UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DO TERMOFOSFATO POTÁSSICO FUNDIDO: ESTUDO EXPERIMENTAL EM "CASA DE VEGETAÇÃO", CAMPO E COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO.

João Leandro Gandar Figueira

Orientador: Prof. Dr. José Vicente Valarelli

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

SÃO PAULO
1994

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DO TERMOFOSFATO POTÁSSICO FUNDIDO: ESTUDO EXPERIMENTAL EM "CASA DE VEGETAÇÃO", CAMPO E COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO.

João Leandro Gandar Figueira

Orientador: Prof. Dr. José Vicente Valarelli

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

	nome	ass.
Presidente:	Dr. J.V.Valarelli	
Examinadores:	Dr. R.Hypólito	
	Drª M.C.M.de Toledo	

SÃO PAULO
1994

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900004897

EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DO TERMOFOSFATO POTÁSSICO FUNDIDO: ESTUDO EXPERIMENTAL EM "CASA DE VEGETAÇÃO", CAMPO E COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO

JOÃO LEANDRO GANDAR FIGUEIRA

Orientador:- Prof. Dr. José Vicente Valarelli

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós Graduação em Mineralogia e Petrologia

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
X1945
U. S. P.

SÃO PAULO

1994

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS V
RESUMO VI
ABSTRACT VII
INTRODUÇÃO 1
OBJETIVOS 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
MATERIAIS E MÉTODOS 9
Experimentos em casa de vegetação 9
Experimentos em colunas de lixiviação 15
Experimentos de campo 18
RESULTADOS E DISCUSSÕES 23
Experimentos em casa de vegetação 23
Matéria seca produzida 23
Milho 23
Soja 23
Análises químicas da parte aérea das plantas 29
Solos 33
Conclusões parciais 35
Experimentos em colunas de lixiviação 36
Solo natural 36
Experimentos com fertilização fosfática 36
Experimentos com adição de NPK 38
Solos artificiais 38
Caulinita pura 38
Bauxita 40
Limonita 40
Dados de XPS ou ESCA dos solos artificiais 40
Conclusões parciais 44
Experimentos de campo 46
Área A 46
Área B 53
Conclusões parciais 53
DISCUSSÕES FINAIS 56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 58
ANEXO 1- FOTOS DOS EXPERIMENTOS EM CASA DE VEGETAÇÃO 61
ANEXO 2- FOTOS DOS EXPERIMENTOS DE CAMPO 66
ANEXO 3- ESPECTROS DE FOTOELÉTRONS 69

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela 1 - Análises químicas e texturais do solo de cerrado da região de Sorocaba-Itapetininga 11

Tabela 2 - Análises químicas dos fertilizantes (em %) TKF, SSP, TSP e TMgF. 12

Tabela 3 - Análise químicas e texturais do horizonte B do Latossolo Vermelho Amarelo da área de campo. 22

Tabela 4 - Peso em gramas da matéria seca produzida (média/vaso) em experimentos com solo de cerrado para culturas de soja e milho com base em dois plantios e empregando diferentes fontes de fertilizantes puros. 24

Tabela 5 - Peso em gramas da matéria seca produzida em experimentos de vaso com solo de cerrado para culturas de soja e milho com base em dois plantios e empregando diferentes fontes de fertilizantes NPK. 24

Tabela 6 - Concentração de nutrientes (em %) da parte aérea das plantas de soja e milho submetidas a diferentes tratamentos com fertilizantes fosfatados, empregando-se teor constante de 150 mg P/kg de solo da região de cerrado de Sorocaba-Itapetininga. 30

Tabela 7 - Concentração de nutrientes (em %) da parte aérea de plantas de soja e milho submetidas a diferentes tratamentos com fertilizantes NPK, empregando-se teor constante de 150 mg P/kg de solo de cerrado da região de Sorocaba-Itapetininga. 32

Tabela 8 - Análises químicas de solos da região de Sorocaba-Itapetininga após dois plantios de soja e milho; com fertilização feita apenas no primeiro plantio; média dos três vasos. 34

Tabela 9 - Análise dos três gomos das colunas de solos naturais da região de Sorocaba-Itapetininga. 37

Tabela 10 - Análises químicas parciais dos "solos artificiais" e testemunhas dos experimentos de lixiviação em coluna. 39

Tabela 11 - Composição da superfície de partículas de "solos artificiais"com três níveis de coluna de lixiviação por gravidade, empregando-se fertilização com TSP e TKF no nível superior. Relações atômicas normalizadas para o alumínio. 43

Tabela 12 - Análise dos três gomos das colunas de lixiviação 45

Tabela 13 - Experimentos de campo para milho. 1a Série, fertilização fosfatada, primeiro plantio, com calagem. Peso em gramas. 47

Tabela 14 - Experimentos de campo para milho. 2a Série, fertilização NPK, primeiro plantio, com calagem. Peso em gramas. 48
Tabela 15 - Experimentos de campo para milho. 3a Série, fertilização fosfatada, segundo plantio.Peso em gramas 49
Tabela 16 - Experimentos de campo para milho. 4a Série, fertilização NPK, segundo plantio. Peso em gramas. 50
Tabela 17 - Experimentos de campo para milho. 5a Série, fertilizantes fosfatados, primeiro plantio, sem calagem, área nova. Peso em gramas. 51
Tabela 18 - Experimentos de campo para milho. 6a Série, fertilização NPK, primeiro plantio, sem calagem, área nova. Peso em gramas. 52

INDICE DAS FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de produção industrial do termofosfato magnesiano fundido (Guardani, 1980). 5
Figura 2 - Mapa de localização do solo de cerrado (Carta de solos do Estado de São Paulo, 1960) 10
Figura 3 - Difratograma da fração argila do solo de cerrado da região de Sorocaba - Itapetininga. 11
Figura 4 - Colunas de Lixiviação 16
Figura 5 - Difratogramas de caulinita, bauxita ferruginosa e limonita aluminosa 17
Figura 6 - Localização das áreas dos experimentos agrícolas de campo na Faculdade de Agronomia de Taubaté. (Restituição aerofotointerpretativa com base no levantamento aerofotogramétrico do Estado de São Paulo, 1962) 21
Figura 7 - Difratograma da fração argila do horizonte A do solo da área de campo da Fazenda Experimental da Faculdade de Agronomia da Universidade de Taubaté 22
Figura 8 - Peso da matéria seca produzida em média/vaso de milho Experimento em casa de vegetação 25
Figura 9 - Peso da matéria seca produzida em média/vaso de milho Experimento em casa de vegetação. 26
Figura 10- Peso da matéria seca produzida em média/vaso de soja. Experimento em casa de vegetação. 27
Figura 11- Peso da matéria seca produzida em média/vaso de soja. Experimento em casa de vegetação. 28
Figura 12 - Produção de grãos de milho (média de 5 parcelas) em experimentos de campo com fosfatos. 54
Figura 13 - Produção de grãos de milho (média de5 parcelas) em experimentos de campo com NPK. 55

AGRADECIMENTOS

Ao Professor José Vicente Valarelli pela orientação, amizade, e dedicação para o bom desenvolvimento deste trabalho.

À Fertilizantes Mitsui S. A. Ind. e Com., na pessoa do Sr. Minoru Yasuda. pela ajuda prestada no fornecimento de alguns fertilizantes.

À Ultrafértil S. A. pela confecção das análises laboratoriais.

Ao Centro de Estudos de Fertilizantes (CEFER) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) pelo apoio técnico e uso de suas instalações.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela ajuda financeira prestada. Processo 91/0773-9

À universidade de Orleans, França, pelas análises de solos por XPS-ESCA, na pessoa do Prof. Patrick Baillif e Prof. Jean Claude Touray.

À Faculdade de Agronomia da Universidade de Taubaté por permitirem a utilização do seu campus, e ao Sr. Geraldo Alexandre Casa Grande Filho, administrador da Fazenda que muito nos ajudou na condução dos experimentos.

Ao laboratório de Difração de raios X do Instituto de Geociências da USP em especial ao Sr. Flávio Machado de Souza Carvalho.

Aos colegas Karina Roberta B. Vancini da seção de publicações, Itacy Kroehne e Francisco J.P.A. Filho da seção de desenho, Marina Camargo Costa da seção de apoio colegiado, e a Geografa Aagje Louise Spaanderman da Associação de Geocientistas para o Desenvolvimento Internacional pelo auxílio prestado.

Aos Professores em geral e aos da Pós-Graduação em especial e aos amigos e colegas que de uma forma direta ou indireta me incentivaram e contribuíram para minha formação.

RESUMO

Experimentos em casa de vegetação, tendo como substrato solo de uma área de cerrado da região de Sorocaba-Itapetininga e como culturas soja e milho, procuraram estabelecer relações de produtividade comparando-se o efeito dos componentes termofosfato potássico fundido (TKF), superfosfato simples (SSP) e superfosfato triplo (TSP) como fontes unicamente de fósforo, em adição a potássio, nitrogênio e enxôfre, como fontes de NPK. Esses fertilizantes foram adicionados em vasos com 2 kg de solo, empregando-se 150 mg P/kg de solo em ambos os experimentos. No caso do NPK, o teor dos demais elementos guardava uma relação $N:P_2O_5:K_2O$ de 4:14:8. Além disso, foi feito também um segundo plantio das mesmas culturas nos mesmos vasos, porém, sem fertilização adicional.

A produção de matéria seca mostrou que o TKF sem adições é equivalente aos fertilizantes solúveis em água, com importante efeito residual no segundo plantio para a soja. Para o milho, a produção com TKF foi superior à dos demais fertilizantes no primeiro plantio, aumentando no segundo.

A adição de K, N e S aumentou ligeiramente a produção com TKF, obtendo-se melhores resultados com TSP e SSP no primeiro plantio em ambas culturas. No segundo plantio, a produção com os fertilizantes foi nivelada a valores baixos semelhantes aos da testemunha.

