Washington, 37:532-541.
- FREITAS, L.M.M., A.C. McCLUNG e F.P. Gomes, 1966. Determinação das áreas deficientes em potássio para a cultura de algodão. Fertilité, Paris, 26:37-47.
- FREITAS, L.M.M. e P.F. PRATT, 1969. Respostas de três leguminosas e calcário em diversos solos ácidos de São Paulo. Pesqu. Agr. Bras., Rio de Janeiro, 4:89-95.
- FRIED, M. e H. BROESHART, 1967. The soil-plant system, in relation to inorganic nutrition. N.York, Academic Press, 358 pp.
- FRIED, M. e M. PEECH, 1946. The comparative effects of lime and gypsum upon plants grown on acid soils. J. Amer. Soc. Agron., Washington, 38:614-623.
- FUENTES, R., K. IGUE e E. BORNEMISZA, 1972. Mineralização de P-orgânico em suelos volcanicos de Costa Rica. Fitot. Latinoam., São José, Costa Rica, 8(1):71-76.
- FUZATTO, M.G. e P.A. CAVALERI, 1966. Correlação entre a resposta do algodoeiro à adubação fosfatada e a análise química do solo, nas condições do Estado de São Paulo. Bragantia, Campinas, 25(37):407-420.

- GALLO, J.R., R. HIROCE e L.T. MIRANDA, 1968. A análise foliar na nutrição do milho: I. Correlação entre análise de folhas e produção. Bragantia, Campinas, 27:177-186.
- GHANI, M.O. e M.A. ISLAM, 1946. Phosphate fixation in acid soils and its mechanism. Soil Sci., Baltimore, 62:293-306.
- GILLMAN, F.P., 1976. The nature of extractable phosphorus from to red basaltic soils in North Queensland. Com. Soil Sci. Pl. Anal., New York, 7(6):513-519.
- GOEDERT, W.J., 1967. Contribuição ao estudo das argilas dos solos do Rio Grande do Sul. Pesqu. Agrop. Bras., Rio de Janeiro, 2:245-258.
- GOEDERT, W.J., J.F. PATELLA e J.F.V. MORAES, 1971. Formas de fósforo num planossolo do Rio Grande do Sul e sua disponibilidade para a cultura do arroz irrigado. Pesqu. Agrop. Bras., Rio de Janeiro, 6:39-43 (Série Agronomia).
- GOEPFERT, C.F., 1974. Fertilidade do solo. In: Nutrição da cultura da soja. P. Alegre, IPA/Secr. Agric., p. 5-15 (Boletim Técnico).
- GOEPFERT, C.F., O. SALIM, e C.A.C. OSÓRIO, 1974a. Experimento de calibração na cultura do milho (Zea mays) em solo Bela Vista. Agron. Sulriogr., Porto Alegre, 10(1):21-29.
- GOEPFERT, C.F., O. SALIM e R.L. MOURA, 1974b. Experimento de níveis de N, P, K e calcário, e do efeito residual da adubação e da manutenção com fósforo e potássio no rendimento de trigo em solo Camaquã. Agron. Sulriogr., Porto Alegre, 10(2):179-188.
- GRIFFIN, G.F. e W.J. HANNA, 1967. Phosphorus fixation and profitable fertilization: I: fixation in New Jersey soils. Soil Sci., Baltimore, 103:202-208.

- GRIGG, J.L., 1968. Prediction of plant response to fertilizers by means of soil tests: II. Correlations between soil phosphate tests and phosphate responses of ryegrass grown in pot experiments on recent, gley recent, and gley soils. N.Z. J. Agric. Res., Wellington, 11:345-358.
- GRIMM, S.S., 1973. Prática: análise e interpretação de um experimento para calibração de métodos de análise de solo. Porto Alegre, FA/UFRGS, 5 pp. (mimeografado).
- GRIMM, S.S. e D.A. FOLE, 1972. Calibração de métodos químicos para fósforo em função da máxima eficiência econômica. Agron. Sulriogr., Porto Alegre, 8(2):195-206.
- GUPTA, V.C., 1972. Effects of manganese and lime on yield and on the concentration of manganese, molybdenum, boron, copper and iron in the boot stage tissue of barley. Soil Sci., Baltimore, 114(2):130-136.
- HAGIN, J. e J. HILLINGER; 1964. Methods for determination of available phosphorus for peanuts. In: 8.th Intern. Congress of Soil Sci., Bucharest, p. 5-14.
- HALL, A.D., 1904. The soil. An introduction to the scientific study of the growth of crops. New York, Dutton & Co. 286pp.
- HALSTEAD, R.L., 1967. Chemical availability of native and applied phosphorus in soils and their textural fractions. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 31:414-419.
- HAUSER, G.F., 1973. Guide to the calibration of soil tests for fertilizer recommendations. Roma, FAO, 71 pp. (Soils Bulletin nº 18).
- HOLANDA, F.J.M., 1974. Avaliação do nível de fósforo em solos calcários por meio de diferentes métodos químicos e análise de planta. In: Anais do 14º Congr. Bras. Ciencia Solo (1973), Santa Maria, FA/UFSM, p. 285.

