FRACIONAMENTO DE FÓSFORO DE SOLOS INCUBADOS COM VINHAÇA

MARIA EMILIA MATTIAZZO PREZOTTO

Orientador: Dr. NADIR ALMEIDA DA GLÓRIA

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.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Fevereiro, 1979

*Ofereço, com amor, aos meus pais
Luiz e Djanira*

*e a Wanderley José,
meu esposo*

RECONHECIMENTOS

Este trabalho não teria sido possível sem o inestimável apoio:

- do Prof. Dr. Nadir Almeida da Gloria, pela orientação e principalmente pela amizade e confiança;
- dos auxiliares de laboratório, Francisco Carraro, Silene Loureiro Novaes, Gertrudes Claudia Barbieri, Maria Cecilia Pizzinato e Willians Gustinelli pela colaboração nas análises;
- do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo crédito na seriedade do trabalho traduzido em subsídios durante o curso.

Não poderia, também, deixar de agradecer

ã Maria Elisabeth Ferreira de Carvalho e Luiz Carlos Verissimo, bibliotecários da ESALQ, pelo auxílio nas citações bibliográficas;

ã Sra. Margareth P. Wagner pela versão para o inglês do resumo;

ã Elisa S. Peron, pelos trabalhos de datilografia e, enfim,

a todos que colaboraram para a realização desse trabalho.

ÍNDICE

	Página
LISTA DOS QUADROS	vi
LISTA DAS FIGURAS	vii
RESUMO	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. Formas de fósforo no solo e fatores que influenciam seu comportamento	4
2.1.1. Efeito do pH no fósforo do solo	4
2.1.2. Formas de fósforo nos solos	5
2.2. Efeito da vinhaça e de outras fontes de matéria or- gânica aplicadas aos solos	12
2.2.1. Efeito no pH do solo	13
2.2.2. Efeito na disponibilidade de fósforo do solo	14
2.2.3. Efeito no poder de retenção de cátions pelo solo	18
2.2.4. Efeito na população e atividade microbiana do solo	19
2.3. Métodos de fracionamento para fósforo em solos	21
3. MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1. Material	25
3.2. Montagem do experimento	26
3.3. Métodos	30

	Página
4. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO	36
5. CONCLUSÕES	54
6. SUMMARY	56
7. BIBLIOGRAFIA CITADA	58
APÊNDICE	74

LISTA DOS QUADROS

Quadro nº		Página
1	Análise química dos solos empregados	26
2	Algumas características dos solos empregados (segundo RANZANI <u>et alii</u> , 1966)	27
3	Análise dos fosfatos utilizados no experimento	28
4	Esquema da montagem do experimento	29
5	Variação do pH do substrato, nos tratamentos com Regossol, durante o transcorrer do experi- mento	36
6	Variação do pH do substrato nos tratamentos com Latossol, durante o transcorrer do ex- perimento	37
7	Teores de fósforo em ppm P, extraídos com so- lução 0,5N de H_2SO_4 nos diferentes tratamen- tos com Regossol e nos diferentes tempos	53
8	Teores de fósforo, em ppm de P, extraídos com solução 0,05N de H_2SO_4 , nos diferentes trata- mentos com Latossol e nos diferentes tempos	53

LISTA DAS FIGURAS

Figura nº		Página
1	pH e formas de fósforo nos tratamentos com Regossol após 30 dias do início do experimento	39
2	pH e formas de fósforo nos tratamentos com Regossol após 60 dias do início do experimento	40
3	pH e formas de fósforo nos tratamentos com Regossol após 90 dias do início do experimento	41
4	pH e formas de fósforo nos tratamentos com Regossol após 122 dias do início do experimento	42
5	pH e formas de fósforo nos tratamentos com Regossol após 183 dias do início do experimento	43
6	pH e formas de fósforo nos tratamentos com Latossol após 30 dias do início do experimento	44
7	pH e formas de fósforo nos tratamentos com Latossol após 60 dias do início do experimento	45
8	pH e formas de fósforo nos tratamentos com Latossol após 91 dias do início do experimento	46
9	pH e formas de fósforo nos tratamentos com Latossol após 122 dias do início do experimento	47
10	pH e formas de fósforo nos tratamentos com Latossol após 183 dias do início do experimento	48

RESUMO

O objetivo do presente trabalho é o estudo do comportamento do fósforo em solos incubados com vinhaça.

Para a montagem do experimento, foram utilizados dois diferentes tipos de solos (Regossol série Sertãozinho e Latossol série Iracema) onde, de acordo com o tratamento, foram incorporados fosfato solúvel, fosfato insolúvel, vinhaça e água. Periodicamente retirou-se amostras de cada tratamento nas quais foram determinados pH, fósforo solúvel em H_2SO_4 0,05N e as diferentes formas de fósforo de acordo com a metodologia proposta por CHANG e JACKSON (1957a).

Com os resultados obtidos pode-se concluir que:

- O fosfato solúvel tem diferentes destinos dependendo do tipo de solo onde ele é aplicado. No Regossol que é um solo com baixo teor de Fe_2O_3 livre o fósforo precipita-se preferencialmente como compostos de alumínio. No Latossol que é um solo com alto teor de Fe_2O_3 livre o fosfato aplicado é encontrado como compostos de fósforo e ferro.

- A adição de vinhaça não modifica as transformações que ocorrem com o fosfato solúvel aplicado ao Regossol, porém a aplicação conjunta de vinhaça mais fosfato solúvel ao Latossol faz com que o nível de fosfatos de cálcio que são as formas mais solúveis de fosfatos sejam mantidas por um tempo mais longo.

- A adição de fosfato insolúvel (fosfato natural) aos solos do experimento aumentou o nível das formas de fósforo ligadas ao cálcio, o que é de se esperar devido ao fato do fosfato natural usado no experimento ser um fosfato de cálcio. Com o decorrer do tempo esse fosfato passa para as formas menos solúveis de P-Al e P-Fe, independente do tipo de solo.

- A adição conjunta de fosfato insolúvel (fosfato natural) e vinhaça, aos solos do experimento conserva esse fosfato de cálcio adicionado por mais tempo como tal.

1. INTRODUÇÃO

A importância do fósforo na nutrição vegetal e animal é fato plenamente reconhecido devendo-se entretanto, ressaltar que o suprimento desse elemento encontra-se no solo.

A quantidade total de fósforo nos solos é bastante variável e pouco esclarece sobre a capacidade de fornecimento desse nutriente aos vegetais, uma vez que a maior parte do fósforo do solo encontra-se numa condição não assimilável pela planta, principalmente nos solos tropicais que tem alta capacidade de fixação de fosfato (CATANI, 1969). Desse fato decorre a necessidade da adição de fertilizantes fosfatados aos solos e, como consequência, o consumo de adubos fosfatados pela agricultura brasileira, vem aumentando a cada ano. Segundo boletim informativo da ANDA (1978) em 1977 foram consumidas 1.533.502 toneladas de P_2O_5 na forma de diferentes fertilizantes fosfatados, sendo que deste total 31% é de produto importado. Todavia, é preciso considerar que, no caso da produção de P_2O_5 , o Brasil possui em exploração duas reservas de rocha fosfática; em uma delas, toda a produção de concentrados obtido é empregado no processo

de solubilização; na outra, parte do minério é vendido para a aplicação direta ao solo (menos de 7% do total do consumo de fertilizantes fosfatados) e parte é encaminhada para o fabrico de fertilizantes fosfatados solúveis, sendo que essa solubilização faz uso de matéria prima importada (GONÇALVES, 1977, ANDA, 1978).

A importância de tais dados para a economia brasileira é ressaltada quando se considera que nossas reservas de fosfatos naturais, poderiam perfeitamente atender nossa demanda se não houvesse o problema da baixa solubilidade desses materiais quando adicionados ao solo.

A influência benéfica da matéria orgânica do solo (natural ou incorporada) sobre a solubilização de fosfatos tem sido registrada pela literatura (STANFORD e PIERRE, 1953; BEAR, 1964; MALAVOLTA, 1967; BUCKMAN e BRADY, 1968), podendo-se desta maneira supor que, havendo uma fonte disponível de matéria orgânica teríamos um processo para aumentar a disponibilidade de fosfato.

As destilarias de álcool ou aguardente produzem como principal resíduo a vinhaça que tem sido uma constante preocupação dos órgãos responsáveis pelo controle da poluição. Tendo em vista o programa governamental denominado Plano Nacional do Álcool, quando a produção de 8.000.000m³ de álcool for atingida, serão produzidos também 104.000.000m³ de vinhaça o que equivale à demanda bioquímica de oxigênio (BOD) gerada por uma população de 77.037.036 habitantes (GLORIA, 1977a) evidenciando como é proibitiva a idéia do despejo desses resíduos nos cursos d'água.

Dessa maneira aliou-se os dois problemas acima descritos e, usando-se como fonte de matéria orgânica a vinhaça procurou-se verificar seu efeito sobre o fósforo do solo (natural ou incorporado, na forma solúvel ou insolúvel).

GLORIA e MATTIAZZO, (1976a); GLORIA e MATTIAZZO, (1976b), verificaram que em condições de laboratório, em experimentos tipo Neubauer, não houve efeito que evidenciasse o aumento da disponibilidade do fósforo em solos onde foi adicionada vinhaça. Uma vez que tais resultados foram opostos ao que se poderia esperar face aquilo que consta na literatura a respeito dos efeitos da matéria orgânica sobre a disponibilidade de fosfato do solo, pretendeu-se contribuir para o esclarecimento das transformações que ocorrem nas formas de fosfato do solo, após a aplicação de vinhaça, realizando este trabalho.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Para facilidade de apresentação a revisão da literatura é apresentada abordando os aspectos principais do assunto, isoladamente.

2.1. Formas de fósforo no solo e fatores que influenciam seu comportamento

2.1.1. Efeito do pH no fósforo do solo

O fósforo inorgânico ocorre nos solos como ânion dos quais o principal é o ânion dihidrogênio fosfato (H_2PO_4^-). O citado ânion é derivado do ácido fosfórico, um ácido triprótico cujas reações e constantes de ionização são representadas como se segue (PRATT, 1966).

Como se pode verificar apenas a primeira ionização do ácido fosfórico ocorre com relativa facilidade e portanto, numa solução aquosa do citado ácido a forma predominante dependerá do pH do meio. Em valores de pH inferiores a 2,1 a forma dominante de fósforo solúvel é H_3PO_4 ; em valores de pH superiores a 12,3 a forma PO_4^{3-} é dominante; HPO_4^{2-} é dominante no intervalo de pH de 7,2 a 12,3. Portanto na faixa de pH da maioria dos nossos solos (4 a 7) o que predominam são os íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} sendo que as plantas absorvem preferencialmente os íons H_2PO_4^- (PRATT, 1966; TISDALE e NELSON, 1966; MALAVOLTA, 1976; GLÓRIA, 1977b).

Tudo o que foi visto sobre pH e formas de fósforo pressupõe a ausência de íons ferro, alumínio e cálcio, uma vez que em função do pH e da concentração dos citados íons presentes no solo poderá haver formação de compostos pouco solúveis de fósforo (PRATT, 1966; TISDALE e NELSON, 1966; GLÓRIA, 1977b).

Com relação à solubilidade dos compostos de fósforo pode-se dizer que a exceção dos fosfatos de metais alcalinos e fosfatos diácidos de metais alcalino terrosos, todos os demais fosfatos são insolúveis (PRATT, 1966).

2.1.2. Formas de fósforo nos solos

A ocorrência de fósforo no solo pode ser resumida da seguinte maneira:

- fósforo inorgânico: incluindo o fósforo do material inorgânico de origem, fósforo de baixa disponibilidade pela fixação do solo e o fósforo presente na solução do solo.

- fósforo orgânico do solo: que inclui todas as formas orgânicas de fósforo inclusive a fração constituinte do "esqueleto" dos microrganismos.