Experimentos de lixiviação do mesmo solo, fertilizado com TKF, SSP e TSP em série fosfática e série NPK em gomo superior de coluna de lixiviação aquosa, mostraram grande fixação de P proveniente das fontes solúveis, paralelamente ao K e Ca. O P do TKF quase não apresentou fixação. Experimentos semelhantes foram efetuados com "solos artificiais" constituídos por concentrado de caulinita, bauxita natural e concreção limonítica natural, e comparando-se duas fontes fosfatadas, TKF e SSP. Os resultados evidenciaram grande fixação de fósforo proveniente do SSP e pequena do TKF. Foi possível caracterizar uma fixação sob forma insolúvel em água e solúvel em ácido cítrico (adsorção e nucleação) e sob forma de composto estável, insolúvel em ácido cítrico sobretudo da fonte SSP. A fixação foi maior na limonita, seguindo-se a bauxita ferruginosa e, por último, a caulinita.

Dois plantios de milho foram realizados em Latossolo Vermelho Amarelo com calagem com fertilização TKF, TMgF (termofosfato magnesiano fundido) e SSP (série pura), e com adição de N e K (série NPK) somente no primeiro plantio. Os resultados não favoreceram o TKF em relação aos demais fertilizantes.

Em área nova, sem calagem e fertilização fosfática, o TKF apresentou melhor produção de grãos de milho.

ABSTRACT

This thesis reports about the experiments carried out both in a green house and in the field, in order to compare the agronomic efficiency of conventional fertilizers (soluble in water) and thermo-phosphate fertilizers (not soluble in water).

The first experiment took place in a green house, with pots containing savanna soil from the Sorocaba-Itapetinga region, under soy-bean and corn culture. Compared were the effects of the application of "smelted potassium-thermo phosphate" (TKF), simple super-phosphate (SSP), and triple super-phosphate (TSP), as sources of phosphate only, whereas to other pots potassium, nitrogen and sulphur was added as sources of NPK.

To correlate the results, a reference standard was used (without any fertilizer). All fertilizers were added to pots containing 2 kg soil, using 150 mg P per kg soil for all experiments. The relation between the elements N:P2O5:K2O in NPK was as 4:14:8. A second planting was carried out in the same pots, with the same crops, without additional fertilizer.

Resulting, there was no change in the production of dry material, which shows that TKF without addition of NPK is equivalent to water-soluble fertilizer.

The second soy-beans planting showed a significant residual effect. In the first corn plantation, the production with TKF was higher than the one with SSP and TSP. The second corn planting, because of the residual effect, showed an even higher production.

The addition of K, N, and S slightly increased the production with TKF, and resulted in better results with TSP and SSP in the first planting under both cultures. In the second planting, the production with fertilizers was levelled to lower values similar to those of the reference standard.

In the second experiment columns for leaching were used, with the same soil, fertilized with TKF, SSP and TSP in the phosphatic series and series of NPK in the upper section of the watery leach-column, showing a large fixation of P coming from the soluble sources, parallel to K and Ca. The P of the TKF did hardly show fixation. In a second phase similar experiments were carried out, using artificial soil of kaolinite, ferruginous bauxite and ferruginous limonite concretions, and comparing two phosphate sources, TKF and SSP. The results demonstrated large fixation of phosphorus coming from the SSP and little from TKF. It was possible to characterize a certain fixation under the in water insoluble form and soluble in citric acid (adsorption and centering) and under the form of stable compost, insoluble in citric acid mainly from the SSP source. The fixation was larger in limonite, following bauxite and, lastly, kaolinite.

The third experiment was carried out in the field. Two plantations of corn were realized in a reddish-yellow Latosol with setting ("calagem"), fertilized with TKF, TMgF (smelted thermo-phosphate manganese) and SSP (pure series). Only in the first plantation

N and K (NPK series) was added. The results are not in favor of TKF in relation to the other fertilizers.

Also in the field, in another area, without setting and phosphate fertilizer, the use of TKF presented better production of corn grains.

In conclusion, these experiments show in general that the use of TKF presents advantage. It shows that the adding of setting masks this advantage because it changes the necessary acid pH for a good performance of TKF.

INTRODUÇÃO

Para o seu bom desenvolvimento, as plantas necessitam de uma série de elementos químicos. Dezessete desses elementos, conhecidos por nutrientes, são reconhecidamente necessários, em maior ou menor grau, ao desenvolvimento vegetal: oxigênio, hidrogênio, carbono, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco. O oxigênio, o hidrogênio e o carbono são extraídos pelas plantas diretamente do solo, ar e água, onde existem em abundância e em formas facilmente assimiláveis. O nitrogênio, o fósforo, o potássio, o cálcio, o magnésio e o enxofre são referidos como macronutrientes, uma vez que os vegetais necessitam de grandes quantidades dos mesmos. Dentre esses, os três primeiros, por serem indispensáveis em maior quantidade, são definidos como macronutrientes primários (NPK), e os três últimos, como macronutrientes secundários (Ca, Mg, S). Os oito elementos restantes são ditos micronutrientes.

A maioria dos solos contém teores desses elementos superiores às necessidades das culturas, não obstante eles não se encontrarem em uma forma imediatamente disponível ou assimilável pelos vegetais (UNIDO, 1980). Por isso, esses elementos, principalmente os macronutrientes, precisam ser fornecidos artificialmente às culturas. Isto é feito através da adição de fertilizantes, onde os elementos estão presentes em formas assimiláveis pelos vegetais.

Dessa forma, a produtividade agrícola está intimamente associada à aplicação de fertilizantes. Entre 1950 e 1982, a produção mundial de grãos evoluiu de 248 para 332 kg/pessoa, enquanto a área plantada diminuiu de 0,24 para 0,16 ha/pessoa, e o consumo de fertilizantes cresceu de 5,0 para 26,0 kg/pessoa (BRUNO et al., 1985)

A maioria dos fertilizantes produzidos e comercializados no Brasil caracteriza-se por apresentar alta solubilidade em água e rápida liberação de nutrientes. Isto se deve ao fato de que o nosso parque industrial foi, neste setor, montado nos moldes das indústrias existentes em regiões temperadas do globo, cujos processos são função das suas matérias primas e solos.

Os fertilizantes fosfatados produzidos no país baseiam-se sobretudo no tratamento sulfúrico de concentrados de apatita (rocha fosfática), requerendo para tanto teores em torno de 36-37% de P_2O_5 e baixos teores de SiO_2 e Fe_2O_3. Isso exige processos rigorosos de tratamento de minérios que elevam o teor do "cut off" das jazidas, além de diminuir a recuperação do fósforo em etapas do processamento.

Termofertilizantes (termofosfato magnesiano fundido) são empregados com grande sucesso agronômico no Brasil desde 1968; primeiramente, pela Mitsui e, mais tarde, pela Cooperativa Agrícola de Cotia e Cia Níquel do Brasil.

As vantagens desse produto são, em princípio, as seguintes:

a) utilização de minérios com teor de P_2O_5 com qualquer valor acima de 24%, ampliando assim a vida útil das jazidas, com a diminuição do "cut off" e a melhoria na recuperação do P_2O_5 nos processos de tratamento;
b) possibilidade de exploração das jazidas com pequenas reservas, que não se prestam à instalação de plantas de tratamento por flotação;
c) possibilidade de regionalização da produção;
d) emprego de energia elétrica disponível no país, evitando a importação de enxofre para fabricação de ácido sulfúrico;
e) emprego de rochas magnesianas como fundentes no processo, viabilizando dessa forma jazidas de outros metais (Cr, Ni);
f) presença de micronutrientes nas rochas (rochas fosfáticas e serpentinito);
g) fator de correção de pH de solo graças ao teor de Mg e Ca;
h) solubilização lenta, diminuindo a fixação do P quando em comparação com os fertilizantes solúveis em água.

Até o presente momento, o Brasil importa, na forma de KCl, quase todo o potássio necessário para a indústria de fertilizantes, dispendendo com essa operação centenas de milhares de dólares por ano.

A existência no pais de rochas com teores de K_2O acima de 10% levou alguns autores à busca de processos visando à obtenção de termofosfato potássico (magnesiano) fundido (TKF), com a vantagem adicional da incorporação no termofertilizante de mais um macronutriente primário, a permitir a recuperação do K_2O de silicatos, e diminuindo a importação de KCl. Além disso, o potássio do TKF possui solubilidade lenta, minimizando a lixiviação desse elemento dos solos.

OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos:
a) estudar a eficiência agronômica do termofosfato potássico fundido (TKF) para culturas de soja e milho em solos de cerrado do Estado de São Paulo, em escala de casa de vegetação, em comparação com a de outros fertilizantes;
b) avaliar a sua eficiência para a cultura de milho em Latossolo Vermelho Amarelo, em escala de campo;
c) obter dados qualitativos comparativos para a mobilidade do P e do K em solos naturais e em concentrado de minerais para salientar a diferença de fixação de nutrientes (P e K) entre minerais de solos em contato com fertilizantes solúveis em água ou de solubilidade apenas citrica.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Fertilizantes em geral

Com o intuito de conter a inflação, o Governo Federal, entre 1986 e 1991, colocou em prática vários planos de estabilização econômica, os quais proporcionaram significativos impactos, tanto sobre as condições de oferta quanto da demanda de fertilizantes no Brasil.

O consumo interno efetivo de fertilizantes, cresceu, no biênio 1987-1988, de 9,4 milhões de toneladas de produto para 10,1 milhões, correspondendo a um acréscimo de cerca de 7,0%.

Os dois planos de estabilização, o Plano Verão, em janeiro de 1989 e o Plano Collor I, em março de 1990 afetaram negativamente todos os setores da economia, em especial a agricultura, e, conseqüentemente, o consumo de fertilizantes, o qual apresentou quedas sucessivas nesse período. Comparativamente a 1988, o consumo em 1990 decresceu cerca de 17,2%, situando-se em apenas 8,3 milhões de toneladas. Essa diminuição no consumo de fertilizantes teve reflexos imediatos sobre a produção agrícola, afetando a produtividade, especialmente das culturas de soja e milho. Apesar do consumo de fertilizantes em 1991 ter crescido 1,2% em relação a 1990, alcançando 8,5 milhões de toneladas, ele ainda assim permaneceu 15,6% abaixo do registrado em 1988.

Fertilizantes fosfatados

Uma rota de solubilização do fósforo alternativa ao ataque ácido (via úmida) consiste no ataque térmico que, através de calcinação, sinterização ou fusão da rocha fosfática com ou sem a adição de outros reagentes, promove alterações na estrutura cristalina das apatitas de modo a tornar o fósforo presente assimilável às culturas.