- HSU, P.H., 1964. Adsorption on phosphate by aluminum and iron in soils. Proc. Soil Sci. Soc. Agron., Madison, 28:474-478.
- HSU, P.H. e M.L. JACKSON, 1960. Inorganic phosphate transformations by chemical weathering as influenced by pH. Soil Sci., Baltimore, 90:16-24.
- IVANOV, S.N., 1964. A new principle of determining the fertilizer requirements of plants in relation to the nutrient content of the soil. In: 8.th Intern. Congress of Soil Sci., Bucharest, p. 861-867.
- JACKSON, M.L., 1970. Analisis químico de suelos. 2a. ed. MARTINEZ, J.B., Trad., Barcelona, Ed. Omega S.A., 662 pp.
- JACKSON, M.L., S. VACHAROTAYANS, L.A. ALBAN e R. PETERSON, 1964. Phosphorus availability in Reddish Brown Lateritic soils: II. Relationships between field, greenhouse, and soil analyses. Agron. J., Washington, 56:558-560.
- JASKOWSKI, Z., 1969. Effect of different magnesium contents in liming materials on some soil properties and on CaO and MgO uptake by oats. Pam. Pulawski, 37:215-224. Appud: Soils and Fertil., Harpenden (1970), 33(6):nº 608.
- JORGE, J.A. e J. VALADARES, 1969. Formas de fósforo em solos do Estado de São Paulo. Bragantia, Campinas, 28(2):23-30.
- JUO, A.S.R. e G.B. ELLIS, 1968. Chemical and physical properties of iron and aluminum phosphates and their relation to phosphorus availability. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 32:216-221.
- KHASAUNEH, F.E., 1971. Solution ion activity and plant growth. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 35:426-435.
- KLAMT, E., 1969. Calagem "maciça" e disponibilidade de manga-

nês. P. Alegre, FAV/UFRGS, 4 pp. (Folheto nº 1).

KRAMPRATH, E.J., 1967. A acidez do solo e a calagem. MUZILLI, O. e R.KALCKMANN; Trad., Raleigh, N. Carol: St. Univ., 23 pp. (Int. Soil Testing, Tecn. Bull. nº 4).

LAROCHE, F.A., 1967. Efeitos da calagem sobre o complexo de troca de um latossolo tropical e os teores de cations absorvidos pelo tomate. Recife, SUDENE, 80 pp. (Agricultura nº 9).

LARSEN, S., 1967. Soil phosphorus. Adv. Agron., New York, 19: 151-210..

LATHWELL, D.J., N. SANCHEZ, D.J. LISK e M. PEECH, 1958. Availability of soil phosphorus as determined by several chemical methods. Agron. J., Washington, 50:366-369.

LAVERTY, J.C. e E.O. McLEAN, 1961. Factors affecting yields and uptake of phosphorus by different crops: III. Kinds of phosphate - native, applied and formed. Soil Sci., Baltimore, 91:166-171.

LEMOS, R.C., L.S.M. MUTTI, M.A.D. AZOLIM et alii, 1973. Levantamento de reconhecimento dos solos do estado de Santa Catarina. S. Maria, Acordo UFSM-SUDESUL e Secretaria Agricultura S. Catarina, 2 vol., 494 pp.

LEMOS, R.C., M.A. AZOLIN et alii, 1975. Levantamento semidetalhado dos solos da região de fruticultura de clima temperado do Estado de Santa Catarina. S.Maria, SUDESUL - UFSM - Secretaria da Agricultura S. Catarina, 2 vol., 357 pp.

LINDSAY, W.L., M. PEECH e J.S. CLARK, 1959. Determination of aluminum ion activity in soils extracts. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 23:266-269.

LOTT, W.L., J.P. NERY, J.R. GALLO e J.C. MEDCAFF, 1956. Leaf

- analysis technique in coffee research. Matão, IBEC Res. Inst., 28 pp. (Bull. nº 9).
- MACIEL, C.A.C., 1974. Estudos sobre a fixação de fosfato em alguns solos do Paraguay. Piracicaba, ESALQ/USP, 79 pp. (Tese de Mestrado).
- MACLEAN, A.J., R.F. BISHOP e L.E. LUTWICK, 1953. Fertility studies on soil types: III. Phosphorus supply and requirement as shown by greenhouse studies and laboratory tests. Can. J. Agric. Sci., Ottawa, 33:330-342.
- MACLEAN, A.A., J.J. DOYLE e F.G. HAMLIN, 1955. Fertility studies on some New Brunswick soils: I. Soil phosphorus supply as shown by greenhouse and chemical tests. Can. J. Agric. Sci., Ottawa, 35:388-396.
- MAGALHÃES, A.F., 1974. Uso da resina de troca aniônica na avaliação do fósforo "disponível" para as plantas: II. Estudo comparativo com a solução de Mehlich (Carolina do Norte). Agron. Sulriogr., Porto Alegre, 10(1):171-176.
- MAGALHÃES, A.F. e M.S. GALLEGO, 1974. Uso da resina de troca aniônica na avaliação do fósforo "disponível" para as plantas: I. Adaptabilidade do método para alguns solos do Rio Grande do Sul. Agron. Sulriogr., Porto Alegre, 10(1):117-125.
- MAGALHÃES, A.F. e L.A. RIZZON, 1973. Fósforo solúvel em soluções ácidas de NH_4F e sua relação com o fósforo absorvido pelo sorgo em alguns solos do Rio Grande do Sul. Agron. Sulriogr., Porto Alegre, 9(2):233-239.
- MAGISTAD, O.C., 1925. The aluminum content of the soil solution and its relation to soil reaction and plant growth. Soil Sci., Baltimore, 20:181-226.
- MALAVOLTA, E., 1967. Manual de química agrícola - Adubos e

adubação. 2a. ed., S.Paulo, Bibl. Agron. "Ceres", 606 pp.


MANDALL, L.N. e R.K.DAS, 1970. Transformation of applied water soluble phosphate in acidic lowland rice soils. Soil Sci., Baltimore, 110:263-267.

MANUCA, O., I. BAJESCU, D. DANILIUC e I. VINTILA, 1964. Evaluation of some Chemical methods for determining available soils phosphorus. In: 8.th Int. Congress Soil Sci., Bucharest, p. 589-593.

MARTENS, D.C., J.A. LUTZ, e G.D. JONES, 1969. Form and availability of P in selected Virginia soils as related to available P tests. Agron. J., Washington, 61:616-621.

McLEAN, E.O., R.W. WHEELER e J.D. MATSON, 1965. Partially acidulated rock phosphate as a source of phosphorus to plants: II. Growth chamber and field corn studies. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 29(5):625-628.

MEHLICH, A. e N.T. COLEMAN, 1952. Type of soil colloid and the mineral nutrition of plants. Adv. Agron., New York, 4:67-99.