2.1.2.1. Fósforo inorgânico:

A principal característica dos compostos de fósforo é a baixa solubilidade (HSU e JACKSON, 1960; BEAR, 1964; PRATT, 1966; PHILLIPS e WEBB, 1973) e isso explica o fato do fósforo predominar no solo na forma inorgânica insolúvel e, nestas condições, pode aparecer sob forma de diferentes compostos sendo que, para solos ácidos, como é o caso de solos tropicais, estão em evidência as seguintes (MALAVOLTA, 1976).

<u>denominação</u>	<u>fórmula</u>
fluorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
cloroapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
oxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$
strengita	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$
variscita	$\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$

<u>denominação</u>	<u>fórmula</u>
vivianita	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
taranakitas	$\text{M}_3\text{Al}_5\text{H}_6(\text{PO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
	$\text{M} = \text{NH}_4^+ \text{ ou } \text{K}^+$
fosfato tricálcico	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
fosfato bicálcico	CaHPO_4
fosfato monocálcico	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

Os fosfatos de cálcio são as formas mais solúveis dentre as formas inorgânicas de fósforo e tendem a reverter às formas menos solúveis de fosfatos de ferro e alumínio em solos ácidos, e este fato, somado à sua maior disponibilidade às plantas mantêm baixo o nível de fosfatos de cálcio nestes solos. Dessa maneira fosfatos de ferro que são as formas menos solúveis de fósforo tendem a se acumular nos solos ácidos às custas das formas mais solúveis de fósforo e que são respectivamente fosfatos de cálcio e fosfatos de alumínio (MALAVOLTA e PELLEGRINO, 1954; CHANG e JACKSON, 1957b; CHANG e JACKSON, 1958; CATANI e PELLEGRINO, 1960; HSU e JACKSON, 1960; YUAN et alii, 1960; CHANG e CHU, 1961; GRÁCIO e LIMA, 1962; CHANG e JUO, 1963; VOLK e McLEAN, 1963; CATANI e GLÓRIA, 1964; CATANI e BATAGLIA, 1968; CATANI, 1969; JORGE e VALADARES, 1969; SHERMAN, 1971; FERREIRA, 1973; PASQUAL, 1973; BAHIA Fº., 1974; CAVALCANTI, 1974; ENWEZOR, 1977).

A partir desse fato tem sido bastante estudadas as reações do íon fosfato que podem ocasionar a chamada "fixação do ânion", isto é, a passagem do fosfato de formas solúveis para formas insolúveis de fosfato. As atuais evidências (CHANG e CHU, 1961; HSU, 1964; HSU, 1965; PRATT, 1966; TISDALE e NELSON, 1966; BITTENCOURT e ZAMBELLO, 1973; BITTENCOURT e MONTANHEIRO, 1975) levam a admitir que tal fenômeno é devido a um processo em duas etapas: primeiro uma adsorção típica e posteriormente devido à maior proximidade entre os íons e maior concentração, uma reação de fixação, através da formação de compostos pouco solúveis de fósforo.

Embora a fração de fósforo que está ligada ao ferro e alumínio, tenha a condição de mais baixa solubilidade e portanto pouca disponibilidade para os vegetais deve ser salientado que o fósforo em tais condições não é totalmente indisponível para as plantas de forma que um solo com elevado teor desses fosfatos apresenta um potencial de fornecimento do elemento que não pode ser desprezado principalmente quando se considera o ciclo vegetativo da planta e o tempo decorrido desde que o material fosfático é adicionado ao solo (PINTO, 1974; BITTENCOURT e GOMES, 1975; BITTENCOURT et alii, 1977).

Os fosfatos recém precipitados como fosfatos de ferro, fosfatos de alumínio e fosfatos de cálcio são amorfos e nessa condição eles podem ser absorvidos pelas plantas, porém o envelhecimento desses fosfatos provocará a sua cristalização e nestas condições sua disponibilidade é praticamente nula (SHAPIRO, 1958; LAVERTY e McLEAN, 1961; BITTENCOURT e MONTANHEIRO, 1975).

Alguns autores, incluem também na fração inorgânica de fosfato a chamada fração oclusa, constituída principalmente de fosfatos de ferro e alumínio presos (oclusos) em concreções de óxidos hidratados de ferro, cujo conteúdo depende, em qualquer tipo de solo, do pH, da quantidade de óxidos hidratados de ferro e fosfato presentes e do tempo de reação (idade do solo) (CHANG e JACKSON, 1957a). Desde que o processo de oclusão é demorado, os solos mais velhos e mais intemperizados tendem a conter um nível mais alto de formas oclusas de fósforo. Os solos com baixo conteúdo de fósforo ocluso, de acordo com CHANG e JACKSON (1958), são invariavelmente areias quartzosas com praticamente nenhum óxido de ferro. Esse fosfato ocluso é de pouca ou nenhuma utilidade para as plantas (STREL'CHENKO, 1973).

2.1.2.2. Fósforo orgânico:

O conteúdo de fósforo orgânico em solos é bastante variável podendo estar situado numa faixa que vai desde 1 até 90% do fósforo total (BREMNER, 1956; ENWEZOR, 1966; GREB e OLSEN, 1967; BORNEMISZA, 1966; BORNEMISZA e IGUE, 1967; BORNEMISZA et alii, 1967; BUCKMAN e BRADY, 1968; JORGE e VALADARES, 1969; ENWEZOR, 1977).

O fósforo orgânico do solo aparece sob três formas principais (FARES et alii, 1974; MALAVOLTA, 1976):

- ácidos nucleicos e nucleoproteínas, compreendendo de 2 até 10% do fósforo orgânico total e podem liberar seu fosfato pela ação de microrganismos.

- fosfolipídeos - São triglicerídeos do tipo da gordura no qual os grupos hidroxilos do glicerol estão esterificados por compostos contendo fósforo. Segundo MALAVOLTA (1976) esses compostos correspondem a cerca de 2% do fósforo orgânico total, todavia FARES et alii (1974) dizem que esses compostos podem atingir até 50% do fósforo orgânico total.

- ácido fítico e seus derivados - O ácido fítico é um hexa-fosfato de inositol que tem os 12 hidrogênios substituíveis e capazes de formar sais sendo que os sais de cálcio e magnésio são insolúveis. Esses compostos podem ser hidrolizados por microrganismos no solo, liberando fosfatos que podem ser disponíveis às plantas (HANCE e ANDERSON, 1963 citado por FARES et alii, 1974).

Desde que as plantas não absorvem fósforo orgânico, ou absorvem pouco, (PRATT, 1966; TISDALE e NELSON, 1966; VAN DIEST, 1968a) essa forma de fósforo só será benéfica para as plantas depois de sua passagem para formas minerais. Essa mineralização, depende de um grande número de fatores que podem ser reunidos como se segue (THOMPSON et alii, 1954; BIRCH, 1961; HALSTEAD, 1963; HANNAPEL et alii, 1964; BORNEMISZA, 1966; ENWEZOR, 1966; VAN DIEST, 1968):

- Conteúdo de umidade do solo
- Temperatura
- Aeração
- pH
- Conteúdo de fósforo do substrato
- Fertilizantes

A grande maioria dos trabalhos realizados sobre fósforo orgânico no solo, observa que seu destino permanece desconhecido. Somando-se a isso a existência de numerosas formas biológicas de fósforo orgânico no solo e especialmente a presença de frações de fósforo não identificadas, resulta no desenvolvimento de numerosas técnicas de extração e análise sendo que o método de SAUNDERS e WILLIAMS (1955), também conhecido como método de calcinação é o mais empregado por sua simplicidade e facilidade, entretanto, assim como os demais sofre restrições quanto a sua precisão, restrições estas que de acordo com IPINMIDUM (1973) e FARES et alii (1974) são as seguintes:

- O fósforo orgânico pode sofrer hidrólise durante a extração ácida do solo não calcinado.
- Aumento da solubilidade do fósforo inorgânico pela calcinação.
- Remoção incompleta pelo extrator, do ortofosfato libertado na calcinação.
- Degradação incompleta dos fosfatos orgânicos calcinados.

Essas restrições são todas no sentido de subestimar os valores obtidos na análise do fósforo orgânico.

2.2. Efeito da vinhaça e de outras fontes de matéria orgânica aplicadas aos solos

ALMEIDA (1952), PONTES (1959), GLORIA et alii (1972), GLORIA et alii (1973), ARAUJO et alii (1976), RODELLA e FERRARI (1977) realizaram estudos acerca da composição da vinhaça e, dos dados obtidos, nota-se que, independentemente do tipo de matéria prima que lhe deu origem ela pode ser definida como um resíduo líquido orgânico.

GLORIA (1976) num estudo acerca do emprego da vinhaça para fertilização apresenta a composição média de diferentes tipos de vinhaça a saber:

kg Kg/m ³	Tipo de vinhaça			
	Mosto de melaço	Mosto misto	Mosto de caldo	Mosto de mandioca
Carbono (C)	19,2	11,5	5,9	10,2
Nitrogênio (N)	1,2	0,7	0,3	0,5
Fósforo (P ₂ O ₅)	0,2	0,2	0,2	0,1
Potássio (K ₂ O)	7,8	4,6	1,2	4,7
Cálcio (CaO)	3,6	1,7	0,7	1,3
Magnésio (MgO)	1,0	0,7	0,2	0,7
Enxofre (SO ₄ ²⁻)	6,4	3,7	0,6	3,2
Matéria orgânica	63,4	38,0	19,5	32,9
Relação C:N	16,0	16,4	19,7	20,4
pH	4,9	4,6	4,3	-

Por estes dados pode-se observar que a vinhaça além do alto teor de matéria orgânica apresenta um conteúdo relativamente elevado de certos íons dos quais se destacam, potássio, sulfato e cálcio respectivamente.

Portanto, a adição de vinhaça ao solo tendo em vista a sua composição, corresponde em primeiro lugar a uma fertilização orgânica, devendo ser esperados todos os efeitos que lhe são atribuídos e que podem ser reunidos como se segue:

2.2.1. Efeito no pH do solo

De acordo com TISDALE e NELSON (1966), MALAVOLTA (1967), BUCKMAN e BRADY (1968), o processo de decomposição de materiais orgânicos adicionados aos solos envolvem a liberação de ácidos orgânicos e inorgânicos que seriam responsáveis pelo desenvolvimento de condições ácidas nesses solos.

EIRA e CARVALHO (1970) estudando as variações de pH durante a decomposição de diversas fontes de matéria orgânica (composto, palha de cana, torta de algodão e glucose), por microrganismos do solo observaram que com o decorrer do tempo havia elevação do pH do solo e, das fontes de matéria orgânica estudadas, apenas a glucose causava decréscimo no pH.

Esse mesmo efeito foi observado por GLORIA et alii (1976), GLORIA e MATTIAZZO (1976), usando como fonte de matéria orgânica torta de mamona e resíduos de usinas de açúcar e destilarias.

ALMEIDA et alii (1950), ALMEIDA et alii (1951) realizaram estudos acerca do efeito da adição de vinhaça no pH do solo e surpreenderam-se com o fato de haver elevação no pH do mesmo, apesar da acidez da vinhaça. Resultados semelhantes foram obtidos por GLÓRIA e MATTIAZZO (1976a) em experimentos de incubação onde observaram que pela adição de vinhaça o pH do substrato (solo + areia) inicialmente caía (de 5,3 para 4,3), mas de corridos 10 dias voltava ao nível original e daí por diante crescia, podendo, em função do tempo e principalmente do volume de vinhaça aplicado atingir valores superiores a 7,0.

2.2.2. Efeito na disponibilidade de fósforo do solo

SHAPIRO (1958), BEAR (1964), TISDALE e NELSON (1966), MALAVOLTA (1967), BARBER (1968), BUCKMAN e BRADY (1968), SINHA (1972), MALAVOLTA (1976), relatam trabalhos em que a influência da matéria orgânica sobre a solubilização de fosfatos no solo se fez sentir através do fornecimento de ácidos orgânicos capazes de solubilizar fosfatos ou ainda através da complexação de cátions metálicos por radicais orgânicos com a consequente liberação de fosfatos.

LARSEN (1968), observou que quando um fosfato insolúvel, tal como hidroxiapatita, é formado na presença de matéria orgânica ele tem um diâmetro de partícula muito menor do que aquele formado em ausência de matéria orgânica, o que aumentaria a solubilidade do fosfato formado em tais condições. Salientava ainda não ter explicações claras para explicar esse fato.