Outro meio de quebrar a estrutura cristalina da apatita para tornar o fósforo aproveitavel para as plantas, é aquele designado "rota de solubilização por via térmica" pesquisada desde o início do século (ANDO, 1959), o que levou ao desenvolvimento de várias rotas tecnológicas, como, por exemplo, aquela para obtenção do termofosfato calcinado tipo "renânia" e o termofosfato magnesiano fundido. O primeiro foi explorado em escala industrial durante vários anos e o segundo é atualmente comercializado, inclusive no Brasil (GUARDANI, 1980). Os fertilizantes fosfatados produzidos por via térmica, também conhecidos por "termofosfatos", caracterizam-se por serem insolúveis em água mas solúveis em solução de ácido cítrico e em solução de citrato de amônio, ao lado de apresentarem comportamento alcalino (GUARDANI, 1980; CEKINSKI et al. , 1989). Estas carecterísticas torna-os mais adequados para utilização em solos ácidos de climas tropicais, pois a sua insolubilidade permite a liberação lenta dos nutrientes, enquanto que o seu caráter alcalino contribui para a correção do pH desses solos. LIMA (1976) afirma que uma tonelada de termofosfato magnesiano fundido tem poder de calagem correspondente a 0,5 a 0,7 toneladas de calcário.

Termofosfatos magnesianos fundidos são produtos obtidos a partir da fusão de misturas de rochas fosfáticas e fontes de magnésio e sílica. Estes aditivos visam abaixar o ponto de fusão da mistura para um valor entre 1200 e 1300^{0}C (o ponto de fusão da fluorapatita é em

torno de 1600°C) e favorecer a formação de uma fase vítrea. Para isso, a mistura, após fusão completa, deve sofrer um resfriamento rápido de modo a impedir a recristalização da fluorapatita. Nesse processo ocorre certa desfluorização, sendo que esta não é necessária para que ocorra a solubilização do fosfato presente (GUARDANI, 1980; GUARDANI, 1982; CEKINSKI et al. ,1989).

Segundo ANDO (1959), a primeira referência a um fertilizante fosfatado por fusão de rocha fosfática com serpentinito e areia encontra-se em uma patente alemã de 1939. Nesta, descreve-se a obtenção de um produto, não explorado comercialmente, com 26,5% de P_2O_5 solúvel, obtido pela fusão a 1450 °C de mistura reunindo 100 partes de rocha fosfática, 17 partes de serpentinito e 22,5 partes de areia.

O maior produtor mundial de termofosfato magnesiano fundido é o Japão, sendo no entanto que a maior planta do mundo desse fertilizante acha-se instalada no Brasil. Com tecnologia japonesa, a planta da Fertilizantes Mitsui S A, localizada em Poços de Caldas (MG), tem capacidade de produção de 180.000 t/ano.

A Figura 1 apresenta o fluxograma de produção industrial do termofosfato magnesiano fundido. No processo industrial, as matérias primas britadas são misturadas nas proporções adequadas e alimentadas ao forno de fusão. No Brasil, as unidades utilizam fornos elétricos trifásicos a arco submerso. Estes não podem ser alimentados com matérias primas em pó, havendo portanto, necessidade de uma fase de aglomeração das matérias primas desde que estas não estejam disponíveis britadas. Após a fusão, o material sofre resfriamento rápido através do jateamento de água que o pulveriza em grãos finos. O produto é drenado, seco em secadores rotativos, moído e embalado.

Fertilizantes potássicos

O potássio apresenta-se comumente na natureza na forma de silicatos (feldspatos, feldspatóides, micas, etc.) em rochas ígneas e metamórficas, bem como em rochas sedimentares, com contribuição detrítica importante das primeiras (ABREU, 1973). Ocorre também nas rochas sedimentares apresentando importante contribuição de precipitação química na forma de cloretos. Estas últimas são denominadas genericamente de evaporitos.

Para a indústria de fertilizantes, os compostos de potássio mais interessantes são os sais solúveis presentes nos evaporitos, uma vez que estes já se encontram na natureza em uma forma assimilável pelos vegetais.

Os principais minerais potássicos dos evaporitos são:

a) silvita (KCl) - 63,2% de K_2O;

b) carnallita ($KCl.MgCl_2.6H_2O$) - 16,9% de K_2O;

c) cainita ($KCl.MgSO_4.3H_2O$) - 18,9% de K_2O;

d) langbeinita ($K_2SO_4.2MgSO)_4$ - 22,7% de K_2O;

e) polialita ($K_2SO_4.MgSO_4.2CaSO.H_2O)_4$ - 15,6% de K_2O;

f) schoenita ($K_2SO_4.MgSO_4.H_2O$) - 23,4% de K_2O;

g) singenita ($K_2SO_4.CaSO_4.H_2O$) - 28,6% de K_2O;

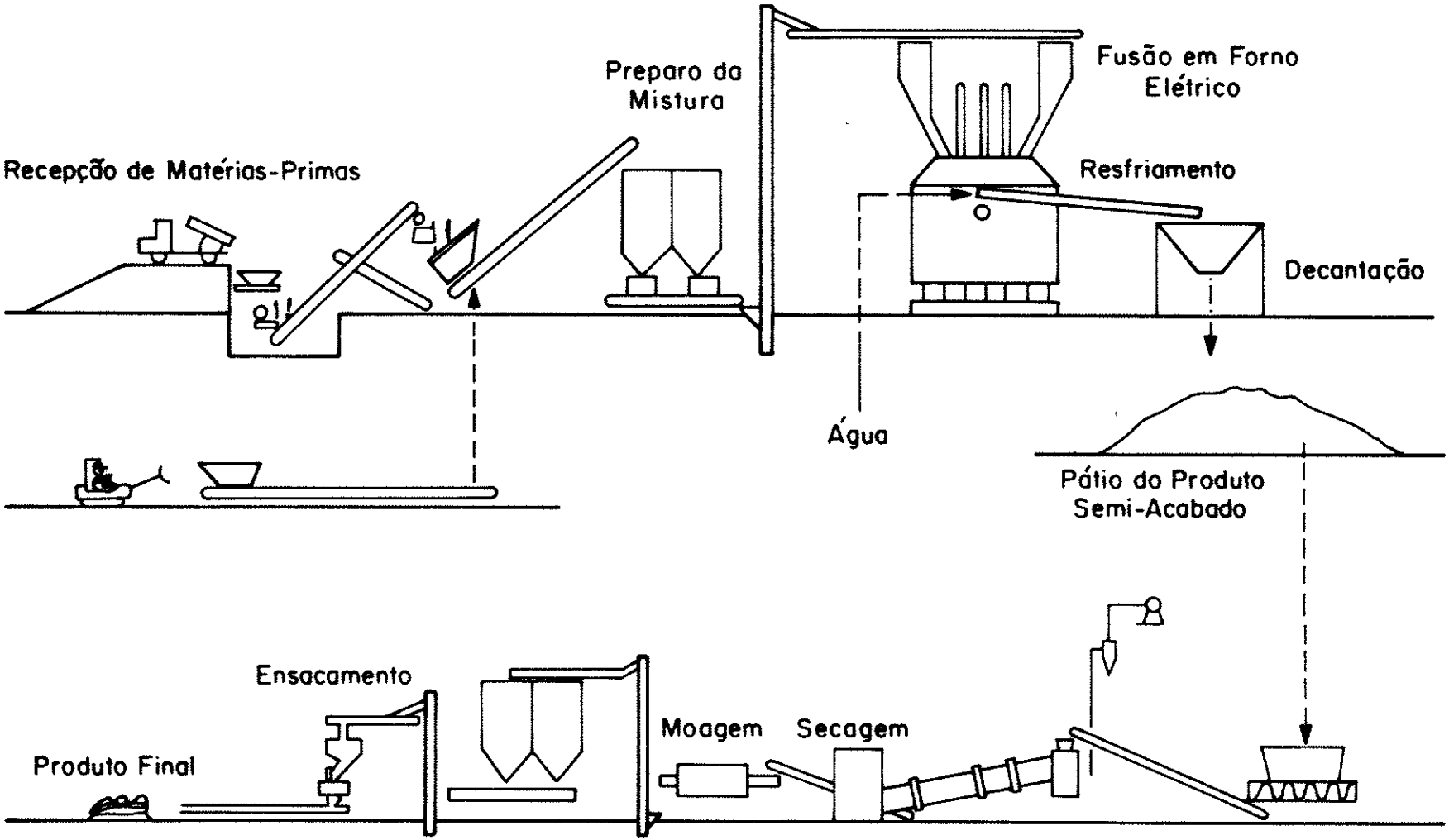


Figura 1 - Fluxograma de produção industrial do termofosfato magnesiano fundido (Guardani, 1980).

h) silvinita = mistura de silvita + halita (KCl + NaCl)

Cerca de 90% do potássio utilizado na agricultura apresenta-se na forma de KCl, sal solúvel encontrado na natureza, necessitando apenas de processos de mineração e beneficiamento para a sua aplicação (TÁVORA, 1982).

Atualmente, são conhecidos no Brasil sais de potássio na Bacia Sergipe-Alagoas, na forma de silvinita e carnalita; nas Bacias do Amazonas e do Recôncavo, como silvinita; e na Bacia submarina de Santos como carnalita. Apenas as ocorrências das Bacias de Sergipe e Amazonas despertam interesse econômico, uma vez que nas demais o potássio encontra-se geralmente a grandes profundidades em lâminas finas e em disseminação de silvinita, como no Recôncavo, ou na forma de carnalita, como na Bacia de Santos (TÁVORA, 1982).

Entretanto, devido a dificuldades técnicas e burocráticas, as jazidas do complexo Taquari-Vassouras, da Bacia de Sergipe-Alagoas ainda não entraram em funcionamento industrial, tendo sido realizados apenas campanhas intermitentes de produção bastante abaixo de sua capacidade de projeto; e o complexo de Fazendinha não deve ser explorado neste século, face à sua localização e às dificuldades técnicas existentes (TÁVORA, 1982).

Processos alternativos de produção de fertilizantes

Estudos para a produção de fertilizantes potássicos a partir de rochas com teores apreciáveis de silicatos de potássio são atuais e podem representar uma alternativa viável de produção nacional desse nutriente.