 MEHTA, B.V. e J.M. PATEL, 1963. Some aspects of phosphorus availability in Gujaret soils. J. Indian Soc. Soil Sci., India, 11:151-158.

MELLO, F.A.F., M.O.C. BRASIL SOBRº, S. ARZOLLA, A. COBRA NETTO e R.I. SILVEIRA, 1972. O cálcio no solo. In: Fertilidade do Solo. 2a. ed. Piracicaba, DSG/ESALQ/USP, p. 143-152.

MELSTED, S.W., 1967. The philosophy of soil testing. In: Soil testing and plant analysis. Part I. Soil testing. Washington, Soil Sci. Soc. Am. Inc., Publisher, p. 13-23. (SSSA Special Publication Series, nº 2).

MEYER, T.A. e G.W. VOLK, 1952. Effect of particle size of

limestone on soil reaction, exchangeable cation and plant growth. Soil Sci., Baltimore, 73:37-52.

MIELNICZUK, J., A. LUDWICK e H. BOHNEN, 1969. Recomendações de adubo e calcário para os solos e culturas do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, FA/UFRGS, 29 pp. (Bol. Técn. nº 2).

MIKKELSEN, D.S., L.M.M. FREITAS, e A.C. McCLUNG, 1963. Efeitos da calagem e adubação na produção de algodão, milho e soja em três solos de Campo Cerrado. Matão, Instituto de Pesqu. IRI, 44 pp. (Bol. nº 29).

MIRANDA, L.E.C. e J.P.N. JORGE, 1971. Adubação do milho: II. Comprovação da eficiência das fórmulas de adubação recomendadas em função da análise do solo, Campinas, Instº Agron., Campinas, 12 pp. (BNDE/ANDA/CIA, Boletim nº 12).

MONIZ, A.C., 1972. Mineralogia do solo. In: Moniz, A.C., Coord., Elementos de pedologia, S.Paulo, Polígono, Ed. Univ. S.Paulo, cap. 33, p. 391-408.

NELLER, J.R. e C.L.COMAR, 1947. Factors affecting fixation of phosphorus in soils as determined with radioactive phosphorus. Soil Sci., Baltimore, 64:379-387.

NELSON, W.L., A. MEHLICH e E. WINTERS, 1953. The development, evaluation, and use of soil testing for phosphorus availability. In: Pierre, W.H. e A.G. Norman, Ed. Soil and fertilizer phosphorus. N.York, Academic Press, p. 153-183.

OLSEN, S.R. e L.A. DEAN, 1965. Phosphorus. In: BLACK, C.A. et alii, Ed., Methods of soil analysis. Madison, Am. Soc. Agric. Inc. Publisher, cap. 73, p. 1035-1049.

OLSEN, S.R. e M. FRIED, 1957. Soil phosphorus and fertility. In: Soil, the yearbook of agriculture, Washington, p. 94-100.

- OLSEN, S.R. e F.S. WATANABE, F.S., 1963. Diffusion of phosphorus as related to soil texture in plant uptake. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 27:648-653.
- OLSON, R.A., M.B. RHODES e A.F. DREIER, 1954. Available phosphorus status of Nebraska soils in relation to series classification, time of sampling, and method of measurement. Agron. J., Washington, 46:157-180.
- ORTEGA, T.E., 1961. Estúdio de correlación entre métodos de análisis químico para fósforo aprovechable en los suelos y ~~rendimientos relativos de maiz obtenidos en el campo.~~ In: Actas V R. Latinoam. Fitotecnia, Buenos Aires, vol. II, p. 116-118.
- ORTEGA E., J. e R. GUERRERO R., 1972. Comportamento de las formas de fósforo y sus relaciones con la absorción de P por la avena, bajo tres fuentes de fertilización fosfatada en un latossol de Nariño, Colombia. Turrialba, Costa Rica, 22(4):420-430.
- OZUS, T. e J.J. HANWAY, 1966. Comparisons of laboratory and greenhouse tests for nitrogen and phosphorus availability in soils. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 30:224-228.
- PALMA, G. e H.W. FASSBENDER, 1970. Estudio del fósforo en suelos de América Central: V. Uso de resinas de intercambio para evaluar la disponibilidad de P. Turrialba, Costa Rica, 20(3):279-287.
- PAYNE, H. e W.J. HANNA, 1965. Correlations among soil phosphorus fractions, extractable phosphorus and plant content of phosphorus. J. Agric. Fd. Chem., Easton, 13: 322-326.
- PEARSON, R.W., 1958. Liming and fertilizer efficiency. Agron. J., Washington, 50:356-362.

- PEECH, M. e L. ENGLISH, 1944. Rapid microchemical soil tests. Soil Sci., Baltimore, 57:167-195.
- PICHOT, J. e P. ROCHE, 1972. Phosphore dans les sols tropicaux. L'Agronomie Tropicale, Paris, 27:939-965.
- PRATT, P.F. e M.J. GARBER, 1964. Correlations of phosphorus availability by chemical tests with inorganic phosphorus fractions. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 28:23-26.
- PUNDEK, M., 1971. Efeito da calagem e da adubação fosfatada em oito solos de Santa Catarina. Porto Alegre, FA/UFRGS, 84 pp. (Tese de Mestrado).
- PUNDEK, M., 1975. Vale a pena adubar. Jornal da Produção. Florianópolis, II(24): p. 3.
- RANGANATHAN, V., R. SOUNDARARAJAN, C.S. BALASUNDARAM e K. GOVINDARAJ, 1969. Validez das equações de Mitscherlich para o estudo das respostas das culturas à adubação. Fertilité, Paris, 33:31-42.
- REITH, J.W.S., R.H.E. INKSON e E.G. WILLIAMS, 1969. Prediction of phosphate requirements of swedish turnips from soil phosphate values. J. Sci. Fd. Agric., London, 20:265-271.
- REZENDE, J.O., 1974. Capacidade de fixação de fósforo por solos dos Estados da Bahia e Sergipe. Influência do pH e tempo de reação. Piracicaba, ESALQ/USP, 81 pp. (Tese de Mestrado).
- ROBERTSON, W.K., J.R. NELLER e F.D. BARTLETT, 1954. Effect of lime on the availability of phosphorus in soils of high to low sesquioxide content. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 18:184-187.
- ROBERTSON, W.K., L.G. THOMPSON e C.E. HUTTON, 1966. Availability and fractionation of residual phosphorus in soils high in