Outros autores, entretanto, tem dedicado maior atenção à relação entre conteúdo de matéria orgânica dos solos, microrganismos e solubilização de fósforo nesses solos. Nestes trabalhos a matéria orgânica tem sua principal importância no fato de ser fonte de energia para o desenvolvimento de microrganismos do solo.

De acordo com KAILA (1949), DALTON et alii (1952), WAKSMAN (1952), STANFORD e PIERRE (1953), POCHON e BARJAC (1958), ALEXANDER (1961), BEAR (1964), DOMMERGUES e MANGENOT (1970), OTHIENO (1973), a solubilização de fosfatos por ação de microrganismos pode ser devida a diversos mecanismos:

- pela influência direta ou indireta de microrganismos há produção de ácidos orgânicos e inorgânicos capazes de solubilizar fosfatos.

- pela influência direta ou indireta de microrganismos há produção de certas substâncias orgânicas que são capazes de complexar cálcio, ferro e alumínio, de fosfatos libertando o citado íon na solução do solo.

- microrganismos são capazes de utilizar formas insolúveis de fósforo transformando-a em compostos orgânicos, chamados genericamente de fósforo microbiano. Esse fósforo, posteriormente, é liberado sob formas capazes de serem absorvidas pelos vegetais.

EIRA e CARVALHO (1968) e CARVALHO et alii (1969), fizeram estudos visando a determinação dos microrganismos capazes de solubilizar fosfatos em solos tropicais e encontraram que enquanto as bactérias

apresentam pequena capacidade solubilizadora, os fungos apresentaram solubilização muito boa, notadamente o fungo Aspergillus Niger. Tais resultados são entretanto, contrários aos obtidos quando se trabalha em regiões temperadas onde se observa que as bactérias apresentam capacidade solubilizadora maior que a de fungos (MOREAU, 1959). Para essas regiões, inclusive, já existem técnicas de aproveitamento de fosfatos insolúveis pela inoculação dos mesmos com fosfobacterinas (bactérias solubilizadoras de fosfatos) o que aumenta sensivelmente a produção de centeio, arroz, morangueiro, ervilha, trigo e cevada. ZAK e MUKHUTDINOV (1964); ZAREMBA et alii (1966); BARBER e LOUGHMAN (1967); BAJPAI e SUBBA-RAO (1971).

No que se refere à solubilização de fosfatos por fungos deve-se dar importância particular às associações entre fungos e raízes de plantas chamadas associações micorrízicas. Essas associações seriam responsáveis por uma maior absorção de fósforo pelas plantas em função de uma maior área de absorção formada pelas hifas do fungo. (SUBBA-RAO e BAJPAI, 1965; RAMOS et alii, 1968; GRAY e GERDEMANN, 1969; HENDERSON e STONE, 1970; MEJSTRIK, 1970; ROSS, 1971; JACKSON et alii, 1972; ROSS e GILLIAN, 1973).

BARBER (1968), verificou que em solução nutritiva, quando a concentração de fósforo no meio está abaixo de 1 ppm de P, microrganismos fora e na raiz absorvem fósforo e incorporam-no principalmente em ácidos nucleicos reduzindo a quantidade disponível às plantas. Em altas concentrações de fósforo a extensão desse efeito é menos pronunciada porém não pode ser considerado insignificante uma vez que uma absorção de luxo de fósforo ocorre quando microrganismos crescem num meio com alto teor desse

elemento. Essa absorção de luxo já havia sido observada por WAKSHAN (1924) citado por ENWEZOR (1966).

Quando um fertilizante fosfatado solúvel é adicionado ao solo, ele rapidamente perde sua solubilidade devido principalmente a fixações de natureza química e biológica. Das duas, a fixação química tem recebido maiores atenções como bem atestam o número de trabalhos publicados a esse respeito, porém fixação biológica, frequentemente referida como imobilização pode ser de importância especialmente quando se incorpora materiais orgânicos à solos sem fertilização fosfatada suplementar e, mesmo quando essa fertilização é aplicada a imobilização pode ser de importância superior à fixação química porque resulta numa completa "perda" do fósforo imobilizado (KAILA, 1949; ENWEZOR, 1966). ENWEZOR (1976) salienta que a rapidez da imobilização e a relação entre mineralização e fósforo orgânico formado pode determinar efeitos a curto e a longo prazo desse fenômeno, isto é, durante a decomposição do material orgânico adicionado ao solo há uma intensa absorção pelos microrganismos do fósforo solúvel adicionado ao solo. Com o decorrer do tempo (12 semanas) já se pode observar a mineralização do fósforo. Como fonte de matéria orgânica, o autor usou grama seca, grama moída e palha de ervilha.

Além da concentração de fósforo, outros fatores que influenciam a atividade microbiana são pH e fonte de matéria orgânica fornecida como substrato aos microrganismos (KAILA, 1949; ALEXANDER, 1961; BARBER, 1968; LAI e OKAZAKI, 1970; BAJPAI e SUBBA-RAO, 1971a; ENWEZOR, 1976).

Sob este segundo aspecto GLORIA et alii (1976) e GLORIA e MATTIAZZO (1976a) estudaram o efeito da matéria orgânica proveniente da

torta de mamona, bagaço de cana, torta de filtro e vinhaça (estes três últimos resíduos de usinas de açúcar e destilarias), na solubilização de fosfatos no solo em experimentos de laboratório tipo Neubauer e concluíram que, nas condições experimentais não houve efeito benéfico das citadas fontes de matéria orgânica na solubilização de fosfatos no solo; o que concorda com os resultados obtidos por JELNIC e HAJDUKOVIC (1965); BLACK e REITH (1972); NISHITA et alii (1973).

2.2.3. Efeito no poder de retenção de cátions pelo solo

VERDADE (1956); PRATT (1966); TISDALE e NELSON (1966); BUCKMAN e BRADY (1968); VAN RAIJ (1969); JORGE (1972); WUTKE e CAMARGO (1972); MALAVOLTA (1976), são unânimes em afirmar que uma das propriedades químicas da matéria orgânica de maior importância é sua alta capacidade de retenção de cátions.

VAN RAIJ (1969) estudando a capacidade de troca catiônica da fração orgânica e mineral de solos tropicais observou, que a porcentagem média da CTC devida à matéria orgânica era de 74% em horizontes superficiais, decrescendo com a profundidade acompanhando o teor de matéria orgânica. Ainda o mesmo autor observa que a maior capacidade de troca de matéria orgânica em solos com pH mais alto, podia ser devida, além da maior ionização de radicais carboxílicos e fenólicos, à existência de melhores condições para a atividade microbiana e como consequência haveria uma maior evolução da matéria orgânica do solo propriamente dita.

GLÓRIA e MAGRO (1976) em estudos realizados na Usina da Pedra (SP) sobre a utilização agrícola da vinhaça observou a elevação da capacidade de troca de cátions dos solos tratados com vinhaça, elevação esta

proporcionada seja pelo aumento do teor de matéria orgânica do solo, seja pelo fornecimento de íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ trocáveis. Observações semelhantes já haviam sido feitas por VALSECCHI e GOMES (1954) e VALSECCHI (1955) no que diz respeito aos valores S e T (respectivamente soma de bases e total de bases) de solos tratados com vinhaça.

2.2.4. Efeito na população e atividade microbiana do solo

De acordo com WAKSMAN (1952); ALEXANDER (1961); BUCKMAN e BRADY (1968); STANIER et alii (1969); DOMMERGUES e MANGENOT (1970) os microrganismos do solo são capazes de utilizar materiais orgânicos nele presentes como fonte de energia e fonte de carbono para síntese de seu material celular. Ainda segundo esses autores desde que outros elementos nutritivos não estejam ausentes, o aumento no teor de materiais orgânicos do solo provoca um crescimento acentuado de sua população microbiana.

ALEXANDER (1961) observa que a quantidade e tipo de matéria orgânica natural ou adicionada ao solo determina o tamanho e a espécie da população microbiana que ele irá conter, por exemplo, o autor observou que quando adubos verdes eram incorporados ao solo, havia crescimento do número de bactérias neste solo; colheitas maduras aumentavam a população de fungos e o uso de coberturas mortas aumentava indistintamente a população de fungos, bactérias e actinomicetos sendo esses aumentos proporcionais à quantidade de materiais orgânicos adicionados. Essas observações foram posteriormente confirmadas por LAI e OKAZAKI (1970) e ENWEZOR (1976).

BARBER (1968) e DOMMERGUES e MANGENOT (1970) salientam um outro fator que determina a espécie da população microbiana presente no

solo e esse fator é o pH do solo. Neste aspecto observam que os fungos de senvolvem-se melhor em solos ácidos que em solos neutros ou alcalinos. Essa predominância de fungos em solos com pH menor que 5,0 não é devido ao fato de que eles encontrem condições ótimas de crescimento mas, à redução da concorrência de actinomicetos e bactérias que suportam menos a acidez.

ALMEIDA (1953); CAMARGO (1954) verificaram que a vinhaça quando aplicada a um solo aumenta espantosamente sua quantidade de microrganismos com predominância dos fungos Neurospora spp; Aspergillus spp; Penicillium spp; Mucor spp e Streptomices spp. Ainda CAMARGO (1954) observou que quando a vinhaça é aplicada a um solo de alta fertilidade a elevação no número de microrganismos é maior comparativamente ao resultante da aplicação de igual volume de vinhaça em um solo de baixa fertilidade.

Outros efeitos da matéria orgânica em geral é da vinhaça em particular quando aplicados ao solo são encontrados na literatura porém não são mencionados nesta revisão em virtude de não apresentarem interesse para a presente dissertação.

Os efeitos da vinhaça aqui mencionados são considerados como decorrentes do potencial de corretivo orgânico que ela possui e são devem ser encarados quando se aplica quantidades elevadas de resíduo ao solo. De acordo com GLÓRIA (1977c) para doses da ordem e $30-50\text{m}^3/\text{ha}$ de vinhaça de mosto de melaço e de até $100\text{m}^3/\text{ha}$ das vinhaças de mosto misto e de caldo não se deve fazer tal colocação, pois nesses casos a adição da matéria orgânica através da vinhaça não é suficiente para que haja uma ação mais efetiva da matéria orgânica, pelo menos a curto prazo.

2.3. Métodos de fracionamento para fósforo em solos.

Um modo de se avaliar sob que forma o fósforo está presente no solo é através do fracionamento das várias formas seguindo a metodologia de extrações sucessivas proposta por CHANG e JACKSON (1957a) que, embora sujeita a críticas, tem sido uma maneira de se estudar a quantidade dos vários fosfatos inorgânicos do solo, seu modo de formação, seu transporte pelas plantas e suas relações com o tipo de solo (SMITH, 1969). O método de fracionamento de CHANG e JACKSON (1957a) consiste, basicamente, de uma série de extrações sucessivas do solo com: solução normal de NH_4Cl para extrair formas solúveis de fosfato; solução 0,5N de NH_4F pH 7,0 para extrair fosfatos de alumínio; solução 0,1N de NaOH para extrair fosfatos de ferro; solução 0,5N de H_2SO_4 para extrair fosfatos de cálcio. A esta série de quatro extrações em sequência segue-se a redução com ditionito de sódio e extração dos fosfatos de ferro oclusos com citrato de sódio, após o que é feita uma nova extração com NH_4F 0,5N para extração de fosfatos de alumínio oclusos.

A principal crítica ao método de fracionamento de CHANG e JACKSON é a que diz não haver uma separação nítida entre o fósforo ligado ao alumínio e o fósforo ligado ao ferro e sobre esse aspecto o trabalho original de CHANG e JACKSON (1957a) observava que uma pequena porcentagem de fosfato de ferro era dissolvida pela solução 0,5N de NH_4F . Para corrigir essa inconveniência do método sugeriam que uma segunda extração com a citada solução devia ser feita e a quantidade de fósforo obtida nessa segunda extração deveria ser subtraída da quantidade de fósforo ligado ao alumínio obtida na primeira extração. A quantidade de fósforo obtida na

segunda extração com solução 0,5N de NH_4F , multiplicada por dois e somada ao total de fósforo obtido na extração com NaOH fornece a quantidade de fósforo ligado ao ferro.