VALARELLI (1979) descreve três processos de tratamento de materiais silicáticos com teores superiores a 8% de K_2O, visando sua aplicação no solo como fonte de potássio. Os processos englobam a mistura da rocha potássica com calcário calcítico ou dolomítico ou com misturas calcário-gipsita ou com calcário-fosfogesso, pelotização, calcinação entre 900 e 1200^{0}C durante 30 minutos e resfriamento rápido do produto. Este pode ser aplicado diretamente ao solo ou sofrer lixiviacão para elevação do teor de potássio, a ser feita com água a cerca de 90^{0}C, durante 4 a 6 horas, seguida de filtração e tratamento do filtrado em colunas de troca iônica. O material sólido resultante é empregado como matéria prima para cimento.

VALARELLI & GUARDANI (1981) apresentam uma revisão sobre os trabalhos realizados com rochas do tipo nefelina sienito de Poços de Caldas, salientando os resultados obtidos nos processos de calcinação do material com calcário e gesso e de produção de termofosfato potássico.

O processo de produção de termofosfato potássico fundido consiste na mistura entre rocha ou concentrado fosfático, rocha rica em silicatos de potássio e dolomito, serpentinito ou silicato de magnésio resultante de processo industrial. Esta mistura é fundida entre 1400 e 1550^{0}C e resfriada rapidamente de modo a se obter um material vítreo, moído, apresentando 16 a 20% de P_2O_5, até 7% de K_2O, 20 a 35% de CaO, 5 a 15% de MgO e 18 a 30% de SiO_2, e que pode ser aplicado diretamente ao solo (GUARDANI & VALARELLI, 1981).

SILVA (1983) descreve um processo de pulverização da rocha potássica, seguido de tratamento por ácidos minerais ou orgânicos ou por uma mistura com materiais orgânicos, podendo haver, nesta fase, inoculação de bactérias solubilizadoras de potássio.

Um processo visando à produção simultânea de fertilizante potássico e silicato de sódio foi desenvolvido por VALARELLI & GUARDANI (1983), a partir do tratamento hidrotermal do sienito nefelínico de Poços de Caldas, com adição de hidróxido de sódio, em autoclave entre 180 e 300^{0}C, durante 3 a 6 horas, após remoção magnética de titano magnetita. Este tratamento origina a produção de alumino-silicato de potássio e sódio, insolúvel em água mas solúvel em solução aquosa de ácido cítrico a 2%, que pode ser empregado como fertilizante e silicato para emprego industrial.

PEREIRA (1987) fez um estudo da caracterização tecnológica do verdete de Cedro do Abaeté, MG, na produção de termofosfato potássico fundido. Esse trabalho serviu de base para produção piloto desse fertilizante e para experimentos agronômicos levados a efeito na Universidade Federal de Viçosa (VALARELLI et al., 1993), empregando 4 solos de cerrado, sorgo, soja e eucalipto como plantas indicadoras.

RAHAL (1990) estudou a produção de termofosfato potássico fundido com fosfato de Irecê, BA, e sienitos de Triunfo, PE, obtendo produto equivalente aos termofosfatos potássicos fundidos derivados de outras matérias primas (cf. RAHAL & VALARELLI, 1990).

Vários outros autores brasileiros também se preocuparam com a utilização das rochas potássicas, merecendo menção entre eles: MIYASAKA (1975), FUJIMORI (1976), CARVALHO (1965) e CURIMBABA (1977).

Experimentos Agronômicos com fertilizantes não convencionais

NEPTUNE et al. (1980), empregando arroz como planta indicadora, testaram vários materiais potássicos como KCl, além de três amostras de silicatos de potássio das rochas de Poços de Caldas e uma de kaliofilita ($KAlSiO_4$), submetida a tratamento hidrotérmico, e concluíram que não houve diferença significativa entre os resultados obtidos pela adição de potássio na forma de KCl e nas formas testadas.

FAQUIN (1982) estudou o efeito da aplicação de material proveniente de diferentes tratamentos témicos de misturas de sienito nefelínico de Poços de Caldas com calcário dolomítico, na cultura de milho em casa de vegetação. Os melhores resultados foram obtidos com misturas contendo 50% em peso de sienito re calcário, calcinadas a 110^{0}C ou fundidas, sendo ainda a fusão o fator responsável pela maior eficiência. O autor observou também que o material atuou como corretivo de acidez e como fonte de Ca, Mg e K.

Seguindo a sugestão de EICHLER (1983), LEITE (1985) preparou misturas de ardosia de Cedro do Abaeté (também chamadas de verdete dada sua coloração verde devido a presença de glauconita em composição predominantemente illitica Valarelli et al 1993) com fosfato de Araxá na proporção 1:1, com adição de 0, 10, 20, 30, 40 e 50% em massa de calcário magnesiano (39,3% de CaO e 12,9% de MgO), as quais foram testadas em vaso, usando milho como planta indicadora, sem tratamento térmico, calcinadas a 1100^{0}C por 1 hora e fundidas com

resfriamento brusco em lingoteiras de cobre. Concluiu que apenas o tratamento de fusão mostrou-se promissor na obtenção de um produto com razoável disponibilidade conjunta de P, K, Ca e Mg para a cultura do milho, e mais, que dentre aquelas preparadas, as misturas com 30 e 40% de calcário magnesiano apresentaram dados mais promissores e poder corretivo do solo.

BAHIA (1985a, b) investigou o efeito do sienito nefelínico de Poços de Caldas ao milho, em casa de vegetação, analisando vários tratamentos e diversos tipos de solo, com os melhores resultados obtidos a partir do tratamento térmico de misturas de rocha potássica com calcário dolomítico, e, adicionalmente, que os solos responderam diferenciadamente aos tratamentos empregados.

MATERIAIS E MÉTODOS

EXPERIMENTOS EM CASA DE VEGETAÇÃO

Em vista de dados preliminares mostrando a adequação dos termofertilizantes para solos nas áreas de cerrado (VALARELLI et al, 1993) e da importância dos mesmos para ampliação da fronteira agrícola no Estado de São Paulo, a partir de sugestão do Prof. Dr. José Queiróz Neto, do Departamento de Solos da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo, foi escolhida uma área de cerrado próxima à cidade de Sorocaba para fins de coleta de solo que serviu de substrato para os experimentos em casa de vegetação (Fig. 2).

Trata-se de um Latossolo Vermelho-escuro (2,5 YR 3/6) com uma profundidade de 2,10m, moderadamente friável, não plástico, ligeiramente pegajoso, bastante poroso, com textura argilosa em toda a extensão do perfil, transição difusa entre os horizontes, estrutura composta de torrões muito pequenos de 1 a 3mm de diâmetro, compactos e bastante estáveis. A camada superficial é escura o que demonstrou um acúmulo de matéria orgânica ocasionado pela decomposição de restos vegetais. Não apresenta o horizonte B de acúmulo de argila.

Esses solos constituíram o substrato para os experimentos em casa de vegetação, bem como para os experimentos de colunas de lixiviação, objeto de outro capítulo.

Foram coletados 100kg de solos da camada de 0 a 20cm de profundidade, que foram posteriormente destorroados, peneirados, homogeneizados, quarteados e secos ao ar.

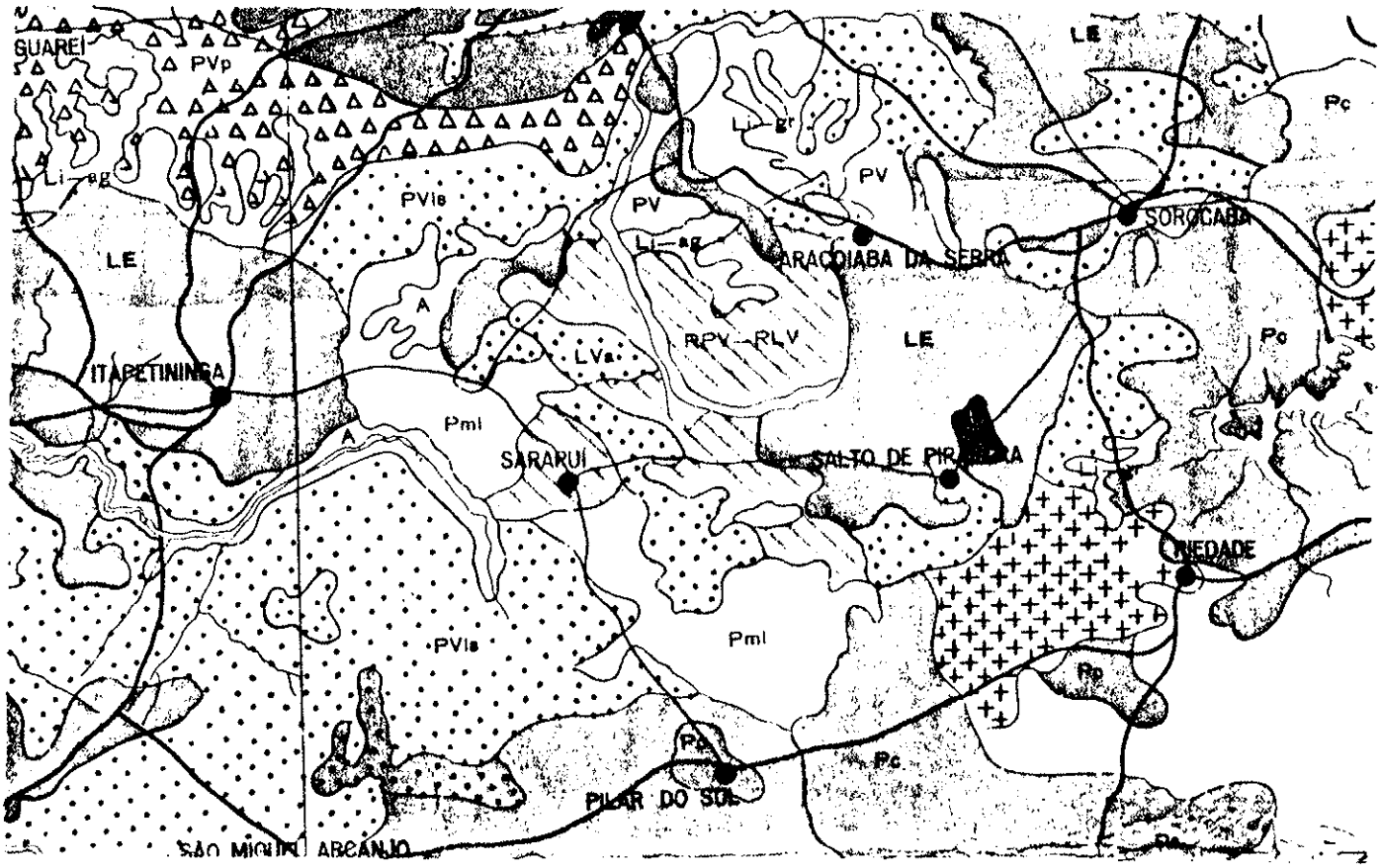
Cada 2 kg desse solo foram colocados em vasos com furos na base após a adição de fertilizantes e homogeneização destes na massa de solo. Os vasos de testemunha, lógicamente não tiveram adição.