- aluminium and iron. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 30: 446-450.
- SACHETI, A.K. e S.N. SAXENA, 1972. Availability of some phosphate reaction products. J. Indian Soc. Soil Sci., India, 20(3):219-224. Appud: Soils Fertil., Harpenden (1974), 37(3): nº 642.
- SAHRAWAT, K.L., 1977. EDTA extratable P in soils as related to available and inorganic P forms. Soil Sci. Pl. Anal., 8(4):281-287. Appud: Phosphorus in Agriculture (1978), London, 32, nº 5.
- SÃ JR., J.P.M., S.M.C. ARAÚJO, S.J. GALVÃO, A.L. VASCONCELOS e E.S.C. OLIVEIRA, 1974. Avaliação de métodos de análise química para fósforo disponível em solos da "Zona litoral-mata" de Pernambuco. Pesqu. Agrop. Bras., Rio de Janeiro, 9:27-33 (Série Agronomia).
- SARRUGE, J.R., 1972. Análises químicas em plantas. Piracicaba, CPG/SNP/ESALQ/USP, 56 pp.
- SAUCHELLI, V., 1969. Trace elements in agriculture. N.York, Vain Nostrand Reinboild Comp., 248 pp.
- SCARSETH, G.D. e J.W. TIDMORE, 1934. The fixation of phosphorus by soil colloids. J. Am. Soc. Agron., Washington, 26:138-151.
- SCHERER, E.E., 1976. Acidez de sete latossolos do planalto sulriograndense e avaliação de dois métodos para determinação de suas necessidades de calcário. P.Alegre, FA/UFRGS, 96 pp. (Tese de Mestrado).
- SANTA CATARINA. Secretaria da Agricultura e Abastecimento. Laboratório de Análises de Solos e Minerais, 1972. Tabelas de adubação e correção dos solos. Florianópolis, Laboratório de Análises de Solos e Minerais, 4 pp.

- SFREDO, G.J., 1976. Efeito das relações entre Ca e Mg sobre o pH, Al^{+++} , Ca^{++} e Mg^{++} no solo e sobre a produção de matéria seca do sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench)., Viçosa, UFV, 61 pp. (Tese de Mestrado).
- SHAH, R., J.K. SYERS, J.D.H. WILLIAMS e T.W. WALKER, 1968. The forms of inorganic phosphorus extracted from soil by N sulphuric acid. N.Z. J. Agric. Res., Wellington, 11:182-192.
- SHELTON, J.E. e N.T. COLEMAN, 1968. Inorganic phosphorus fractions and their relationships to residual value of large applications of phosphorus on high phosphorus fixing soils. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 32:91-94.
- SINGH, R.S. e H. RAM, 1977. Effect of organic matter on the transformation of inorganic phosphorus in soils. J. Indian Soc. Soil Sci., India, 25(2):118-121.
- SMITH, A.N., 1970. Fractionation of inorganic phosphorus in soils, the Chang and Jackson fractionation procedure: its limitation and uses. Agridigest, Bruxelas, 17:10-19.
- SMITH, F.W. e R.L. COOK, 1953. A study of the relationship between chemically available phosphorus and plant growth response on several Michigan soils. Proc. soil Sci. Soc. Am., Madison, 17:26-30.
- SMITH, F.W., B.G. ELLIS e J. GRAVA, 1957. Use of acid-fluoride solutions for the extraction of available phosphorus in calcareous soils and soils to which rock phosphate has been added. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 21:400-404.
- SNEDECOR, G.W., 1957. Statistical Methods applied to experiments in agriculture and biology. 5a. ed., Ames, The Lown State College Press., p. 160-193.
- SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIENCIA DO SOLO, 1967. Manual de méto-

dos de trabalho de campo: 2a. aproximação. Rio de Janeiro, Divisão de Pedologia e Fertilidade do Solo, 33 pp.

- SOLTANPOUR, P.N., F. ADAMS e A.C. BENNETT, 1974. Soil phosphorus availability as measured by displaced soil solutions, calcium-chloride extracts, dilute-acid extracts, and labile phosphorus. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 38:225-228.
- SUSUKI, A., K. LAWTON e E.C. DOLL, 1963. Phosphorus uptake and soil tests as related to forms of phosphorus in some Michigan soils. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 27:401-403.
- SYERS, J.K., T.D. EVANS, J.D.H. WILLIAMS e J.T. MURDOCK, 1971. Phosphate sorption parameters of representative soils from Rio Grande do Sul, Brazil. Soil Sci., Baltimore, 112:267-275.
- TALIBUDEEN, O., 1974. The nutrient potential of the soil. Soils Fertil., Harpenden, 37(3):41-45.
- TAYLOR, A.W., E.L. GURNEY e W.L. LINDSAY, 1960. An evaluation of some iron and aluminum phosphate as sources of phosphates for plants. Soil Sci., Baltimore, 90:25-31.
- THOMAS, G.W. e J. HANWAY, 1968. Determining fertilizer needs. In: Changing Patterns in fertilizers use. Madison, Am.Soc. Agric. Inc., Publisher, Cap. 5, p. 119-140.
- TITTERRINGTON, J.M. e J. KAMINSKI, 1976. Comparação de métodos de extração de fósforo em alguns solos do Rio Grande do Sul. Rev. C.C.Rurais, S.Maria, 6(2):203-209.
- TORRES, E.O., 1971. Correlation and calibration studies of chemical analysis in soil and plant tissues of nitrogen and available phosphorus. J. Indian Soc. Soil Sci., India, 19:147-153.