FIFE (1962) observou que a solução 0,5N de NH_4F pH 7,0 usada por CHANG e JACKSON (1957a) podia também dissolver fósforo ligado ao ferro dando um errôneo alto valor para o fósforo ligado ao alumínio mas podia haver também um efeito oposto, isto é, os fosfatos de alumínio dissolvidos na solução 0,5N de NH_4F pH 7,0 podiam ser adsorvidos nas superfícies de óxidos de ferro livres do solo. Sugeriu então que uma solução alcalina de NH_4F (pH 8,5) seria suficiente para inibir esse fenômeno. Uma solução 0,5N de NH_4F pH 8,5 passou a ser usada por diversos autores e entre eles, FIFE (1963), WILLIAMS et alii (1967), CATANI e BATAGLIA (1968).

O trabalho de FIFE (1962) foi contestado por CHANG e LIAW (1962) que afirmam que o pH da solução de NH_4F entre 7,0 e 8,5 não afeta de modo significativo a quantidade de fósforo extraído.

Na extração do solo com NaOH 0,1N para determinação do fósforo ligado ao ferro, acha-se incluída uma fração variável do fósforo orgânico (CATANI e BATAGLIA, 1968). Ainda esses autores a fim de estudar a extração de fósforo ligado ao ferro com solução de NaOH 0,1N, submeteram amostras de um mesmo solo latossólico a extrações sucessivas com soluções de NH_4Cl , NH_4F e a seguir procederam a um estudo do tempo de agitação com solução de NaOH 0,1N, observando que duas extrações sucessivas com 3 horas de agitação extraíram mais fósforo do que uma única extração de 24 horas. Esse fato pode ser atribuído a uma maior extração de fósforo orgânico,

formas de fósforo ocluso e principalmente fosfatos de cálcio (CHANG e JACKSON, 1957a; CHANG e CHU, 1961).

Todavia problemas dos mais sérios dizem respeito aos fosfatos de cálcio. De acordo com PATEL e MEHTA (1961), PRATT, (1966), a solução 0,5N de NH_4F é capaz de dissolver 90% de fosfato de cálcio dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 85% de fosfato octocálcico. O composto $\text{CaF}_2(\text{HPO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ apresentou-se com 20% solúvel em NH_4F , 60% em NaOH e 20% em H_2SO_4 . Portanto se o fósforo no solo atingiu as formas mais estáveis de apatita, variscita e strengita o processo as fraciona nestas formas, mas se o solo tiver sido fertilizado recentemente e contiver formas mais solúveis de fosfato o processo não as diferencia muito bem. Esse fato é explicado pelo fato de que o fosfato recentemente precipitado no solo tem um tamanho de partícula e estrutura cristalina diferente quando comparado com compostos precipitados há mais tempo. Tais diferenças afetam a solubilidade dos compostos de fósforo. (LAVERTY e McLEAN, 1961; BITTENCOURT e MONTANHEIRO, 1975).

Tendo em vista o que foi exposto nesta revisão bibliográfica pode-se concluir que:

A - Materiais orgânicos adicionados ao solo (com especial destaque para a vinhaça) causam um aumento na sua capacidade de troca catiônica (CTC) e no seu valor pH, sendo esse último efeito contrário àquele relatado na literatura clássica.

B - A forma de fósforo predominante em um determinado solo é função de seu pH e da presença de compostos de ferro, alumínio e cálcio

nesse solo. Se houver uma elevação de pH como a que é provocada pela adição de vinhaça a esses solos, o que se espera é um comportamento do fósforo com tendência a uma maior precipitação sob forma de compostos de ferro, alumínio e cálcio.

C - A adição de materiais orgânicos ao solo influencia a quantidade e a qualidade de sua população microbiana (este último sendo função do pH do solo) e isso poderá ter os seguintes efeitos sobre o fósforo mineral presente no solo:

- O efeito imediato é a imobilização do fósforo. Microrganismos são capazes de utilizar o fósforo presente no solo para a constituição de seu próprio material celular, causando com isso imobilização do fósforo (ou como preferem alguns autores fixações de natureza biológica), esse fósforo poderá ser liberado em formas aproveitáveis para as plantas a curto ou a longo prazo.

- O efeito imediato é a solubilização do fósforo. Pela ação direta ou indireta dos microrganismos poderá haver a solubilização de formas menos solúveis de fósforo.

D - Apesar de todas as inconveniências que são atribuídas ao método de fracionamento de CHANG e JACKSON (1957a), ele foi o método escolhido para se estudar o comportamento do fósforo no solo após a adição de vinhaça, uma vez que o objetivo principal do presente trabalho é o de comparar os níveis das várias formas de fósforo e não a quantidade absoluta das mesmas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Foram empregados dois tipos de solos: Regossol série Ser-tãozinho e Latossol série Iracema cujas características químicas determinadas de acordo com CATANI e JACINTHO (1974) acham-se no Quadro 1.

Algumas características dos solos segundo RANZANI et alii (1966) são descritas no Quadro 2.

Como fonte de fosfato solúvel foi usado o $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ de pureza analítica e como fonte de fosfato insolúvel foi usado o fosfato Alvorada, cuja análise de seus teores em P_2O_5 total e solúvel em água revelou os valores apresentados pelo Quadro 3.

A vinhaça usada no experimento foi obtida na Usina Monte Alegre e sua análise mostrou:

Carbono (% C) = 1,57

Fósforo (% PO_4^{3-}) = 0,02

A quantidade de fosfato usada nos tratamentos foi de 25 mg de P_2O_5 /100g de solo. Essa quantidade foi calculada para elevar o teor do fósforo do solo a um nível alto, aproximadamente 0,30 e.mg PO_4^{3-} /100g solo, de acordo com CATANI e JACINTHO (1974), supondo-se um aproveitamento de 25% do fósforo adicionado.

A vinhaça foi adicionada de modo a aumentar o teor de carbono do solo em 1%.

Quadro 1. Análise química dos solos empregados

Solo Análise	Regossol	Latossol
pH (suspensão 10g solo/25ml água)	5,00	5,20
Carbono (g/100g solo)	0,68	1,88
Cálcio + Magnésio (e.mg/100g solo)	0,20	2,55
Potássio (e.mg/100g solo)	0,09	0,06
Hidrogênio trocável (e.mg/100g solo)	0,25	0,35
Fósforo (e.mg PO_4^{3-} /100g solo)	0,06	0,04

3.2. Montagem do experimento

Em recipientes de plástico foram colocados 250g de solo e nos tratamentos com fosfato insolúvel, esse solo foi intimamente misturado com 181,11mg de fosfato Alvorada. O fosfato solúvel, $Ca(H_2PO_4)_2$, foi adicionado na forma de uma solução que continha 116,28mg de P_2O_5 em

10ml da solução. Nos tratamentos que continham vinhaça, colocou-se 160ml em cada recipiente. A proporção de água adicionada foi de 30% ^{em} o peso do solo (75g de água).

Quadro 2. Algumas características dos solos empregados (segundo RANZANI et alii, 1966)

	Profundidade cm	Horizonte	Relação C/N	Óxido de ferro livre % Fe_2O_3
Regossol	0-25	Ap	8	2,8
série	25-75	C ₁	8	2,3
Sertãozinho	95-250	C ₂	4	2,1
Latossol	0-20	Ap	17	21,1
série	20-55	A ₁₂	23	21,1
Iracema	55-115	A ₃	23	20,9
	115-225	B ₁	23	18,7
	+ 225	B ₂	10	21,4

Quadro 3. Análise dos fosfatos utilizados no experimento

Material fosfático	% P_2O_5 total	% P_2O_5 solúvel em água
Fosfato Alvorada ^(a)	34,51	< 0,01
$Ca(H_2PO_4)_2$	53,75	53,75

(a) o fosfato alvorada apresentou um tamanho de partícula de 100-150 mesh.

O esquema da montagem do experimento acha-se no Quadro 4.

Nos tratamentos com vinhaça houve excesso de água no início, porque a quantidade de vinhaça necessária para elevar o teor de carbono do solo em 1% era alta devido ao baixo teor do elemento nela existente. Essa dificuldade foi contornada, em poucos dias, com a evaporação.

Periodicamente foram retiradas amostras nas quais foram determinados pH, fósforo solúvel em solução 0,05N de H_2SO_4 e as diferentes formas de fósforo.

Quadro 4. Esquema da montagem do experimento

Tratamentos		
Nº	Representação esquemática	Componentes
1	R	Regossol + água
2	L	Latossol + água
3	R + V	Regossol + vinhaça + água
4	L + V	Latossol + vinhaça + água
5	R + V + P _s	Regossol + vinhaça + fosfato solúvel + água
6	L + V + P _s	Latossol + vinhaça + fosfato solúvel + água
7	R + V + P _i	Regossol + vinhaça + fosfato insolúvel + água
8	L + V + P _i	Latossol + vinhaça + fosfato insolúvel + água
9	R + P _s	Regossol + fosfato solúvel + água
10	L + P _s	Latossol + fosfato solúvel + água
11	R + P _i	Regossol + fosfato insolúvel + água
12	L + P _i	Latossol + fosfato insolúvel + água

3.3. Métodos

Para a determinação do pH e do fósforo solúvel em solução 0,05N de H_2SO_4 foi usado o método de CATANI e JACINTHO (1974).

Os métodos empregados para o fracionamento das várias formas de fósforo do solo são aqueles preconizados por CHANG e JACKSON (1957a) com algumas das alterações propostas por CATANI e BATAGLIA (1968). Todavia foram introduzidas novas modificações, após estudos prévios, e os métodos empregados são descritos a seguir.

Extração I - Determinação do fósforo solúvel em solução normal de NH_4Cl que fornece o fósforo solúvel em água e outras formas fracamente ligadas ao solo.

Metodologia empregada na extração I - O método empregado foi idêntico ao descrito por CATANI e BATAGLIA (1968).

Extração II - Determinação do fósforo solúvel em solução de NH_4F 0,5N com pH 8,5 que, fornece o fósforo ligado ao alumínio.

Metodologia empregada na extração II - O método empregado foi idêntico ao descrito por CATANI e BATAGLIA (1968), sendo feitas duas extrações sucessivas a fim de se calcular e corrigir a influência do fósforo ligado ao ferro. Deve-se, todavia, ressaltar a necessidade da adição de 5ml de ácido bórico 0,8M para a complexação do fluoreto que impede o desenvolvimento da cor azul do complexo entre o fósforo e o molibdênio do reativo sulfo-bismuto-molibdico.

Extração III - Determinação do fósforo solúvel em solução de NaOH 0,1N a fim de obter o fósforo ligado ao ferro.

Metodologia empregada na extração III

Obtenção da curva padrão

a. Transferiu-se 0,25; 0,5; 1,0; 3,0; e 4,0ml de solução padrão contendo 10ppm de P, para balões volumétricos de 50ml.

b. Adicionou-se a cada balão 10ml de solução de NaOH 0,1N e neutralizou-se com solução de H_2SO_4 5N até descorar a fenolftaleína.

c. A seguir, adicionou-se 10ml de solução sulfo-bismuto-molibdico e 1ml de ácido ascórbico 3%, agitando-se após adição de cada reativo. O volume foi completado com água destilada e homogeneizou-se a solução. A leitura foi feita 10 minutos após a adição do último reativo usando-se colorímetro Lange com filtro vermelho.