A caracterização química e textural desse material é fornecida na Tabela 1 e sua determinação mineralógica por difratrometria de raios X indicada na Figura 3.

Trata-se de um solo argiloso constituído predominantemente por caulinita, com teor razoável de gibbsita e goethita e pequena pocentagem de vermiculita. Nota-se certa disponibilidade de Ca, Mg, P, K e Al.

Como fertilizantes foram empregados: 1) termofosfato potássico fundido (TKF), produzido pela fusão e resfriamento brusco de mistura reunindo concentrado fosfático de Catalão, GO, verdete de Cedro do Abaeté, MG, dolomito e serpentinito (PEREIRA, 1987); 2) superfosfato simples comercial (SSP); e 3) superfosfato triplo comercial (STP) (Tabela 2), em adição.a KCl e NH_4NO_3 e $(NH_4)_2SO_4$ puros comerciais, como fontes, respectivamente, de potássio, nitrogênio e nitrogênio+enxofre. Como plantas indicadoras foram utilizadas soja e milho.

O delineamento experimental constou de duas séries distintas, com a primeira referida como "pura", onde os fertilizantes (TKF, SSP, TSP) foram adicionados aos solos na concentração de 150 mgP/kg de solo sem nenhuma outra adição, nem calagem. As misturas



PV - Podzólico Vermelho Amarelo-Orto.

LVa - Latossolo Vermelho Amarelo-fase arenosa.

Pmf - Solos Podzólicos de Lins e Marília.

LE - Latossolo Vermelho Escuro-Orto.

PVls - Podzólico Vermelho Amarelo Variedade Laras

Pc - Solos Podzolizados com cascalho.

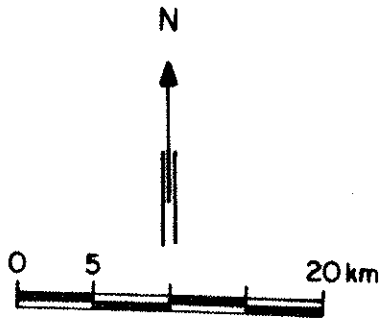


Figura 2 - Mapa de localização do solo de cerrado
(Carta de solos do Estado de São Paulo, 1960).

Tabela 1 - Análises químicas e texturais do solo de cerrado da região de Sorocaba Itapetininga.

Óxidos	% peso base seca	Elementos ou pH	Valores	Frações	%
SiO_2	26,92	Al^{3+} (meq/100 cm^3) [1]	1,74	Areia grossa	4,32
TiO_2	0,31	Ca^{2+} (meq/100 cm^3)[1]	0,42	Areia fina	8,12
Al_2O_3	32,92	Mg^{2+} (meq/100 cm^3)[1]	0,18	Silte grosso	7,40
Fe_2O_3	18,88	P (ppm) [2]	1,80	Silte fino	12,95
MgO	1,72	K (ppm) [2]	38,00	Argila	58,14
CaO	0,16	pH H_2O (1:25)	5,20		
K_2O	0,17	pH KCl	5,20		
P_2O_5	0,04				
PF	16,90				
					Classificação textural = Argila

1- Extrator KCl 1 N

2- Extrator Mehlich

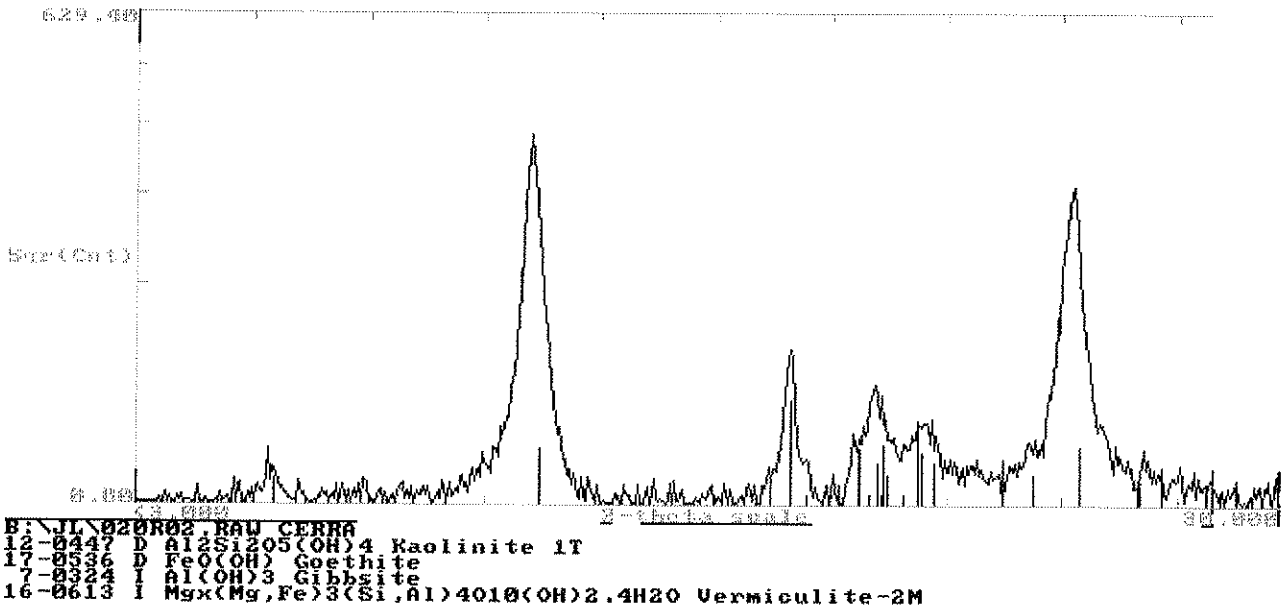


Figura 3 - Difratograma da fração argila do solo de cerrado da região de Sorocaba - Itapetininga.

Tabela 2 - Análises químicas dos fertilizantes (em %) TKF, SSP, TSP e TMgF.

Fertilizantes	TKF	TSP	SSP	TMgF	KCl	NH_4,NO_3	$(NH_4)_2SO_4$
P_2O_5 (Total)	14,8	43,6	19,8	18,0	-	-	-
P_2O_5 (CNA)	-	43,6	19,8	-	-	-	-
P_2O_5 Ac. Citr.	14,1	-	-	16,5	-	-	-
P_2O_5 (H2O)	-	25,9	12,8	-	-	-	-
SiO_2	27,5	-	-	35,0	-	-	-
Al_2O_3	7,00	-	-	4,0	-	-	-
Fe_2O_3	3,92	-	-	3,0	-	-	-
CaO	26,0	12,0	20,0	29,0	-	-	-
MgO	8,0	-	-	9,0	-	-	-
S Total	-	2,0	13,6	-	-	-	24,2
K_2O	2,8	-	-	-	63,0	-	
N	-	-	-	-	-	35,0	21,2

Observações:

CNA- extraído por citrato de amônio

H_2O- solúvel em água

Ac.cítr.- solúvel em ácido cítrico a 2%, 1 g de sólido por 100 ml de solução, a frio com agitação durante 30 minutos

resultantes foram colocadas em vasos de capacidade de 2 kg. Ao todo, para cada cultura e fertilizante, foram usados 3 vasos, num total de 9 vasos com fertilizantes, além de 3 como testemunhas.

A dosagem fixa de 150 mg de P/kg de solo foi baseada em curvas de resposta para experimentos com 3 solos de cerrado empregando sorgo, soja e eucalipto segundo VALARELLI et al, 1993.

Na segunda série, denominada "NPK", os fertilizantes fosfáticos sofreram adição de nitrogênio, potássio e enxôfre, tendo como fontes, respectivamente, nitrato de amônio, cloreto de potássio e sulfato de amônio. As misturas basearam-se numa relação N:P:K ($N:P_2O_5:K_2O$) = 4-14-8 e 150 mg P/kg de solo.

Do mesmo modo, misturas NPK foram homogeneizadas em 2 kg de solo/vaso com delineamento em triplicata para cada fertilizante e cultura, além de 3 vasos de testemunhas.

Os vasos foram irrigados com água destilada visando atingir a capacidade de campo, procedendo-se, então, ao plantio de sementes de milho e soja. Utilizaram-se 5 sementes por vaso, restando após a germinação 2 plantas por vaso.

Durante todo o período de cultivo das plantas, o teor de umidade do solo foi mantido em torno da capacidade de campo, mediante irrigações diárias, em ambiente de insolação e aeração constantes, possibilitadas pela casa de vegetação do Centro de Estudos de Fertilizantes (CEFER) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

Após 41 dias para o milho e 52 dias para a soja, foram feitos os cortes da parte aérea das plantas, rente ao solo (vide fotos no Anexo 1).

Após colhido, o material vegetal foi seco em estufa de circulação forçada de ar, a 70^0C, até atingir peso constante. A seguir, foi pesado, moído e enviado para análise na Ultraféritil S/A.

As análises químicas do material vegetal foram feitas seguindo técnica descrita por MALAVOLTA (1964).

O material vegetal foi atacado com adição de ácido nítrico e ácido perclórico, sendo a solução mineral recolhida em balão de 50 ml de onde se tomaram alíquotas para a determinação de fósforo por fotocolorimetria e de potássio, cálcio e magnésio por absorção atômica.

Um segundo plantio foi feito nos mesmos vasos e para as mesmas culturas objetivando estimar os efeitos residuais da primeira fertilização. A semeadura, germinação, desbaste, número de plantas por vaso, corte e tratamento da parte aérea das plantas seguiram os procedimentos anteriores.