- TRUOG, E., 1930. The determination of the readily available phosphorus of soil. J. Am. Soc. Agron., Washigton, 22: 874-882.
- VAN RAIJ, B., 1978. Seleção de métodos de laboratório para avaliar a disponibilidade de fósforo em solos. Rev. Bras. Ci. Solo, Campinas, 2(1):1-9.
- VAN RAIJ, B. e H.A.A. MASCARENHAS, 1976. Calibração de potássio e fósforo em solos para soja. In: Anais 15º Congresso Bras. Ciência Solo (1975), Campinas, Inst. Agr. Campinas, p. 309-315.
- VASCONCELLOS, C.A., 1974. Fósforo em dois latossolos do Estado de Mato Grosso: adsorção, dessorção e crescimento vegetal. Viçosa, UFV, 103 pp. (Tese de Mestrado).
- VASCONCELLOS, C.A., J.M. BRAGA, R.F. NOVAIS e O.C.B. PINTO, 1975. Fósforo em dois latossolos do Estado de Mato Grosso: III - Relações entre planta, solo e fósforo. Rev. Ceres, Viçosa, 22(119):22-49.
- VETTORI, L., 1969. Métodos de análise de solo. Rio de Janeiro. MA/EPE/EPFS. 24 pp. (Boletim Técnico nº 7).
- VIDOR, C. e J.R.J. FREIRE, 1971. Calibração de análises de solo para a cultura da soja. Agron. Sulriogr., Porto Alegre, 7:63-72.
- VIDOR, C. e J.R.J. FREIRE, 1972. Controle da toxidez de alumínio e manganês em Glycine max (L.) Merrill pela calagem e adubação fosfatada. Agron. Sulriogr., Porto Alegre, 8(1): 73-87.
- VIETS, F.G. e J.J. HANWAY, 1957. How to determine nutrient needs. In: Soil, the yearbook of agriculture, Washington, pp. 172-184.

- VLAMIS, J. e D.W. WILLIAMS, D.W., 1964. Iron and manganese relation in rice and barley. Pl. Soil, The Ague, 20:221-231.
- VLAMIS, J. e D.W. WILLIAMS, 1967. Manganese and silicon interaction in the gramineae. Pl. Soil, The Ague, 27: 131-140.
- VOLK, V.V. e E.O. McLEAN, 1963. The fate of applied phosphorus in four Ohio soils. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 27 (1):53-58.
- VOLKWEISS, S.J., 1974. Evolução da pesquisa de métodos de avaliação da disponibilidade de P para plantas no Rio Grande do Sul. In: IX Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo, Belo Horizonte (Resumos).
- VOLKWEISS, S.J. e A.E. LUDWICK, 1969. O melhoramento do solo pela calagem. Porto Alegre, FAV/UFRGS. 30 pp. (Boletim Técnico nº 1).
- VYAS, M.K. e D.P. MOTIRAMANI, 1971. Effect of organic matter, silicates and moisture levels on availability of phosphate. J. Indian Soc. Soil Sci., India, 19(1):39-43. Appud: Soils and Fertilizers (1972), Harpenden, 35(2):nº 967.
- WALMSLEY, D. e R.A. BAYNES, 1974. Assessment and calibration of soil analysis methods for N, P and K using data from field experiments with maize in Eastern Caribbean. Trop. Agric., Trinidad, 51(3):383-394.
- WALMSLEY, D. e I.S. CORNFORTH, 1973. Methods of measuring available nutrients in West Indian soils. II. Phosphorus. Pl. Soil, The Ague, 39(1):93-101.
- WALMSLEY, D., I.T. TWYFORD e I.S. CORNFORTH, 1971. An evaluation of soil analysis methods for nitrogen, phosphorus and potassium, using banana. Trop. Agric., Trinidad, 48(2): 141-155.

- WANG, C.H., 1965. Determination and status of available phosphorus in Taiwan Paddy soils. Soils Fert. Taiwan, Taipei, p. 16-33.
- WAUGH, D.L., R.B. CATE, L.A. NELSON e A. MANZANO, 1975. New concepts in biological and economical interpretation of fertilizer response. In: Bornemisza, E. e A. Alvarado, Ed., Soil Management in Tropical America. Proceedings of a seminar (1974). Cali, Publicado por: Raleigh, N. Carol. St. Univ., cap.: 27:484-501.
- WAUGH, D.L. e J.W. FITTS, 1966. Estudos de interpretação de análises de solos: de laboratório e em vasos. Raleigh, N. Carol. St. Univ., 33 pp. (Int. Soil Testing, Bol. Técn. nº 3).
- WELCH, L.F., L.E. ENSMINGER e C.M. WILSON, 1957. The correlation of soil phosphorus with the yields of ladino clover. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 21:618-620.
- WESTIN, F.C. e G.J. BUNTLEY, 1966. Soil phosphorus in South Dakota: II. Comparisons of two availability tests with inorganic phosphorus fractions among soil series. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 30:248-253.
- YUAN, T.L., W.K. ROBERTSON e J.R. NELLER, 1960. Forms of newly fixed phosphorus in three acid sandy soils. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 24:447-450.
- ZUÑIGA, A.A.T. e R.A. CATANI, 1967. Extração de diversos íons do solo com solução normal de KCl. Anais Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 24:289-313.