Método para o solo

a. O solo contido no tubo de centrífuga após extração II (fósforo solúvel em solução 0,5N de NH_4F pH 8,5) foi tratado por 2 vezes consecutivas, com 25ml de solução saturada de NaCl, removendo-se e rejeitando-se o líquido sobrenadante após cada agitação (15 minutos) seguida de centrifugação (5 minutos a 2500-3000 rpm).

b. Adicionou-se ao solo contido no tubo de centrífuga 50ml de solução de NaOH 0,1N arrolhou-se e agitou-se durante 3 horas.

c. A suspensão foi centrifugada durante 15 minutos a 2500-3000 rpm, foi recentrifugada quando necessário, separou-se e conservou-se o sobrenadante.

d. Foi feita uma segunda extração com solução de NaOH 0,1N e reservou-se o solo para a extração IV.

e. Foram transferidos 10ml do sobrenadante obtido em c ou d para outro tubo de centrífuga. Neutralizou-se com H_2SO_4 5N até descolorar a fenolftaleína. Adicionou-se mais 1,5ml de H_2SO_4 e esperou-se até os colóides do solo precipitarem.

f. A suspensão obtida em e foi centrifugada durante 5-10 minutos até a deposição do material sólido.

g. Transferiu-se o sobrenadante para balão volumétrico de 50ml e neutralizou-se com solução de NaOH 5N em presença de fenolftaleína. A seguir procedeu-se conforme item c da obtenção da curva padrão na extração III.

h. Calculou-se a concentração de fósforo em ppm de P no solo através de equações de regressão, somando-se os resultados obtidos nas duas extrações com NaOH 0,1N. A esse resultado somava-se ainda duas vezes a quantidade de fósforo extraída na 2a. extração com NH_4F 0,5N pH 8,5.

Extração IV - Determinação do fósforo solúvel em solução de H_2SO_4 0,5N, a fim de obter o fósforo ligado ao cálcio.

Metodologia empregada na extração IV

Obtenção da curva padrão

a. Transferiu-se 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0; e 4,0ml da solução padrão contendo 10 ppm de P para balões volumétricos de 50ml.

b. Adicionou-se 25ml de solução de H_2SO_4 0,5N a cada um dos balões e neutralizou-se com NaOH 5N em presença de fenolftaleína.

c. Adicionou-se, ainda, 10ml do reativo sulfo-bismuto-molibdico, 1ml de ácido ascórbico a 3%, agitando-se após a adição de cada reativo. Completou-se o volume e homogeneizou-se. A leitura foi feita 10 minutos após a adição do último reativo usando-se colorímetro Lange com filtro vermelho.

Método para o solo

a. O solo contido no tubo da centrífuga, após a extração III, foi tratado por 2 vezes consecutivas, com 25ml de solução saturada de NaCl, removendo-se e rejeitando-se o líquido sobrenadante após cada agitação (15 minutos) seguida de centrifugação (5 minutos a 2500-3000rpm).

b. Foi adicionado, ao solo contido no tubo, 50ml de solução 0,5N de H_2SO_4 , arrolhou-se e agitou-se durante uma hora.

c. A suspensão foi centrifugada durante 5 minutos até o líquido sobrenadante ficar claro, isto é, livre de material em suspensão, o sobrenadante foi separado e conservado.

d. Procedeu-se a uma segunda extração com solução H_2SO_4 0,5N e reservou-se o solo para a extração V.

e. Transferiu-se 25ml do líquido sobrenadante (item c ou item d para balão volumétrico de 50ml e neutralizou-se em presença de fenolftaleína, com NaOH 5N.

f. Procedeu-se a seguir conforme o indicado pelo item c da obtenção da curva padrão da extração IV. Calculou-se a concentração do fósforo em ppm de P no solo através de equação de regressão, somando-se os resultados obtidos nas duas extrações com H_2SO_4 0,5N.

Extração V - Determinação do fósforo orgânico - O fósforo orgânico foi determinado por diferença entre o teor extraído com solução de H_2SO_4 0,5N de amostra de solo submetida à ação de temperatura de 550°C durante uma hora e o teor extraído pela mesma solução de H_2SO_4 0,5N de amostra de solo sem calcinar, de acordo com técnica preconizada por SAUNDERS e WILLIAMS (1955) e também citado por CATANI e BATAGLIA (1968).

Extração VI - Determinação do fósforo total

Metodologia empregada para a extração VI

Obtenção da curva padrão

a. Transferiu-se 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0ml de solução padrão contendo 10 ppm de P para balões volumétricos de 50ml.

b. Adicionou-se 20-30ml de água destilada e neutralizou-se com NaOH 5N em presença de fenolftaleína.

c. Adicionou-se 10ml do reativo sulfo-bismuto-molibdico, 1ml de solução de ácido ascórbico a 3%, agitando-se após cada adição. Completou-se o volume com água destilada e homogeneizou-se a solução. A leitura foi feita em colorímetro Lange com filtro vermelho.

Método para o solo

a. Pesou-se 0,500g de terra fina seca em estufa e transferiu-se para tubo de centrífuga.

b. Adicionou-se 10ml de HCl, 3ml de HNO_3 (6ml para o Latosol) e 5ml de H_2SO_4 .

c. Aqueceu-se brandamente até o desenvolvimento de fumos brancos. Após esfriamento do material foram adicionados 20-30ml de água destilada.

d. Filtrou-se a solução para balão volumétrico de 100ml, lavando-se o Kjeldahl e o filtro com água destilada. O volume foi completado e homogeneizou-se a solução.

e. Transferiu-se uma alíquota de 5ml da solução para balão volumétrico de 50ml, neutralizou-se com NaOH 5N em presença de fenolftaleína e procedeu-se conforme item c da obtenção da curva padrão para a extração VI. Calculou-se a concentração de fósforo total em ppm de P no solo através de equação de regressão.

4. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Foram feitas 6 amostragens em cada tratamento no transcorrer do experimento que durou 183 dias. Os resultados obtidos na determinação do pH encontram-se no Quadro 5 para os tratamentos com Regossol e no Quadro 6 para os tratamentos com Latossol.

Quadro 5. Variação do pH do substrato, nos tratamentos com Regossol, durante o transcorrer do experimento.

Tempo(dias) Tratamento	30	60	91	122	151	183
1	5,1	4,6	4,2	4,2	4,2	4,9
3	6,5	7,3	7,7	7,8	7,6	7,5
5	7,4	7,6	7,7	7,8	7,7	7,5
7	6,8	7,4	7,8	7,9	7,7	7,5
9	4,9	4,7	4,4	4,4	4,3	4,9
11	5,1	4,9	4,5	4,5	4,4	4,9

Quadro 6. Variação do pH do substrato nos tratamentos com Latossol, durante o transcorrer do experimento

Tempo(dias) Tratamento	30	60	91	122	151	183
2	4,9	5,0	4,9	4,9	4,7	5,1
4	6,4	6,6	6,7	6,8	6,6	6,6
6	6,5	6,7	6,7	6,8	6,6	6,6
8	6,5	6,7	6,7	6,7	6,6	6,6
10	5,0	5,0	5,0	4,9	4,8	5,1
12	5,0	5,1	5,0	4,9	4,8	5,2

Pelos dados dos Quadros 6 e 7 observa-se que 183 dias após a adição de vinhaça o pH do Regossol passou de 5,0 para 7,5. Para o Latossol essa elevação foi de 5,2 para 6,6. É de se notar também que 30 dias após a adição de vinhaça o pH do tratamento 3 (Regossol + vinhaça) foi menor que nos tratamentos 5 e 7 (Regossol + vinhaça + fosfato) o mesmo ocorrendo com o Latossol, sugerindo uma maior atividade microbiana quando se adiciona juntamente com o material orgânico uma fonte de fósforo. Isso concorda com o observado por CAMARGO (1954) que relatou que a população microbiana é muito maior num solo fértil do que num de baixa fertilidade quando ambos são tratados com igual volume de vinhaça. o pH máximo em ambos os solos foi notado aos 122 dias após a adição de vinhaça.

Com os resultados obtidos no fracionamento das diferentes formas de fósforo do solo foram construídas as Figuras 1, 2, 3, 4 e 5 as quais relacionam tratamento, formas de fósforo ligadas ao alumínio (P-Al), formas de fósforo ligadas ao ferro (P-Fe), formas de fósforo ligadas ao cálcio (P-Ca), pH e tempo da amostragem para os tratamentos com Regossol. As Figuras 6, 7, 8, 9, 10 mostram as mesmas relações correspondentes aos tratamentos com Latossol.

Figura 1. pH e formas de fósforo nos tratamentos com Regossol após 30 dias do início do experimento

Figura 2. pH e formas de fósforo nos tratamentos com Regosol após 60 dias do início do experimento

Figura 3. pH e formas de fósforo nos tratamentos com Regossol após 90 dias do início do experimento

Figura 4. pH e formas de fósforo nos tratamentos com Regossol após 122 dias do início do experimento

Figura 5. pH e formas de fósforo nos tratamentos com Regossol após 183 dias do início do experimento

Figura 7. pH e formas de fósforo nos tratamentos com Latossol após 60 dias do início do experimento

Figura 8. pH e formas de fósforo nos tratamentos com Latossol após 91 dias do início do experimento

Figura 9. pH e formas de fósforo nos tratamentos com Latossol após 122 dias do início do experimento

Figura 10. pH e formas de fósforo nos tratamentos com Latossol após 183 dias do início do experimento

Apesar de existir uma variação acentuada nos níveis das várias formas de fósforo no Regossol (R) e no Latossol (L) nas várias amostragens, conforme se verifica pelo exame das figuras, pode-se afirmar que em ambos os solos a fração de fósforo ligada ao ferro é dominante, sendo seguida pelas frações de fósforo ligadas ao cálcio. As formas de fósforo ligadas ao alumínio são inferiores quando consideradas em relação às duas já citadas anteriormente.

A adição de vinhaça aos solos provoca elevação no teor de fósforo total dos mesmos, aumento esse proporcionado pelo fósforo proveniente da vinhaça e que se refletiu, principalmente, na elevação do teor de P-Fe. Esse efeito é mais visível no Latossol que é um solo com alto teor de Fe_2O_3 livre.

Nos tratamentos com vinhaça, independente do tipo de solo a forma de fosfato dominante é P-Fe, a seguir vem P-Ca e por último, num nível bastante inferior vem P-Al.

No Regossol a adição de fosfato solúvel provoca aumento nos níveis de P-Fe e P-Al, permanecendo o teor de P-Ca no mesmo nível apresentado pelo tratamento testemunha. O aumento no teor de P-Al, é em relação ao tratamento testemunha, muito maior que o aumento verificado no teor de P-Fe. Todavia nesses solos, devido ao maior teor de P-Fe já existente o fósforo se distribuiu nas seguintes frações em ordem decrescente P-Fe > P-Al > P-Ca. A adição conjunta de vinhaça mais fosfato solúvel ao Regossol não modifica as transformações que ocorrem com o fosfato solúvel.

No Latossol a adição de fosfato solúvel provoca uma elevação acentuada no teor de P-Fe, o que é de se esperar devido ao alto teor de Fe_2O_3 livre nele presente. Pode-se observar também o aumento no teor de P-Al, porém esse aumento é relativamente pequeno quando comparado com o verificado para o P-Fe. O nível de P-Ca permaneceu o mesmo do solo testemunha. Nesse tratamento (Latossol mais fosfato solúvel) o fósforo se distribuiu até os 90 dias nas seguintes frações em ordem decrescente $\text{P-Fe} > \text{P-Ca} > \text{P-Al}$. Após 122 dias houve inversão entre as frações P-Ca e P-Al ficando a distribuição da seguinte forma $\text{P-Fe} > \text{P-Al} > \text{P-Ca}$, o que vem em apoio à teoria de que formas mais solúveis de fósforo como é o caso do P-Ca transformam-se nas formas menos solúveis de P-Al e P-Fe.

A adição conjunta de fosfato solúvel e vinhaça ao Latossol provoca elevação nos seus teores de P-Fe, P-Ca e P-Al sendo o aumento no teor de P-Fe muito maior do que o verificado para P-Al. Neste tratamento o quadro geral que se apresentou até os 183 dias de duração do experimento é: a fração P-Fe é dominante sobre P-Ca e esta sobre P-Al, podendo-se com isso dizer que no Latossol a aplicação de vinhaça possibilitou que o fósforo solúvel adicionado permanecesse mais tempo como fosfato de cálcio.

A adição de fosfato natural (fosfato insolúvel) ao Regossol provocou, inicialmente, uma elevação no teor das três formas de fósforo analisadas (P-Fe, P-Ca e P-Al), sendo que esse aumento é maior no teor das formas de fósforo ligadas ao cálcio conforme já era esperado, uma vez que o fosfato natural é um fosfato de cálcio.