Após o segundo plantio, amostras de solos dos vasos foram coletadas e analisadas para os elementos N, P, K, Ca, Mg, S total , P e K (solúveis em ácido cítrico e solúveis em água). Estas análises, bem como as relativas à média dos solos dos três vasos de cada experimento, após a segunda colheita, foram também executadas nos laboratórios da Ultrafértil S/A.

Para a determinação do P_2O_5 e K_2O solúveis em água 1 g de solo moído abaixo de 100# foi colocado em um filtro e lavado com 250 ml de água destilada e deionizada, coletado em um Becker colocado abaixo do filtro, e essa solução foi análisada por absorção atômica.

No caso do P_2O_5 e K_2O solúveis em ácido cítrico baseou-se na técnica de agitação por 30 minutos de 1 g de solo moído abaixo de 100# com 100 ml de solução a 2% de ácido cítrico, à frio. Após essa operação filtrou-se a solução e a mesma foi analisada por absorção atômica.

O P_2O_5 total foi dosado colorimetricamente após ataque dos sólidos com ácido sulfúrico + fluorídrico e posterior desenvolvimento de coloração com adição de molibdivanadato de amônio.

Os elementos N, Ca, Mg, e S total foram analisados por absorção atômica.

EXPERIMENTOS EM COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO

Foram confeccionadas 16 colunas de lixiviação constituídas por 5 gomos superpostos de PVC, com 10 cm de comprimento e duas polegadas de diâmetro, e contendo na base uma placa porosa.(Fig. 4)

Cada gomo foi preenchido com 50 g de material, mas somente no superior colocou-se a mistura solo mais fertilizantes.

Uma fonte de água fazia o gotejamento na parte superior, sendo a água de percolação coletada abaixo do 5º gomo. O fluxo de água variou conforme o tipo de material a fim de manter o equilíbrio entre a entrada e a saída de água.

Os materiais empregados no preenchimento dos gomos foram:
1) solo de cerrado da região de Sorocaba , o mesmo usado nos experimentos de casa de vegetação, após ter sido submetido a destorroamento, peneiramento, homogenização e secagem; 2) concentrado de caulinita, com granulometria 100% passante em 100# ; 3) bauxita natural de Poços de Caldas, moída a 100# ; 4) concreções naturais ferruginosas (limoniticas) de origem desconhecida, moída a 100#.

Na figura 5 são fornecidos os difratogramas de caulinita (com contaminação de illita), da bauxita ferruginosa de Poços de Caldas que contém gibbsita predominante, (quantidades subordinadas de goethita e caulinita) e finalmente concreções ferruginosas constituída essencialmente por goethita (contaminada por gibbsita e quartzo).

Como fertilizantes fontes de P no solo natural foram utilizados o TKF, o SSP e o TSP para uma série de experimentos, sem adição de outros elementos perfazendo 4 colunas incluindo a testemunha. Eles foram colocados no gomo superior da coluna numa concentração equivalente a 100 mg/P por 50 g de solo ou 0,2% de P.

Numa outra série, o mesmo teor de P foi empregado, adicionando-se contudo KCl e NH_4NO_3 numa relação NPK (N: P_2O_5:K_2O) de 4:14:8 ou seja 98 mg de N : 100 mg de P : 109 mg de K por gomo de material, com mais 3 colunas.

Nos experimentos usando solos artificiais, foram comparados somente as fontes fosfatadas do TKF e do SSP, e a adição de fertilizante no gomo superior foi de 2% de P ou 1g de P/50 g de material, num total de 9 colunas.

Os experimentos duraram aproximadamente 6 meses, após o que os materiais dos três gomos superiores foram analisados quimicamente. Os demais gomos foram despresados em vista da necessidade de se reduzir o número de análises.

Os resíduos do ataque cítrico dos concentrados de minerais ("solos artificiais") foram analisados por XPS-ESCA na Universidade de Orleans, França, para fins de determinação da composição da superfície das partículas.

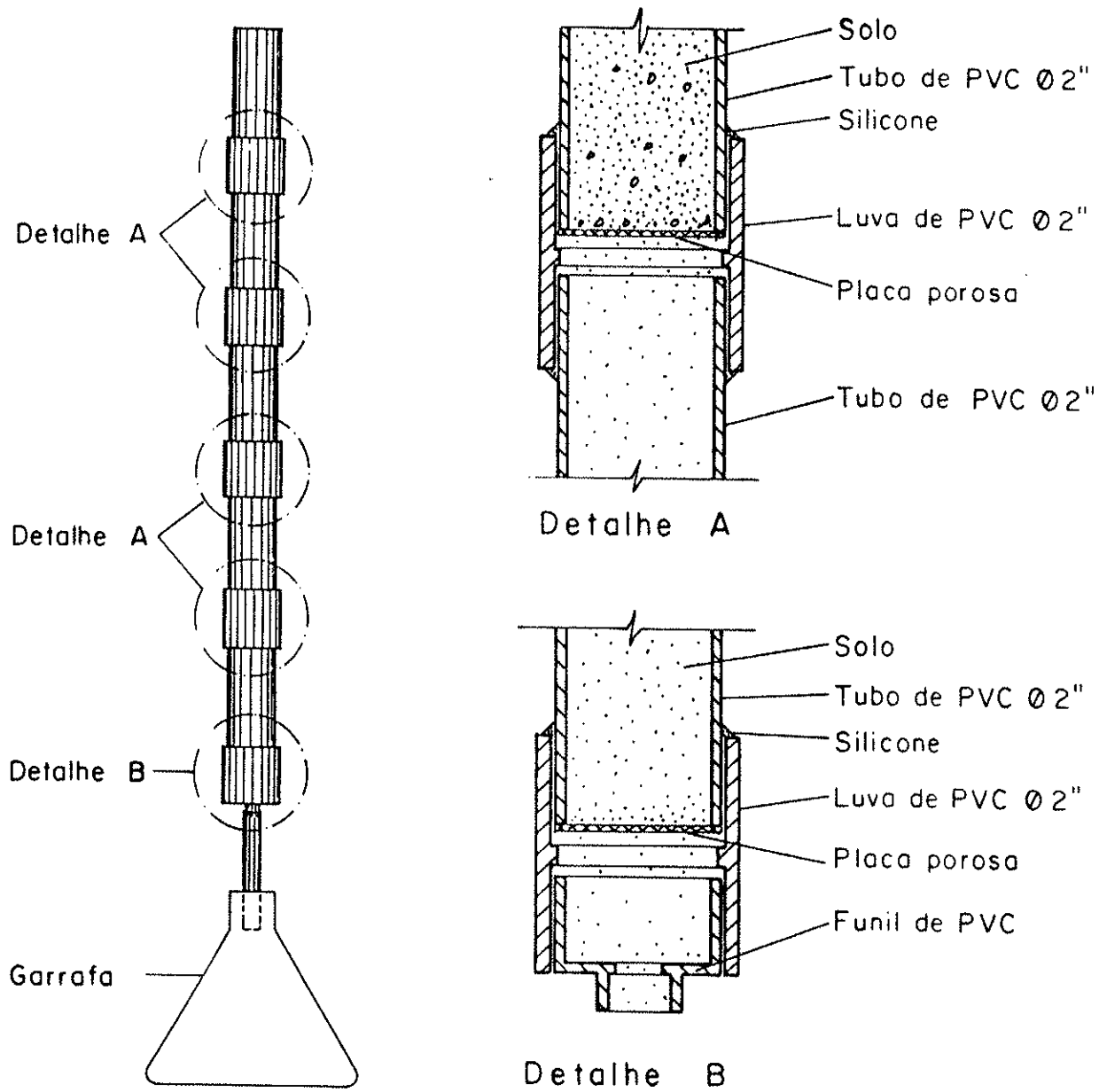


Figura 4 - Colunas de lixiviação.