A P Ê N D I C E 1

Tabela 1A: Extratores químicos e relação solo: solução de cada método em estudo.

| Método | Extrator |
|--------|--|
| nº 1 | HCl 0,05N + H ₂ SO ₄ 0,025 (1:10) (Mehlich) |
| nº 2 | H ₂ SO ₄ 0,05N (1:10) (IAC) |
| nº 3 | H ₂ SO ₄ 0,05N (1:20) (Catani) |
| nº 4 | H ₂ SO ₄ 0,025N (1:10) |
| nº 5 | H ₂ SO ₄ 0,5N (1:10) |
| nº 6 | H ₂ SO ₄ 1,0N (1:10) |
| nº 7 | H ₂ SO ₄ 6,0N (1:10) |
| nº 8 | H ₂ SO ₄ 0,5N + NH ₄ F 0,03N (1:10) |
| nº 9 | H ₂ SO ₄ 0,5N + NH ₄ F 0,1N (1:10) |
| nº 10 | CH ₃ COOH 0,1N (1:10) |
| nº 11 | HCl 0,025N + NH ₄ F 0,03N (1:10) (Bray P-1) |
| nº 12 | HCl 0,1N + NH ₄ F 0,03N (1:10) (Bray P-2) |
| nº 13 | NaHCO ₃ 0,5M - pH 8,5 (1:20) (Olsen) |

Tabela 2A: Composição da solução nutritiva, segundo WAUGH & FITTS (1965).

| Solução estoque | | Solução nutritiva ml sol. estoque/l | me/100 g solo a/ |
|--|------------|-------------------------------------|--------------------------|
| Nutrientes p.a. | g/l | | |
| KNO_3 | 101 (1M) | 50 | K^+ :1,82 |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 236 (1M) | 50 | Ca^{++} :3,64 |
| $\text{MgSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 123 (0,5M) | 25 | Mg^{++} :0,91 |
| H_3BO_3 | 7,75 | 2 | NO_3^- :5,46 |
| $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 4,50 | 2 | SO_4^{--} :0,91 |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 2,90 | 2 | |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0,40 | 2 | |
| $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 0,10 | 2 | |

a/: Total adicionado: 600 ml/1.650 g solo.

Tabela 3A: Resultado do ensaio biológico, em grama de matéria seca (parte aérea, média de 3 rep.), nos 5 solos estudados.

| ppm P | grama matéria seca | | | | |
|--------------|--------------------|---------|---------|----------|---------|
| | R.Grande | Erechim | Vacaria | R.Antas | Charrua |
| 0 | 0,323 | 0,567 | 0,363 | 0,343 | 2,110 |
| 25 | 1,273 | 3,413 | 1,610 | 2,133 | 4,170 |
| 50 | 5,510 | 4,580 | 3,857 | 0,383 a/ | 5,133 |
| 75 | 5,260 | 5,040 | 4,373 | 4,843 | 5,523 |
| 100 | 5,410 | 5,323 | 4,597 | 1,087 a/ | 4,933 |
| 125 | 5,910 | 5,407 | 5,433 | 5,513 | 6,023 |
| 150 | 6,383 | 5,567 | 5,057 | 6,053 | 5,350 |
| Pr.máx.calcd | 6,250 | 5,728 | 5,221 | 5,901 | 5,776 |

a/ - Foram consideradas como perdas.

Tabela 4A: Produção relativa da matéria seca em relação à produção máxima calculada, nos 5 solos estudados.

| ppm P | Produção relativa de matéria seca (%) | | | | |
|-------|---------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | R.Grande | Erechim | Vacaria | R.Antas | Charrua |
| 0 | 5,17 | 9,90 | 6,95 | 5,81 | 36,53 |
| 25 | 20,37 | 59,58 | 30,84 | 36,15 | 72,20 |
| 50 | 88,16 | 79,96 | 73,87 | - | 88,87 |
| 75 | 84,16 | 87,99 | 83,76 | 82,07 | 95,62 |
| 100 | 86,56 | 92,93 | 88,05 | - | 85,41 |
| 125 | 94,56 | 94,40 | 104,06 | 93,42 | 104,28 |
| 150 | 102,13 | 97,17 | 96,86 | 102,58 | 92,62 |

Tabela 5A: Absorção total de fósforo, em miligramas, presente na matéria seca (parte aérea, média de 3 repetições), nos 5 solos estudados.

| ppm P | mg de fósforo absorvido | | | | |
|----------------------------|-------------------------|---------|---------|----------|---------|
| | R.Grande | Erechim | Vacaria | R.Antas | Charrua |
| 0 | 0,162 | 0,426 | 0,182 | 0,178 | 2,969 |
| 50 | 5,107 | 4,242 | 3,439 | 1,882 a/ | 6,984 |
| 100 | 6,981 | 6,031 | 4,699 | 4,707 a/ | 6,405 |
| 150 | 8,635 | 7,852 | 5,280 | 8,209 | 8,844 |
| Abs.máx. calc ^a | 8,514 | 8,164 | 5,260 | 12,279 | 8,637 |

a/ Relativo a 25 e 75 ppm P, respectivamente.

Tabela 6A: Absorção relativa de fósforo em relação à absorção máxima calculada, nos 5 solos estudados.

| ppm P | Produção relativa de fósforo absorvido (%) | | | | |
|-------|--|---------|---------|---------|---------|
| | R.Grande | Erechim | Vacaria | R.Antas | Charrua |
| 0 | 1,90 | 5,22 | 3,46 | 1,44 | 34,38 |
| 50 | 59,98 | 51,97 | 65,38 | - | 80,86 |
| 100 | 81,99 | 73,87 | 89,33 | - | 74,16 |
| 150 | 101,42 | 96,18 | 100,38 | 66,85 | 102,40 |

Tabela 7A: Concentração de fósforo absorvido, em percentagem, presente na matéria seca, (parte aérea, média de 3 repetições), nos 5 solos estudados.

| ppm P | % de fósforo absorvido | | | | |
|-----------------------------|------------------------|---------|---------|----------|---------|
| | R.Grande | Erechim | Vacaria | R.Antas | Charrua |
| 0 | 0,050 | 0,075 | 0,050 | 0,052 | 0,141 |
| 50 | 0,093 | 0,093 | 0,089 | 0,089 a/ | 0,135 |
| 100 | 0,129 | 0,114 | 0,102 | 0,097 a/ | 0,130 |
| 150 | 0,135 | 0,141 | 0,104 | 0,136 | 0,163 |
| Conc.máx. calc ^a | 0,137 | 0,052 | 0,106 | 0,152 | 0,129 |

a/ Relativo a 25 e 75 ppm P, respectivamente.