Todavia, com o decorrer do tempo, o teor de P-Ca diminui e aumenta o teor de P-Al e P-Fe de forma que no final do experimento tem-se a seguinte distribuição das formas de fósforo: $P-Fe > P-Ca > P-Al$.

No Latossol 30 dias após a adição de fosfato natural (fosfato insolúvel) houve aumento nos teores de P-Ca e P-Fe, com o teor de P-Al praticamente igual à testemunha. Aos 90 dias o teor de cálcio começa a decrescer e o teor de P-Al aumenta atingindo um máximo aos 122 dias e a partir daí o teor de P-Al decresce, aumentando o P-Fe. Nesse tratamento as formas de fósforo estão reunidas na seguinte ordem decrescente $P-Fe > P-Ca > P-Al$.

A adição conjunta de vinhaça mais fosfato natural (fosfato insolúvel) aos dois solos usados no experimento provoca efeitos similares, traduzido por um aumento no nível de P-Ca e isso permaneceu até os 183 dias de duração do experimento, isto quer dizer que a adição de vinhaça conserva o fosfato natural adicionado na forma de fosfato de cálcio por um tempo relativamente maior.

A adição de vinhaça ao solo provoca uma ativação da vida microbiana e isso poderá provocar a curto prazo uma imobilização do fósforo adicionado, este fato seria traduzido por um aumento no teor de fósforo orgânico do solo (ENWEZOR, 1966).

Todavia, o teor de fósforo orgânico permaneceu praticamente constante em todos os tratamentos no período de 30 a 183 dias de duração do experimento (Tabelas A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12) o que pode levar às interpretações:

- a imobilização verificou-se antes da 1ª amostragem (30 dias)

- parte do fósforo orgânico foi extraído juntamente com o fósforo ligado ao ferro na extração III que, segundo CATANI e BATAGLIA (1968) é capaz de extrair parte do fósforo orgânico.

Os Quadros 7 e 8 permitem observar o aumento na quantidade de fósforo extraído com H_2SO_4 0,05N nos diversos tratamentos e nos diferentes períodos, aumento esse devido à adição aos solos de materiais contendo fósforo (vinhaça, fosfato solúvel e fosfato insolúvel) e não a um aumento no teor de "fósforo disponível". Observa-se também o maior teor de fósforo nos tratamentos com Regossol evidenciando haver uma maior extração de fósforo neste solo quando comparado com o Latossol, podendo-se com isso dizer que o Regossol retém o fósforo adicionado com menos firmeza sob forma de P-Al e P-Ca enquanto que o Latossol retém o fósforo adicionado principalmente sob forma de P-Fe e essa forma de fósforo dificilmente é extraída pelo H_2SO_4 0,05N (ou não é extraída em nível equivalente às demais formas).

Quadro 7. Teores de fósforo em ppm P, extraídos com solução 0,05N de H_2SO_4 nos diferentes tratamentos com Regossol e nos diferentes tempos

Tratamento \ Tempo(dias)							
	0	30	60	91	122	151	183
1	6	7	7	7	7	6	6
3	-	34	30	30	31	29	31
5	-	87	93	82	87	90	56
7	-	119	113	98	107	113	62
9	-	68	73	50	49	46	35
11	-	90	85	73	74	71	78

Quadro 8. Teores de fósforo, em ppm de P, extraídos com solução 0,05N de H_2SO_4 , nos diferentes tratamentos com Latossol e nos diferentes tempos

Tratamento \ Tempo(dias)							
	0	30	60	91	122	151	183
2	4	5	5	4	5	4	4
4	-	17	15	13	12	12	14
6	-	40	36	37	33	34	37
8	-	75	75	66	77	74	74
10	-	36	32	29	26	27	27
12	-	64	62	62	53	52	55

5. CONCLUSÕES

De tudo que foi exposto pode-se concluir que:

- O fosfato solúvel aplicado aos solos tem diferentes destinos conforme o tipo de solo onde ele é aplicado. No Regossol que é um tipo de solo com baixo teor de Fe_2O_3 livre o fósforo precipita-se preferencialmente como compostos de alumínio. No Latossol que é um solo com alto teor de Fe_2O_3 livre o fosfato aplicado é encontrado como compostos de fósforo e ferro.
- A adição de vinhaça não modifica as transformações que ocorrem com o fosfato solúvel aplicado ao Regossol, porém a aplicação conjunta de vinhaça mais fosfato solúvel ao Latossol faz com que o nível de fosfatos de cálcio que são as formas mais solúveis de fosfatos sejam mantidos por um tempo mais longo.

- A adição de fosfato natural (fosfato insolúvel) aos solos do experimento aumentou o nível das formas de fósforo ligadas ao cálcio o que é de se esperar devido ao fato do fosfato natural ser um fosfato de cálcio. Com o decorrer do experimento esse fosfato passa para as formas menos solúveis de P-Al e P-Fe, independente do tipo de solo.
- A adição conjunta de vinhaça mais fosfato natural (fosfato insolúvel) aos solos do experimento conserva esse fosfato de cálcio adicionado por mais tempo como tal.

6. SUMMARY

The objective of the present research was to study the behavior of phosphorus in soils treated with vinasse.

In carrying out the experiment, two different types of soils (Regosol, Sertãozinho series, and Latosol, Iracema series) were used, where, according to the treatment, soluble phosphates, insoluble phosphates, vinasse and water were incorporated. Samples were taken periodically from each treatment and, using methodology proposed by CHANG and JACKSON(1957a), determinations of pH, phosphorus soluble in 0.05N H_2SO_4 and the different forms of phosphorus were made.

The results obtained lead to the following conclusions:

- Soluble phosphates added to the soil reacted in different ways, depending on the type of soil where it is applied. In Regosol, a low free Fe_2O_3 soil, phosphorus precipitates, mainly in the form of aluminum compounds. In Latosol, a high free Fe_2O_3 soil, the applied phosphate is found in the form of phosphorus and iron compounds.

- The addition of vinasse does not modify the transformations which occur with soluble phosphate applied to Regosol. However, the joint application of vinasse and soluble phosphate to Latosol causes the level of calcium phosphates to remain longer in the soil. This is important because calcium phosphate is the most soluble form of phosphate.

- The addition of insoluble phosphate (natural phosphate) to soils in the experiment increased the level of forms of phosphorus associated with calcium. This was to be expected since the natural phosphate used in the experiment is a calcium phosphate. With the passing of time, this phosphate is transformed into less soluble forms of P-Al and P-Fe, irrespective of soil type.

- The joint addition of insoluble phosphate (natural phosphate) and vinasse to soils in the experiment maintains this added calcium phosphate as such for a longer period of time.

7. BIBLIOGRAFIA CITADA

ALEXANDER, M., 1961. Introduction to Soil Microbiology. New York, John Wiley, 472 p.

ALMEIDA, J.R., G.RANZANI e O.VALSECCHI, 1950. La vinasse dans l'agriculture. Boletim do Instituto Zimotécnico, Piracicaba, nº 1, 21 p.

ALMEIDA, J.R., G. RANZANI e O. VALSECCHI, 1951. L'emploi de la vinasse dans l'agriculture. Boletim do Instituto Zimotécnico, Piracicaba, nº 2, 16 p.

ALMEIDA, J.R., 1952. O problema da vinhaça em São Paulo. Boletim do Instituto Zimotécnico, Piracicaba, nº 3, 24 p.

ALMEIDA, F.P., 1953. Interferência dos fungos na adubação do solo pela vinhaça. Boletim do Instituto Zimotécnico, Piracicaba, nº 5, 9 p.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS, 1978. Setor Fertilizantes; Produção e consumo: 1969-1983. São Paulo, 81 p.

- ARAUJO, N.Q., A.S.VISCONTI, H.E.CASTRO, H.G.B.SILVA, M.H.A.FERRAZ e M. SALLES FILHO, 1976. Produção de biomassa fúngica de vinhoto. Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, 88(6):479-489.
- BAHIA FILHO, A.F.C., 1974. Fósforo em Latossolo do Estado de Minas Gerais: intensidade, capacidade tampão, quantidade de fósforo "disponível" e crescimento vegetal. Viçosa, UFV, 69 p. (Dissertação de M.S.)
- BAJPAI, P.D. e W.V.B.SUBBA-RAO, 1971a. Phosphate solubilizing bacteria. I. Solubilization of phosphate in liquid culture by selected bacteria as affected by different pH values. Soil Science and Plant Nutrition, Tokyo, 17:41-43.
- BAJPAI, P.D. e W.V.B.SUBBA-RAO, 1971b. Phosphate solubilizing bacteria. III. Soil inoculation with phosphorus solubilizing bacteria. Soil Science and Plant Nutrition, Tokyo, 17:46-53.
- BARBER, D.A., 1968. Effects of microorganisms on the absorption of inorganic nutrients by plants. In: Symposium on the Use of Isotopes and Radiation in Soil Organic-Matter Studies, Vienna, IAEA, p.365-375.
- BARBER, D.A. e B.C.LOUGHMAN, 1967. The effect of microorganisms on the absorption of inorganic nutrients by intact plants. II. Uptake and utilization of phosphate by barley plants grown under sterile and non-sterile conditions. Journal of Experimental Botany, Oxford, 18:170-176.
- BEAR, F.E., 1964. Chemistry of the Soil. 2.ed. New York, Reinhold, 515 p.

- BIRCH, H.F., 1961. Phosphorus transformations during plant decomposition. Plant and Soil, The Hague, 15(4):347-366.
- BITTENCOURT, V.C. e E.ZAMBELLO JUNIOR, 1973. Comportamento do fósforo em solos tropicais. I. Isotermas de adsorção. Boletim Científico do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, nº 12, 23 p.
- BITTENCOURT, V.C. e M.N.S.MONTANHEIRO, 1975. Retenção do fósforo (^{32}P) por óxidos de ferro sintéticos. Boletim Científico do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, nº 26, 18 p.
- BITTENCOURT, V.C. e V.B.GOMES, 1975. Avaliação da disponibilidade de P de fosfatos de ferro e de alumínio. Boletim Científico do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, nº 35, 18 p.
- BITTENCOURT, V.C., J.ORLANDO FILHO e E.ZAMBELLO JUNIOR, 1977. Determination of available P for sugarcane in tropical soils extracted with H_2SO_4 0,5N. In: Proceedings of the XVI Congress International Society of Sugar Cane Technologists, São Paulo, v. 2, p. 1175-1186.
- BLACK, A.L. e L.L. REITH, 1972. Phosphorus and nitrate nitrogen immobilization by wheat straw. Agronomy Journal, Washington, 64:782-785.
- BORNEMISZA, E., 1966. Organic phosphorus in tropical soils. Turrialba, 16: 33-38.
- BORNEMISZA, E. e K.IGUE, 1967. Comparison of three methods for determining organic phosphorus in Costa Rica Soils. Soil Science, New Brunswick, 103:347-353.

- BORNEMISZA, E., L.S.VIEIRA, e K. IGUE, 1967. The method of MEHTA et al modified for determination of organic phosphorus in soils high extractable iron. Proceedings of the Soil Science Society of America, Madison, 31:576-577.
- BREMNER, J.M., 1956. Some Soil organic matter problems Soils and Fertilizers, Farnham Royal, 29(2):115-123.
- BUCKMAN, H.O. e N.C.BRADY, 1968. Natureza e Propriedade dos Solos. 2.ed. São Paulo, Livraria Freitas Bastos, 594 p.
- CAMARGO, R., 1954. O desenvolvimento da flora microbiana nos solos tratados com vinhaça. Boletim do Instituto Zimotécnico, Piracicaba, nº 9, 44 p.
- CARVALHO, P.C.T., A.F.da EIRA e D.PELLEGRINO, 1969. Solubilização quantitativa de fosfatos insolúveis por algumas espécies dos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium*. Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 26:173-185.
- CATANI, R.A. e D.PELLEGRINO, 1960. Avaliação da capacidade de fixação de fósforo pelo solo. Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 17:20-27.
- CATANI, R.A. e N.A.da GLÓRIA, 1964. Evaluation of the capacity of phosphorus fixation by the soil through the isotopic exchange using P^{32} . Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 21:230-237.