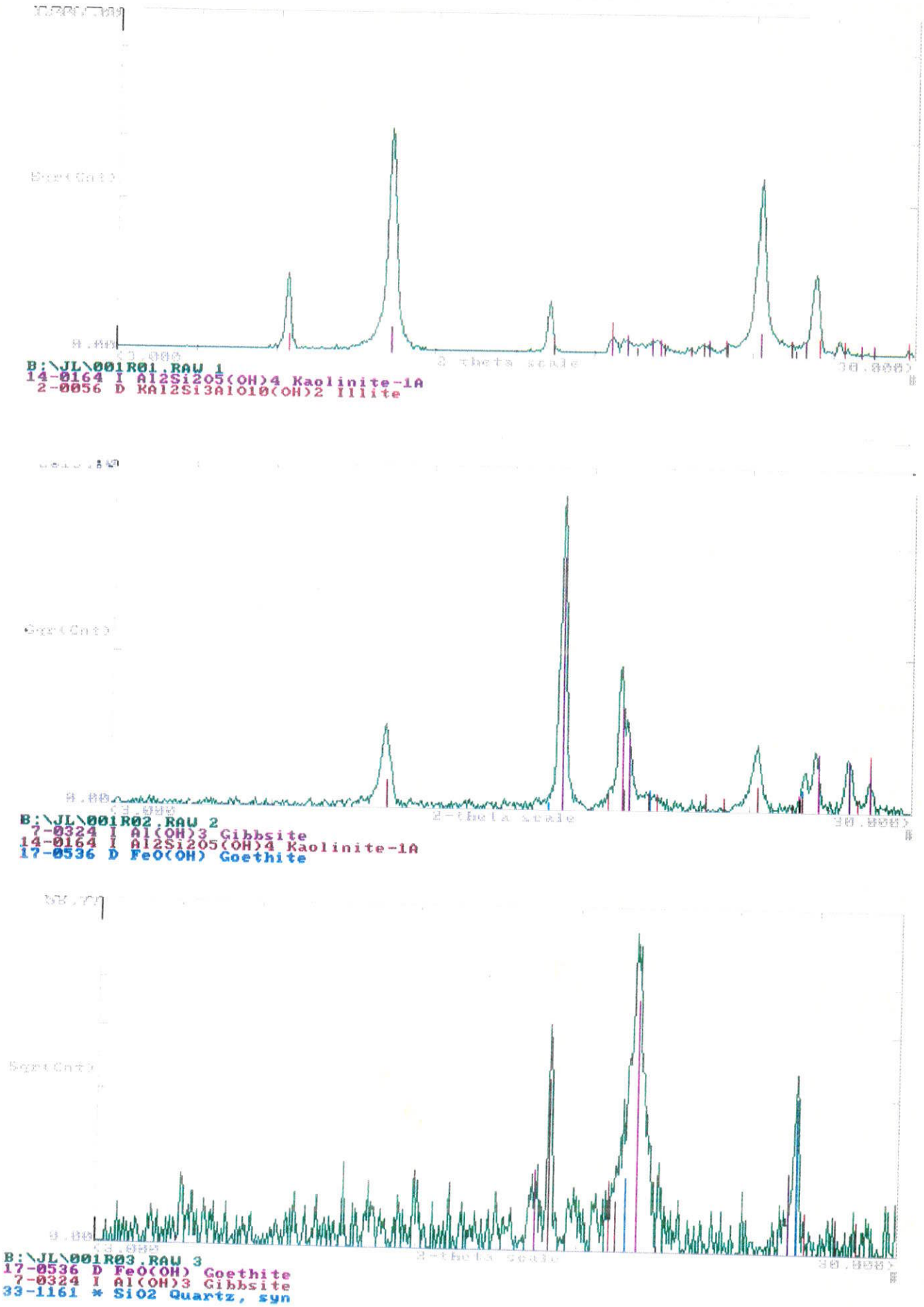


Figura 5 - Difratogramas de caulinita, bauxita ferruginosa e concreções ferruginosas.

EXPERIMENTOS DE CAMPO

A área de estudo está localizada no Vale do Paraíba do Sul, onde se encontra importante eixo industrial formado pelas cidades de Jacareí, São José dos Campos, Caçapava, Taubaté e Pindamonhangaba.

Na região, o clima reinante é tropical úmido, quente com inverno seco (Cwa) e temperatura média de 23° C, com as variáveis naturais decorrentes das mudanças de relevo e incidência de chuvas; a pluviosidade média é de 1100 mm por ano.

A Bacia de Taubaté, localizada na porção leste do Estado de São Paulo, é parte integrante do Rift Continental do Sudeste do Brasil (RICCOMINI, 1989), feição tectônica cenozóica anteriormente denominada Sistema de Rifts Continentais da Serra do Mar (ALMEIDA, 1976), desenvolvida como uma estreita faixa alongada e deprimida segundo a direção ENE, com extensão de aproximadamente 800 km, englobando, ainda, as bacias de Curitiba (PR), São Paulo (SP), Resende, Volta Redonda, Itaboraí e Barra de São João (RJ) e os Grabens de Sete Barras (SP) e da Guanabara (RJ).

Litoestratigraficamente a Bacia de Taubaté é composta por dois pacotes principais. O inferior, Grupo Taubaté, inclui as formações Resende (sistema de leques aluviais associados com planície aluvial de rios "braided"), Tremembé (sistema "playa-lake") e São Paulo (sistema fluvial meandrante). A superior, Formação Pindamonhangaba, assenta-se discordantemente sobre o Grupo Taubaté e corresponde aos depósitos de sistema fluvial meandrante, bem desenvolvidos na porção central da bacia (RICCOMINI et al., 1991).

A Formação Pindamonhangaba é recoberta por depósitos colúvio-aluviais de idade pleistocênica e depósitos colúvio-aluviais e de baixos terraços de idade holocênica (RICCOMINI, 1989).

A evolução tectônica do Rift foi recentemente proposta por RICCOMINI (1989), que estabeleceu os seguintes eventos:

- Paleógeno: extensão NNW-SSE, resultando na formação da depressão original com preenchimento vulcano-sedimentar (Grupo Taubaté);
- Neógeno (Mioceno): transcorrência sinistral de direção E-W, com extensão NW-SE e, localmente compressão NE-SW, com geração de soleiras (Arujá, Queluz, etc.) e separação das drenagens dos rios Teitê e Paraíba do Sul;
- Plioceno a Pleistoceno Inferior: fase tectonicamente estável com a implantação do sistema fluvial meandrante da Formação Pindamonhangaba;
- Pleistoceno Superior: inicialmente estabilidade tectônica, seguida de nova fase de transcorrência dextral, com compressão NW-SE e geração de novas soleiras;
- Holoceno: nova extensão NW-SE;
- Atual: campo de tensões indicando compressão.

A área de estudo integra-se ao ponto em que o relevo se desfaz em colinas cada vez mais baixas e recortadas, conjugadas às planícies aluviais como parte do setor de colinas convexiformes compondo relevo ondulado.

Com base na Comissão de Solos, 1960, os solos presentes na região correspondem generalizadamente aos solos B Latossólicos da unidade Latossolo Vermelho-Amarelo (fases orto e terraço) para o nível das colinas, seguidas pelos solos Hidromórficos e Aluviais nas baixadas com planícies inundáveis (várzeas).

Localizada junto aos eixos de drenagem, aparece a Subclasse IIIa - terras planas de baixadas e várzeas trabalhadas, onde o problema reside na prática de manutenção de drenos e canais de irrigação; são apropriadas para culturas anuais.

O uso (IGC, 1980) registrado coincide com o potencial indicado acima, ocorrendo pastagens e/ou campos antrópicos nas colinas e culturas anuais nas baixadas.

Os solos da Faculdade de Agronomia de Taubaté foram classificados por Figueira (1984) como Latossolo Vermelho Amarelo.

Estes solos caracterizam-se por apresentar, segundo a "tabela Munsell", coloração 7,5 Yr 4/2, textura areno-argilosa, estrutura subangular média; sua consistência é friável (com o solo úmido se desfaz sob leve pressão entre o indicador e o polegar), é ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso, a transição entre os horizontes é gradual e possui intensa atividade biológica.

São solos de textura argilo-siltosa (Tabela 3) e a fração argila do horizonte A é costituída essencialmente por caulinita com quantidades subordinadas de gibbsita, goethita, illita e quartzo (Fig. 7). Os solos das duas áreas escolhidas são muito semelhantes e por esse motivo foi feita análise química e de fertilidade somente da área A (Tabela 3).

Numa área de 1000 m^2 (Fig. 6), foi implantado experimento para se testar a eficiência agronômica do termofosfato potássico fundido quando comparada à de outros fertilizantes, valendo-se, para tanto do milho como planta indicadora.

As fontes de fósforo usadas para os fertilizantes foram: 1) SSP com 19,8% de P_2O_5 total; 2) TKF com 14,8% de P_2O_5 total e 14,1% de P_2O_5 solúvel em ácido citrico e 2,83% de K_2O; 3) TMgF com 18,0% de P_2O_5 total, 16,5% de P_2O_5 solúvel em ácido cítrico (Tabela 2).

Como fontes de nitrogênio, enxofre e potássio foram utilizados, respectivamente, $(NH_4)_2SO_4$ e KCl.

Após a análise do solo (Tabela 3 e Fig. 7), chegou-se à seguinte necessidade de fertilização: N 15%, P 80% e K 30%, resultando na formulação 15-80-30.

As sementes empregadas em todos os experimentos corresponderam à variedade IAC 82-14, que apresentou bons resultados de germinação, fato já esperado por se tratar de uma semente certificada.

Cada série de experimentos constou de 7 tratamentos com 5 repetições em diferentes parcelas do terreno, num total de 35 parcelas. Para a divisão das parcelas, foram escolhidos os blocos ao acaso, eliminado-se assim a influência do fator topográfico.

Os experimentos constaram de duas séries distintas, a "pura", envolvendo apenas fertilização fosfatada com teores iguais a 44,5 g/m por sulco para TMgF e SSP, e 57,0 g/m para TKF. Esses fertilizantes, assim como o calcário (<100#), foram aplicados ao solo e homogeneizados em sulcos contínuos, para, em seguida, serem colocadas as sementes.

Na série seguinte, "NPK", os fertilizantes fosfatados sofreram adição de sulfato de amônio e cloreto de potássio, com teores, respectivamente, de 7,5 g/m e 5,0 g/m, além de calcário como corretivo para a acidez.

A colheita do primeiro plantio se deu após 6 meses, quando as plantas encontravam-se secas e com baixo teor de umidade. Após a colheita, o milho foi debulhado e pesado, tomando-se sempre o cuidado de separar grão, palha e sabugo.

Uma terceira e quarta séries foram realizadas nas mesmas áreas adotando-se a rotina anterior, porém, sem adicionar fertilizantes a fim de evidenciar a influência residual dos fertilizantes fosfatados.

Adicionalmente, duas novas séries ou plantios foram efetuadas em uma área nova desmatada para esse fim, sendo a 5ª série feita só com fertilizantes fosfáticos e a 6ª com fertilizantes NPK (Área 2, Fig. 6).