Tabela 8A: Valores de fósforo extraídos e percentagem de recuperação do adubo adicionado nos 5 solos em estudo, de acordo com os diferentes métodos de extração do P do solo.

| Solos | Doses ppm P | Método nº 1 | | Método nº 2 | | Método nº 3 | | Método nº 4 | | Método nº 5 | | Método nº 6 | | Método nº 7 | |
|-------|-------------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|
| | | P ppm | Rec. % | P ppm | Rec. % | P ppm | Rec. % | P ppm | Rec. % | P ppm | Rec. % | P ppm | Rec. % | P ppm | Rec. % |
| R.G. | 0 | 2,34 | - | 1,80 | - | 5,10 | - | 0,58 | - | 21,49 | - | 33,7 | - | 60,1 | - |
| | 50 | 6,43 | 8,18 | 5,48 | 7,36 | 11,61 | 13,02 | 1,77 | 2,38 | 41,44 | 39,90 | 57,6 | 47,80 | 126,6 | 133,0 |
| | 100 | 11,89 | 9,55 | 10,40 | 8,60 | 25,57 | 20,47 | 3,64 | 3,06 | 67,15 | 45,66 | 89,5 | 55,80 | 143,8 | 83,7 |
| | 150 | 17,21 | 9,91 | 15,32 | 9,01 | 34,09 | 19,33 | 6,38 | 3,87 | 94,64 | 48,77 | 134,8 | 67,40 | 222,3 | 108,1 |
| E.c. | 0 | 3,96 | - | 2,77 | - | 7,09 | - | 0,75 | - | 30,02 | - | 54,9 | - | 137,2 | - |
| | 50 | 9,16 | 10,40 | 8,40 | 11,26 | 18,66 | 23,14 | 2,57 | 3,64 | 63,61 | 67,18 | 84,2 | 58,60 | 167,8 | 61,2 |
| | 100 | 16,68 | 12,72 | 16,60 | 13,83 | 32,89 | 25,80 | 6,07 | 5,32 | 93,75 | 63,73 | 128,1 | 73,20 | 229,0 | 91,8 |
| | 150 | 25,92 | 14,64 | 23,21 | 13,63 | 44,46 | 24,91 | 9,75 | 6,00 | 117,69 | 58,45 | 145,4 | 60,33 | 270,2 | 88,7 |
| V. | 0 | 1,76 | - | 1,48 | - | 3,64 | - | 0,31 | - | 19,72 | - | 31,0 | - | 81,3 | - |
| | 50 | 5,06 | 6,60 | 3,92 | 4,88 | 9,88 | 12,48 | 1,20 | 1,78 | 35,23 | 31,02 | 50,9 | 39,80 | 106,6 | 50,60 |
| | 100 | 9,86 | 8,10 | 9,33 | 7,85 | 17,19 | 13,55 | 2,83 | 2,52 | 61,39 | 41,67 | 80,2 | 49,20 | 158,5 | 77,20 |
| | 150 | 15,62 | 9,24 | 14,74 | 8,84 | 28,50 | 16,57 | 7,09 | 4,52 | 80,90 | 40,79 | 109,5 | 52,33 | 193,1 | 74,53 |
| R.A. | 0 | 1,37 | - | 1,39 | - | 2,97 | - | 0,22 | - | 13,95 | - | 19,0 | - | 58,7 | - |
| | 50 | 4,19 | 5,64 | 4,23 | 5,68 | 7,75 | 9,56 | 1,06 | 1,68 | 32,57 | 37,24 | 41,7 | 45,40 | 97,3 | 77,2 |
| | 100 | 7,09 | 5,72 | 6,67 | 5,28 | 13,60 | 10,63 | 2,13 | 1,91 | 46,86 | 32,91 | 62,9 | 43,90 | 118,6 | 59,9 |
| | 150 | 10,57 | 6,13 | 9,69 | 5,53 | 17,86 | 9,93 | 3,64 | 2,28 | 63,61 | 33,11 | 88,2 | 46,13 | 142,5 | 55,9 |
| Ch. | 0 | 8,41 | - | 7,29 | - | 20,13 | - | 2,53 | - | 74,25 | - | 120,1 | - | 230,3 | - |
| | 50 | 14,70 | 12,58 | 13,37 | 12,16 | 31,69 | 23,12 | 5,10 | 5,14 | 97,30 | 46,10 | 146,8 | 53,40 | 352,7 | 244,8 |
| | 100 | 23,19 | 14,78 | 20,24 | 12,95 | 44,46 | 24,33 | 8,95 | 6,42 | 125,23 | 50,98 | 178,6 | 58,50 | 362,0 | 131,7 |
| | 150 | 28,08 | 13,11 | 25,25 | 11,97 | 56,97 | 24,56 | 11,79 | 6,17 | 154,49 | 53,49 | 206,6 | 57,67 | 525,6 | 196,9 |

Tabela 8A (cont.).