- CATANI, R.A. e O.C.BATAGLIA, 1968. Formas de ocorrência do fósforo no solo latossólico roxo. Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 25:99-119.
- CATANI, R.A., 1969. A fixação do fósforo por alguns solos do Brasil e a adubação fosfatada. Revista Agronômica, Lisboa, 52:83-87.
- CATANI, R.A. e A.O.JACINTHO, 1974. Avaliação da Fertilidade do Solo; Métodos de análise. Piracicaba, Livro-Ceres, 61 p.
- CAVALCANTI, F.J.A., 1974. Alguns aspectos da fixação do fósforo por solos da região de Piracicaba. Piracicaba, ESALQ/USP, 62 p. (Dissertação de mestrado).
- CHANG, S.C. e M.L.JACKSON, 1957a. Fractionation of soil phosphorus. Soil Science, New Brunswick, 84,133-144.
- CHANG, S.C. e M.L.JACKSON, 1957b. Solubility product of iron phosphate. Proceedings of Soil Science Society of America, Madison, 21:265-269.
- CHANG, S.C. e M.L.JACKSON, 1958. Soil phosphorus in some representative soils. Journal of Soil Science, Oxford, 9:109-119.
- CHANG, S.C. e W.K.CHU, 1961. The fate of soluble phosphate applied to soils. Journal of Soil Science, Oxford, 12:286-293.
- CHANG, S.C. e F.W.LIAW, 1962. Separation of aluminum phosphate from iron in soils. Science, Washington, 136:386.

- CHANG, S.C. e S.R.JUO, 1963. Available phosphorus in relation to forms of phosphates in soils. Soil Science, New Brunswick, 95:91-95.
- DALTON, J.D., G.C.RUSSEL, D.H.SIELING, 1952. Effect of organic matter on phosphate availability. Soil Science, New Brunswick, 73:173-181.
- DOMMERGUES, Y. e F.MANGENOT, 1970. Écologie Microbienne du Sol. Paris, Masson, 796 p.
- EIRA, F.A. e P.C.T.CARVALHO, 1968. Levantamento de microrganismos solubilizadores de fosfatos. In: XX Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, São Paulo, USP, p. 266-267.
- EIRA, F.A. e P.C.T.CARVALHO, 1970. A decomposição da matéria orgânica pelos microorganismos do solo e sua influência nas variações de pH. Revista da Agricultura, Piracicaba, 45:15-21.
- ENWEZOR, W.O., 1966. The biological transformation of phosphorus during the incubation of a soil treated with soluble inorganic phosphorus and with fresh and rotted organic materials. Plant and Soil, The Hague, 25: 463-466.
- ENWEZOR, W.O., 1976. The mineralization of nitrogen and phosphorus in organic materials of varying C:N e C:P ratios. Plant and Soil, The Hague, 44:237-240.
- ENWEZOR, W.O., 1977. Soil testing for phosphorus in some nigerian soils. III. Forms of phosphorus in soils of Southeastern Nigeria and their relationship to plant available phosphorus. Soil Science, New Brunswick, 124:27-33.

FARES, F., J.C.FARDEAU e F.JACQUIN, 1974. Quantitative survey of organic phosphorus in different soil types. Phosphorus in Agriculture, London, 63:25-40.

FERREIRA, M.E., 1973. Estudos sobre a fixação de fosfato nos latossolos roxo e vermelho escuro, fase arenosa de Jaboticabal. Jaboticabal, S.P., FMVAJ, 165 p. (Tese de doutoramento).

FIFE, C.V., 1962. An evaluation of amonium fluoride as a selective extractant for aluminum-bound soil phosphate. III. Detailed studies on selected soils. Soil Science, New Brunswick, 93:113-126.

FIFE, C.V., 1963. An evaluation of amonium fluoride as a selective extractant for aluminum-bound soil phosphate. IV. Detailed studies on soils (2). Soil Science, New Brunswick, 96:111-120.

GLÓRIA, N.A. da, A.G.SANTA ANA e H.MONTEIRO, 1972. Composição dos resíduos de usinas de açúcar e destilarias de álcool durante a safra canavieira. Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, 80(5):542-548.

GLÓRIA, N.A.da, A.G.SANTA ANA e E.BIAGI, 1973. Composição dos resíduos de usinas de açúcar e destilarias. Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, 81(6):78-87.

GLÓRIA, N.A.da, 1975. Utilização agrícola da vinhaça. Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, 86:397-403.

GLÓRIA, N.A.da, 1976. Emprego da Vinhaça para Fertilização. Piracicaba, Codistil, n.p.

- GLÓRIA, N.A.da, D.PELLEGRINO e M.E.MATTIAZZO, 1976. Efeito da matéria orgânica na solubilização de fosfatos no solo. I- Efeito da torta de mamonha. Revista da Agricultura, Piracicaba, 51(3/4):253-261.
- GLÓRIA, N.A.da e J.A.MAGRO, 1976. Utilização agrícola de resíduos de usinas de açúcar e destilarias na Usina da Pedra. In: Anais do IV Seminário COPERSUCAR da Agro-Indústria Açucareira, Águas de Lindoia, S.P., Copersucar, S.P., p. 163-180.
- GLÓRIA, N.A.da e M.E.MATTIAZZO, 1976a. Efeito da matéria orgânica na solubilização de fosfatos no solo. II- Efeito de resíduos de usinas de açúcar e destilarias (bagaço de cana, torta de filtro e vinhaça). Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, 88(5):386-395.
- GLÓRIA, N.A.da e M.E.MATTIAZZO, 1976b. Efeito da matéria orgânica na solubilização de fosfatos no solo. III- Efeito de resíduos de destilarias (vinhaça). Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, 45:55-62.
- GLÓRIA, N.A.da, 1977a. Aproveitamento de resíduos agro-industriais: palestra. Piracicaba, ESALQ/USP, 9 p. (Curso de pós-graduação em economia agrária).
- GLÓRIA, N.A.da, 1977b. Fósforo no solo: Aula. Piracicaba, ESALQ/USP, 15 p. (Curso de pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas).
- GLÓRIA, N.A.da, 1977c. Uso de resíduos de destilação na agricultura: Palestra. In: 2º Simpósio de Fermentação Alcoólica, Piracicaba, ESALQ, 11 p.

GONÇALVES, J.A.T.D., 1977. Indústria de Fertilizantes; Presente e Futuro.

In: I Semana de Fertilizantes, Piracicaba, Centro Acadêmico "Luiz de Queiroz", 32 p.

GRACIO, J.T.M. e N.O.LIMA, 1962. Phosphorus fixation in acid soils. II- The effect of chelates, lime and silicates on phosphorus fixation.

Agronomia Lusitana, Oeiras, 24:289-300.

GRAY, L.E. e J.W. GERDEMANN, 1969. Uptake of phosphorus (^{32}P) by vesicular arbuscular mycorrhizal. Plant and Soil, The Hague, 38:415-422.

GREB, B.W. e S.R.OLSEN, 1967. Organic phosphorus in calcareous Colorado soils. Proceedings of Soil Science Society of America, Madison, 31: 85-89.

HALSTEAD, R.L., 1963. Phosphatase activity of soils as influenced by lime and other treatments Canadian Journal of Soil Science, Ottawa, 44:137-144.

HANNAPEL, R.J., W.H.FULLER e R.H.FOX, 1964. Phosphorus movement in a calcareous soil. II- Soil microbial activity and organic phosphorus movement. Soil Science, New Brunswick, 97:421-427.

HENDERSON, G.S. e E.L.STONE JR., 1970. Interaction phosphorus availability, mycorrhizal and soil fumigation on coniferous seedling. Proceedings of Soil Science Society of America, Madison, 34:314-318.

HSU, P.H. e M.L.JACKSON, 1960. Inorganic phosphate transformation by chemical weathering in soils as influenced by pH. Soil Science, New Brunswick, 90:16-24.

HSU, P.H., 1964. Adsorption of phosphate by aluminum and iron in soils. Proceedings of Soil Science Society of America, Madison, 28:474-478.

HSU, P.H., 1965. Fixation of phosphate by aluminum and iron in acid soils. Soil Science, New Brunswick, 99:398-402.

IPINMIDUM, W.B., 1973. Comparison of some methods for determining organic phosphorus in some nigerian soils. Soil Science, New Brunswick, 115: 324-325.

JACKSON, N.E., R.E.FRANKLIN e R.H.MILLER, 1972. Effect of vesicular arbuscular mycorrhizal on growth and phosphorus content of three agronomic crops. Proceedings of Soil Science Society of America, Madison, 36:64-67.

JELNIC, D. e M.HAJDUKOVIC, 1965. Influence of organic matter on the solubility of calcium phosphates in soil. In: Symposium on Isotopes and Radiation in Soil Plant Nutrition Studies, Ankara, FAO/IAEA, p. 35-36.

JORGE, J.A. e J.VALADARES, 1969. Formas de fósforo em solos do Estado de São Paulo. Bragantia, Campinas, 28(2):23-30.

JORGE, J.A., 1972. Matéria orgânica. In: MONIZ, A.C., coord. Elementos de Pedologia. São Paulo, Polígono, p. 169-177.

KAILA, A., 1949. Biological absorption of phosphorus. Soil Science. New Brunswick, 68:279-289.

- LAI, T.M. e E.OKAZAKI, 1970. Phosphorus availability influenced by ânions, microorganisms and organic matter. Report Hawaiian Sugar Planters' Association Experiment Station, Honolulu, p. 50-52.
- LARSEN, S., 1968. The influence of soil organic matter on loss of available phosphate in soil by chemical reactions. In: Symposium on the Use of Isotopes and Radiation in soil organic-matter studies, Vienna, IAEA, p. 377-383.
- LAVERTY, J.C. e E.O.McLEAN, 1961. Factors affecting yield and uptake of phosphorus by different crops. III. Kinds of phosphate, native applied and formed. Soil Science, New Brunswick, 91:166-171.
- MALAVOLTA, E. e D.PELLEGRINO, 1954. Nota sobre algumas transformações do superfosfato radioativo em terra roxa. Revista da Agricultura, Piracicaba, 29:317-323.
- MALAVOLTA, E., 1967. Manual de Química Agrícola; adubos e adubação. 2ª ed. São Paulo, Editora Agronômica Ceres, 606 p.
- MALAVOLTA, E., 1976. Manual de Química Agrícola; Nutrição de Plantas e Fertilidade do Solo. São Paulo, Editora Agronômica Ceres, 528 p.
- MEJSTRIK, V., 1970. The uptake of ^{32}P by different kinds of ectotrophic mycorrhizal of Pinus. New Phytologist, Cambridge, 69:295-298.
- MOREAU, R., 1959. The biological liberation of soluble phosphates from insoluble phosphorus compounds in soil. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris, 249:1804-1806.

- NISHITA, H., R.M.HAUG e G.V.ALEXANDER, 1973. Influence of organic matter on the availability of certain elements to barley seedlings grown by a modified Neubauer method. Plant and Soil, The Hague, 39:161-176.
- OTHIENO, C.O., 1973. The effect of organic mulches on yields and phosphorus utilization by plants in acid soils. Plant and Soil, The Hague, 38:17-32.
- PASQUAL, A., 1973. Efeito de doses elevadas de fósforo na produção do milho (Zea mays L.) e nas principais formas de ocorrência desse elemento em dois solos do Estado de São Paulo. Botucatu, FCMBB, 73 p. (Tese de doutoramento).
- PATEL, J.M. e B.V.MEHTA, 1961. Soil phosphorus fractionation studies. Proceedings of the Soil Science Society of America, Madison, 25:190-192.
- PHILLIPS, A.B. e J.R.WEBB, 1973. Production, marketing and use of phosphorus fertilizers. In: OLSON, R.A., T.J.ARMSTRONG, J.J.HANWAY e V.J.KILMER. Fertilizers Technology and Use. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, p. 271-301.
- PINTO, R., 1974. Forms of phosphate and their availability to plants. Tropical Agriculture, London, 51:179-188.
- POCHON, J. e H.BARJAC, 1958. Phosphore. In: POCHON, J. e H.BARJAC. Traité de microbiologie des sols. 6.ed. Paris, Dunod, p. 303-314.
- PONTES, J.F., 1959. A "calda" e seus principais elementos minerais. Brazil Açucareiro, Rio de Janeiro, 53:11-15.