| Solos | Doses ppm | Métro nº 8 | | Métro nº 9 | | Métro nº 10 | | Métro nº 11 | | Métro nº 12 | | Métro nº 13 | |
|-------|-----------|------------|--------|------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|
| | | P ppm | Rec. % | P ppm | Rec. % | P ppm | Rec. % | P ppm | Rec. % | P ppm | Rec. % | P ppm | Rec. % |
| R.G. | 0 | 28,64 | - | 25,9 | - | 0,18 | - | 3,03 | - | 6,09 | - | 4,31 | - |
| | 50 | 51,68 | 46,08 | 45,4 | 39,00 | 0,55 | 0,74 | 9,66 | 13,26 | 16,12 | 20,06 | 7,63 | 6,64 |
| | 100 | 77,92 | 49,28 | 79,9 | 54,00 | 1,00 | 0,82 | 19,64 | 16,61 | 27,31 | 21,22 | 14,18 | 9,87 |
| | 150 | 106,08 | 51,63 | 109,2 | 55,53 | 1,39 | 0,81 | 26,45 | 15,61 | 40,31 | 22,81 | 19,40 | 10,06 |
| Ec. | 0 | 39,52 | - | 36,3 | - | 0,18 | - | 3,32 | - | 6,53 | - | 6,35 | - |
| | 50 | 65,12 | 51,20 | 60,4 | 48,20 | 0,67 | 0,98 | 11,79 | 16,94 | 16,55 | 20,04 | 11,05 | 9,40 |
| | 100 | 98,40 | 58,88 | 92,9 | 56,60 | 1,65 | 1,47 | 19,67 | 16,35 | 31,60 | 25,07 | 18,94 | 12,59 |
| | 150 | 121,44 | 54,61 | 117,0 | 53,80 | 2,96 | 1,85 | 27,04 | 15,81 | 39,52 | 21,99 | 25,54 | 12,79 |
| V. | 0 | 24,80 | - | 23,9 | - | 0,06 | - | 1,11 | - | 2,67 | - | 4,31 | - |
| | 50 | 41,44 | 33,28 | 39,5 | 31,20 | 0,11 | 0,10 | 5,24 | 8,26 | 8,05 | 10,76 | 9,30 | 9,98 |
| | 100 | 58,08 | 33,28 | 64,9 | 41,00 | 0,42 | 0,36 | 10,69 | 9,58 | 15,61 | 12,94 | 13,29 | 8,98 |
| | 150 | 78,56 | 35,84 | 74,0 | 33,40 | 0,90 | 0,56 | 19,23 | 12,08 | 27,74 | 16,71 | 18,96 | 9,77 |
| R.A. | 0 | 15,84 | - | 15,4 | - | 0,16 | - | 0,82 | - | 1,94 | - | 3,51 | - |
| | 50 | 29,28 | 26,88 | 25,9 | 21,00 | 0,22 | 0,12 | 3,91 | 6,18 | 5,80 | 7,72 | 6,76 | 6,50 |
| | 100 | 41,44 | 25,60 | 45,4 | 30,00 | 0,32 | 0,16 | 6,93 | 6,11 | 9,07 | 7,13 | 9,30 | 5,79 |
| | 150 | 61,92 | 30,72 | 57,7 | 28,20 | 0,55 | 0,26 | 8,77 | 5,30 | 13,07 | 7,42 | 14,17 | 7,11 |
| Ch. | 0 | 73,44 | - | 66,2 | - | 0,74 | - | 6,79 | - | 10,59 | - | 13,26 | - |
| | 50 | 93,28 | 39,68 | 83,2 | 34,00 | 1,52 | 1,56 | 13,86 | 14,14 | 17,57 | 13,96 | 23,96 | 21,40 |
| | 100 | 133,60 | 60,16 | 104,7 | 38,50 | 2,89 | 2,15 | 21,37 | 14,58 | 26,80 | 16,21 | 29,44 | 16,18 |
| | 150 | 139,36 | 43,95 | 128,0 | 41,20 | 4,26 | 2,35 | 27,71 | 13,95 | 36,68 | 17,39 | 31,67 | 12,27 |

Tabela 9A: Coeficientes de correlações (r) obtidos entre as relações dos inversos dos valores obtidos pelos diversos métodos de extração de fósforo no solo e os inversos da produção relativa de matéria seca, e os inversos da absorção relativa de fósforo, e os inversos da percentagem de absorção de fósforo. a/.

| x \ y | 1/MS % | 1/Pt % | 1/% P |
|-----------------|------------|------------|------------|
| 1/ Método nº 1 | 0,9140 *** | 0,9267 *** | 0,9318 *** |
| 1/ Método nº 2 | 0,9437 *** | 0,9099 *** | 0,9618 *** |
| 1/ Método nº 3 | 0,9078 *** | 0,9110 *** | 0,9373 *** |
| 1/ Método nº 4 | 0,8665 *** | 0,9022 *** | 0,8823 *** |
| 1/ Método nº 5 | 0,9056 *** | 0,9255 *** | 0,9366 *** |
| 1/ Método nº 6 | 0,8596 *** | 0,9202 *** | 0,9021 *** |
| 1/ Método nº 7 | 0,8736 *** | 0,8946 *** | 0,9216 *** |
| 1/ Método nº 8 | 0,8660 *** | 0,9176 *** | 0,8998 *** |
| 1/ Método nº 9 | 0,8812 *** | 0,9259 *** | 0,9091 *** |
| 1/ Método nº 10 | 0,6558 ** | 0,5220 * | 0,7854 *** |
| 1/ Método nº 11 | 0,8164 *** | 0,8595 *** | 0,8294 *** |
| 1/ Método nº 12 | 0,8210 *** | 0,8632 *** | 0,8359 *** |
| 1/ Método nº 13 | 0,9282 *** | 0,9142 *** | 0,9604 *** |

a) Significância: * : 0,05 - ** : 0,01 - *** : 0,001 de probabilidade (n= 18 tratamentos).

A P Ê N D I C E 2

Aplicação do Teste t aos Coeficientes de Correlação
Transformados em Valores z(r)

Resolvendo a fórmula da aplicação do teste t para valores z(r), (BRITTO, 1970) tem-se:

$$t = \frac{z(r_1) - z(r_2)}{\sqrt{\frac{1}{n_1 - 3} + \frac{1}{n_2 - 3}}} \quad (1)$$

e para $n_1 = n_2$ ($n =$ tratamentos), teremos:

$$z(r_1) - z(r_2) = t \sqrt{\frac{2}{n - 3}} \quad (t \text{ para } 2(n-3) \text{ GL}) \quad (2)$$

ou:

$$Dz(r) = t \sqrt{\frac{2}{n - 3}} \quad (3)$$

ou substituindo os valores ($n = 18$ tratamentos):

$$Dz(r) = 1,697 \sqrt{\frac{2}{18 - 3}} = 0,62 \quad (t \text{ a } 10\% \text{ p/30 GL}) \quad (4)$$