- PRATT, P.F., 1966. Química do Solo. Trad. de A.Nascimento e L.Vettori. Rio de Janeiro, USAID/Brasil, 87 p.
- RAMOS, A., V.CALLAO e P.C.T.CARVALHO, 1968. La solubilización de fosfatos por hongos del suelo. Microbiología española, Madrid, 21:23.
- RANZANI, G., O.FREIRE e T.KINJO, 1966. Carta de Solos do Município de Piracicaba. Piracicaba, Centro de Estudos de Solos, ESALQ, 61 p.
- RODELLA, A.A. e S.E.FERRARI, 1977. A composição da vinhaça e efeitos da sua aplicação como fertilizante na cana-de-açúcar. Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, 90:380-387.
- ROSS, V.P. 1971. Effect of phosphate fertilization on yield of mycorrhizal and nonmycorrhizal soybeans. Phytopathology, Lancaster, 61(11):1400-1403.
- ROSS, J.P. e J.W.GILLIAM, 1973. Effect of endogone mycorrhizal on phosphorus uptake by soybeans from inorganic phosphates. Proceedings of the Soil Science Society of America, Madison, 37(2):237-239.
- SAUDERS, W.M.H. e E.G.WILLIAMS, 1955. Observation on the determination of total organic phosphorus in soils. Journal of Soil Science, Oxford, 6: 254-267.
- SHAPIRO, R.E., 1958. Effect of organic matter and flooding on availability of soil and sinthetic phosphates. Soil Science, New Brunswick, 85:267-272.

SHERMAN, G.D., 1971. Phosphorus availability in tropical soils. Agri Digest, Brussels, 23:12-22.

SINHA, M.R., 1972. Organo-metallic phosphates. IV. The solvent action of fulvic acids on insolubles phosphates. Plant and Soil, The Hague, 37: 457-467.

SMITH, A.N., 1969. Fractionation of inorganic phosphorus in soils. The Chang and Jackson fractionation procedure: its limitation and use. Agri Digest, Brussels, 17:10-19.

STANFORD, G. e W.H.PIERRE, 1953. Soil management practices in relation to phusphorus availability and use. In:PIERRE, W.H. e A.G.NORMAN. Soil and Fertilizer Phosphorus in crop nutrition. New York, Academic press, p. 247-251. (Agronomy, v. 4).

STANIER, R.Y., M.DOUDOROFF e E.A.ADELBERG, 1969. Nutrição e fisiologia microbiana. In: STANIER, R.Y. et alii. Mundo dos Micrôbios. São Paulo, Edgard Blucher, p. 277-297.

STREL'CHENKO, N.YE., 1973. Phosphate forms and their distribution in the profile of soils in Primorskiy Kray. Soviet Soil Science, Madison, 5: 582-589.

SUBBA-RAO, N.S. e P.D.BAJPAI, 1965. Fungi on the surface of legume root nodules and phosphate solubilization. Experientia, Basel, 21:386-387. Apud Soils and Fertilizers, 29:1113,1966.

- TISDALE, S.L. e W.L.NELSON, 1966. Soil and fertilizer phosphorus. In: TISDALE, S.L. e W.L.NELSON. Soil Fertility and Fertilizers. 2.ed. New York, MacMillan p. 194-251.
- THOMPSON, L.M., C.A.BLACK e J.A.ZOELNNER, 1954. Ocurrence and mineralization of organic phosphorus in soils with particular reference to association with nitrogen, carbon and pH. Soil Science, New Brunswick, 77:185-196.
- VALSECCHI, O. e F.PIMENTEL GOMES, 1954. Solos incorporados com vinhaça e seu teor em bases. Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 11:136-158.
- VALSECCHI, O., 1955. Alguns aspectos do problema da vinhaça. Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, 46:57-62.
- VAN DIEST, A., 1968a. Biological immobilization of fertilizer phosphorus. I. Accumulation of soil organic phosphorus in coastal plains of New Jersey. Plant and Soil, The Hague, 29:241-247.
- VAN DIEST, A., 1968b. Biological immobilization of fertilizer phosphorus. II. Evaluation of factors involved in phosphorus transformation. Plant and Soil, The Hague, 29:248-256.
- VAN RAIJ, B., 1969. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. Bragantia, Campinas, 28:85-112.
- VERDADE, F.C., 1956. Influência da matéria orgânica na capacidade de troca de cátions pelo solo. Bragantia, Campinas, 15:35-42.

- VOLK, V.V., E.O.McLEAN, 1963. The fate of applied phosphorus in four Ohio soils. Proceedings of the Soil Science Society of America, Madison, 27:53-58.
- YUAN, T.L., W.K.ROBERTSON e S.R.MELLER, 1960. Forms of newly fixed phosphorus in three acid sandy soils. Proceedings of the Soil Science Society of America, Madison, 24:447-450.
- WAKSMAN, S.A., 1952. Soil microbiology. New York, John Wiley, 356 p.
- WILLIAMS, J.D.H., J.K.SYERS e T.W.WALKER, 1967. Fractionation of inorganic phosphate by a modification of Chang e Jackson's procedure. Proceedings of the Soil Science Society of America, Madison, 31:736-739.
- WUTKE, A.C.P. e O.A.CAMARGO, 1972. Adsorção e troca iônica. In: MONIZ, A. C., coord. Elementos de Pedologia. São Paulo, Polígono, p.125-147.
- ZAK, G.A. e M.F.MUKHUTDINOV, 1964. Effectiveness of bacterial fertilizers for vegetables. Izv. Kuibyshev Sol: Khoz. Inst., 14:80-88. Apud Soils and Fertilizers, 29:345, 1966.
- ZAREMBA, V.P., E.G.TOMASHEVSKAYA e S.M.MALINSKAYA, 1966. Ability of nodule bacteria to utilize difficulty soluble phosphates of calcium. Sel - Khoz. Biol., 1:842-850. Apud Soils and Fertilizers, 30:1944, 1967.

APÉNDICE

Tabela A-1. Formas de fósforo em ppm de P no tratamento 1 (Regosso1)
nos diferentes tempos

Formas de fósforo	Tempo (dias)					
	30	60	91	122	151	183
P - solúvel	<1	<1	<1	<1	-	<1
P - alumínio	4	7	4	9	-	9
P - ferro	46	36	48	34	-	36
P - cálcio	11	8	11	14	-	14
P - orgânico	67	90	64	71	86	75
P - total	163	181	167	156	173	155

Tabela A-2. Formas de fósforo em ppm P no tratamento 3 (Regossol + vinhaça) nos diferentes tempos

Formas de fósforo	Tempo (dias)					
	30	60	91	122	151	183
P - solúvel	<1	3	<1	3	-	3
P - alumínio	5	9	8	7	-	12
P - ferro	82	50	60	78	-	63
P - cálcio	18	11	21	28	-	17
P - orgânico	75	88	62	58	75	62
P - total	199	228	213	216	220	199

Tabela A-3. Formas de fósforo em ppm P no tratamento 5 (Regossol + vinhaça + fosfato solúvel) nos diferentes tempos

Formas de fósforo	Tempo (dias)					
	30	60	91	122	151	183
P - solúvel	2	12	11	11	-	13
P - alumínio	37	48	31	43	-	40
P - ferro	128	108	116	135	-	138
P - cálcio	14	15	23	35	-	30
P - orgânico	90	87	53	43	71	49
P - total	327	338	321	343	340	280

Tabela A-4. Formas de fósforo em ppm P no tratamento 7 (Regossol + vinhaça + fosfato insolúvel) nos diferentes tempos

Formas de fósforo	Tempo (dias)					
	30	60	91	122	151	183
P - solúvel	<1	3	2	3	-	3
P - alumínio	7	13	12	15	-	16
P - ferro	79	55	70	71	-	56
P - cálcio	127	113	116	131	-	114
P - orgânico	80	86	68	55	68	53
P - total	296	332	307	352	335	299

Tabela A-5. Formas de fósforo em ppm P, no tratamento 9 (Regosso1 + fosfato solúvel) nos diferentes tempos

Formas de fósforo	Tempo (dias)					
	30	60	91	122	151	183
P - solúvel	14	10	6	8	-	6
P - alumínio	65	109	62	94	-	74
P - ferro	96	82	76	95	-	86
P - cálcio	12	10	16	20	-	14
P - orgânico	63	56	61	63	63	76
P - total	296	332	264	270	273	250

Tabela A-6. Formas de fósforo em ppm P, no tratamento 11 (Regossol + fosfato insolúvel) nos diversos tempos

Formas de fósforo	Tempo (dias)					
	30	60	91	122	151	183
P - solúvel	3	<1	2	4	-	3
P - alumínio	14	23	34	66	-	46
P - ferro	77	52	64	53	-	71
P - cálcio	79	67	76	63	-	56
P - orgânico	87	69	72	64	80	64
P - total	304	280	254	280	275	270

Tabela A-7. Formas de fósforo em ppm P, no tratamento 2 (Latosol) nos diversos tempos

Formas de fósforo	Tempo (dias)					
	30	60	91	122	151	183
P - solúvel	<1	<1	<1	<1	-	<1
P - alumínio	2	6	1	4	-	1
P - ferro	126	78	91	87	-	75
P - cálcio	32	31	50	45	-	29
P - orgânico	296	288	300	309	307	327
P - total	833	981	968	952	933	870

Tabela A-8. Formas de fósforo em ppm P, no tratamento 4 (Latossol + vi
nhaça) nos diferentes tempos

Formas de fósforo	Tempo (dias)					
	30	60	91	122	151	183
P - solúvel	<1	<1	<1	<1	-	<1
P - alumínio	<1	10	6	7	-	11
P - ferro	167	93	138	136	-	117
P - cálcio	49	46	64	48	-	41
P - orgânico	254	384	278	291	252	289
P - total	907	995	1028	1042	933	925

Tabela A-9. Formas de fósforo em ppm P, no tratamento 6 (Latosol + vinhaça + fosfato solúvel) nos diferentes tempos

Formas de fósforo	Tempos (dias)					
	30	60	91	122	151	183
P - solúvel	<1	<1	<1	<1	-	<1
P - alumínio	24	33	16	29	-	14
P - ferro	232	159	196	205	-	197
P - cálcio	37	42	71	61	-	53
P - orgânico	280	370	250	267	287	287
P - total	1065	1100	1115	1130	1171	956

Tabela A-10. Formas de fósforo em ppm de P, no tratamento 8 (Latossol + vinhaça + fosfato insolúvel) nos diferentes tempos

Formas de fósforo	Tempo (dias)					
	30	60	91	122	151	183
P - solúvel	<1	<1	<1	<1	-	<1
P - alumínio	11	11	8	6	-	2
P - ferro	137	100	118	123	-	111
P - cálcio	139	128	169	159	-	141
P - orgânico	332	367	220	262	275	308
P - total	1121	1028	1094	1161	1060	1071

Tabela A-11. Formas de fósforo em ppm de P, no tratamento 10 (Latossol + fosfato solúvel) nos diferentes tempos

Formas de fósforo	Tempo (dias)					
	30	60	91	122	151	183
P - solúvel	<1	<1	<1	<1	-	<1
P - alumínio	35	26	30	54	-	40
P - ferro	189	166	161	183	-	149
P - cálcio	34	33	61	54	-	36
P - orgânico	335	379	300	288	314	316
P - total	1140	1109	1115	1140	1115	925

Tabela A-12. Formas de fósforo em ppm P no tratamento 12 (Latosol +
fosfato insolúvel), nos diversos tempos

Formas de fósforo	Tempo (dias)					
	30	60	91	122	151	183
P - solúvel	<1	<1	<1	<1	-	<1
P - alumínio	10	10	5	44	-	14
P - ferro	144	99	124	99	-	119
P - cálcio	103	64	118	107	-	94
P - orgânico	401	437	292	291	321	340
P - total	1115	1082	1042	1109	1130	973