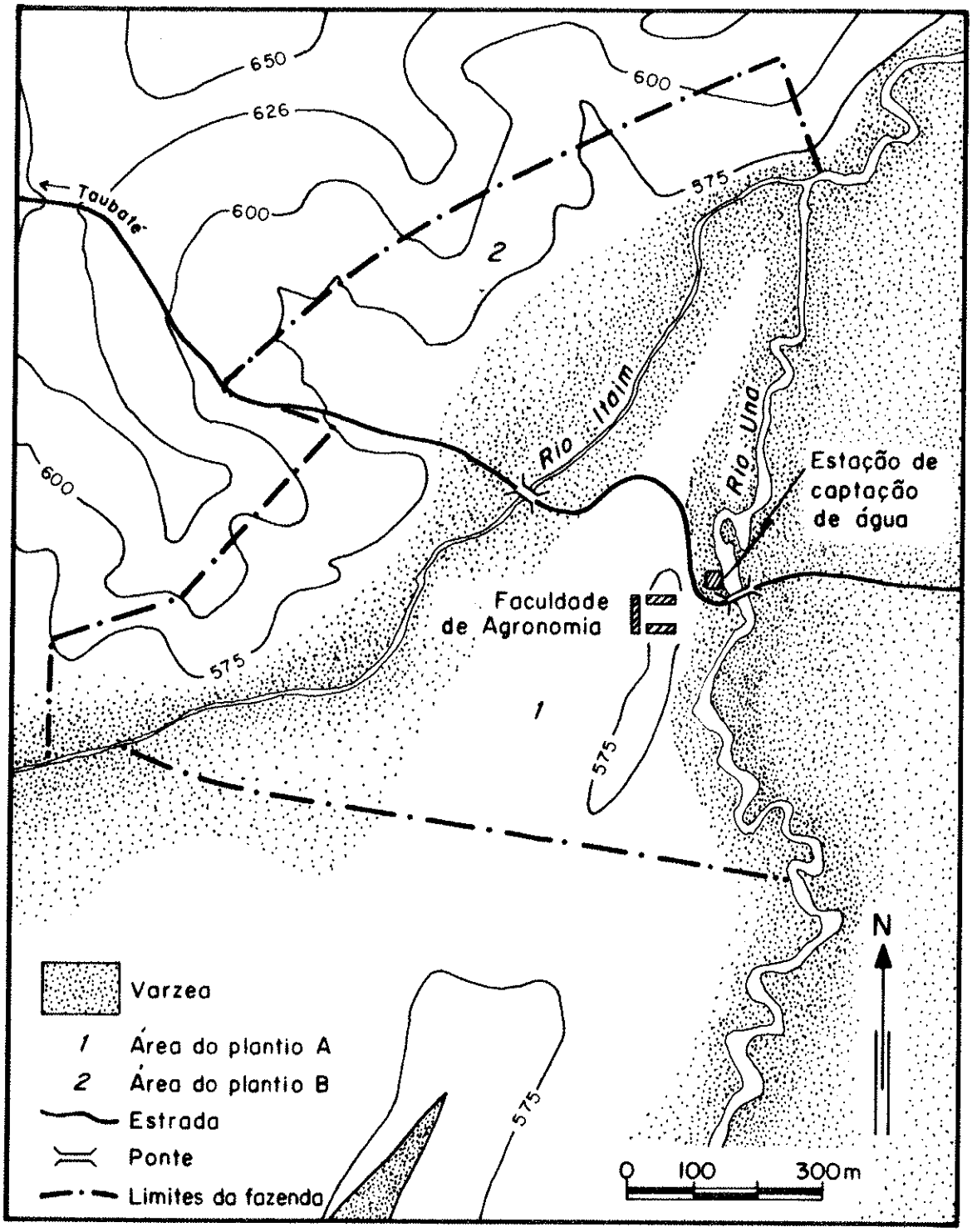


Figura 6 - Localização das áreas dos experimentos agrícolas de campo na fazenda da Faculdade de Agronomia de Taubaté.(Restituição aerofotointerpretativa com base no levantamento aerofotogramétrico do Estado de São Paulo, 1962)

Tabela 3 - Análises químicas e texturais do horizonte B do Latossolo Vermelho Amarelo da área de campo..

Óxidos	% peso base seca	Elementos ou pH	Valores	Frações	%
SiO_2	54,55	Al^{3+} (meq/100 cm^3) [1]	0,70	Areia grossa	7,10
TiO_2	0,22	Ca^{2+} (meq/100 cm^3)[1]	1,65	Areia fina	11,03
Al_2O_3	25,25	Mg^{2+} (meq/100 cm^3)[1]	1,52	Silte grosso	16,19
Fe_2O_3	7,27	P (ppm) [2]	2,68	Silte fino	20,36
MgO	0,11	K (ppm) [2]	52,00	Argila	45,32
CaO	0,12	pH H_2O (1:25)	6,54		
K_2O	0,44	pH KCl	4,60		
P_2O_5	0,08				
PF	10,93				
				Classificação textural = Argilo-siltoso	

Obs.: Material Original - Formação Tremembé, Figueira (1984).

1- Extrator KCl 1 N

2- Extrator Mehlich-

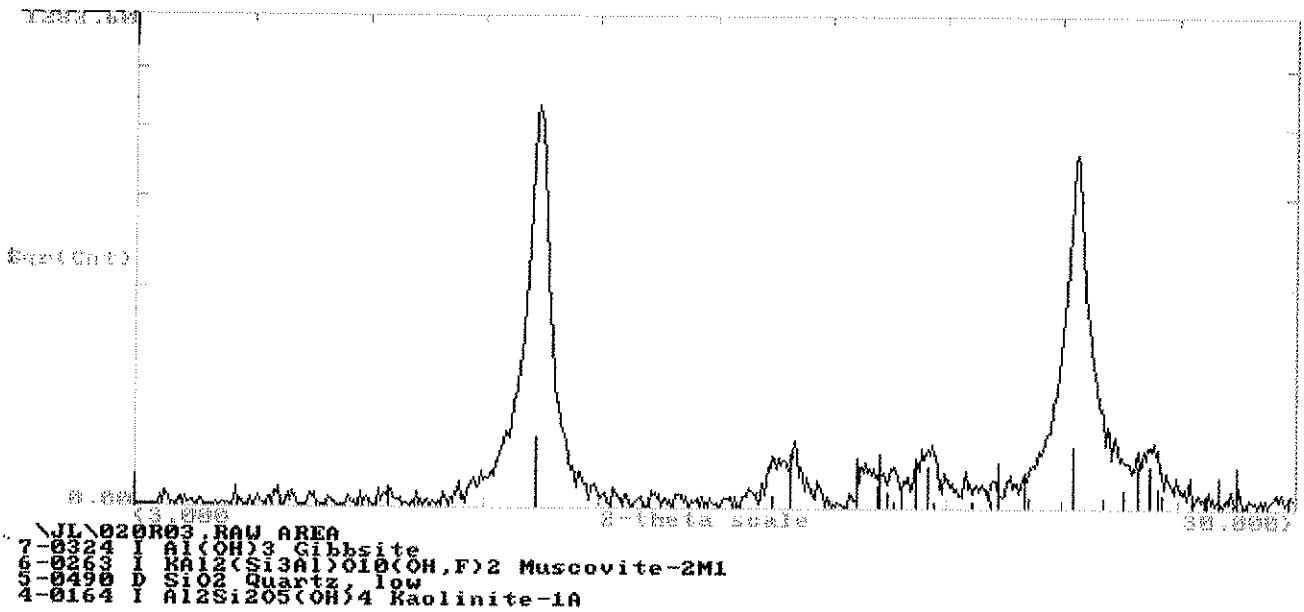


Figura 7 - Difratograma da fração argila do horizonte A do solo da área de campo da Fazenda Experimental da Fac. de Agronomia da Univ. de Taubaté.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

EXPERIMENTOS EM CASA DE VEGETAÇÃO

Matéria seca produzida

Milho

A Tabela 4 expressa os pesos da matéria seca produzida em média por vaso no plantio de soja e milho a partir de dois plantios subseqüentes (o segundo sem fertilização adicional) e usando-se três tipos de fertilizantes (TKF, TSP, SSP); é feita também comparação com testemunhas. O teor de P adicionado ao solo antes do primeiro plantio foi de 150 mg P/kg de solo (série pura).

Os experimentos empregando o milho como planta indicadora e somente fertilizantes fosfatados, demonstraram uma produção de matéria seca equivalente a todas as fontes de P (ligeiramente superior no caso do SSP) no primeiro plantio. No segundo plantio, sem fertilização adicional, o TKF mostrou melhor desempenho seguido do TSP, os quais forneceram produção superior à do primeiro plantio. A produção utilizando SSP diminuiu, o mesmo sucedendo na testemunha (Fig. 8).

A Tabela 5 contém dados de experimentos semelhantes, diferindo no entanto pela adição de nitrogênio e potássio, respectivamente, na forma de NH_4NO_3 + $(NH_4)_2SO_4$ e KCl, segundo fórmula NPK (N: P_2O_5: K_2O) 4-14-8, e utilizando teor de 150 mg P/kg solo (série NPK).

Usando-se fertilização NPK, a produção cresceu no primeiro plantio, com destaque para os ensaios com SSP, seguido do TSP, e em terceiro lugar o TKF. Nos três casos, ela superou em muito a da testemunha. No segundo plantio, no entanto, sem fertilização adicional a produção caiu muito para os três tratamentos, tornando-se equivalente entre eles (Fig. 9), e atingindo níveis até mesmo inferiores aos do segundo plantio dos experimentos de fertilização somente fosfática.

Soja

Observou-se praticamente a mesma produção no primeiro plantio com fertilização fosfática para os três fertilizantes. No segundo, sem fertilização adicional, a produção caiu ligeiramente no caso do TKF, um pouco mais para o SSP e reduziu-se à metade para o TSP. A produção da testemunha diminuiu mais ou menos na mesma proporção do TSP (Fig. 10).

No caso da fertilização NPK, registrou-se para a soja o mesmo comportamento do milho, ou seja, produção no primeiro plantio superior à da fertilização somente fosfática, com dominância do SSP, seguindo-se o TSP e o TKF. No segundo plantio, a produção caiu em todos os casos, nivelando-se o desempenho dos três fertilizantes (Fig. 11).

Tabela 4 - Peso em gramas da matéria seca produzida (média/vaso) em experimentos com solo de cerrado para culturas de soja e milho com base em dois plantios e empregando diferentes fontes de fertilizantes fosfatados puros.

CULTURA	FERTILIZANTE	1º PLANTIO	2º PLANTIO	CULTURA	FERTILIZANTE	1º PLANTIO	2º PLANTIO
S	TKF	4,23	3,92	M	TKF	2,56	2,98
O	TSP	4,35	2,27	I	TSP	2,54	2,73
J	SSP	4,17	3,43	L	SSP	2,68	2,24
A	TES	2,16	1,60	H	TES	1,18	0,74
				O			

Tabela 5 - Peso em gramas da matéria seca produzida (média /vaso) em experimentos de vaso com solo de cerrado para culturas de soja e milho com base em dois plantios e empregando diferentes fontes de fertilizantes NPK.

CULTURA	FERTILIZANTE	1º PLANTIO	2º PLANTIO	CULTURA	FERTILIZANTE	1º PLANTIO	2º PLANTIO
S	TKFm	4,44	2,07	M	TKFm	4,57	1,68
O	TSPm	5,30	2,10	I	TSPm	6,05	1,59
J	SSPm	5,50	2,12	L	SSPm	6,87	1,79
A	TES	2,16	1,60	H	TES	1,18	0,74
				O			

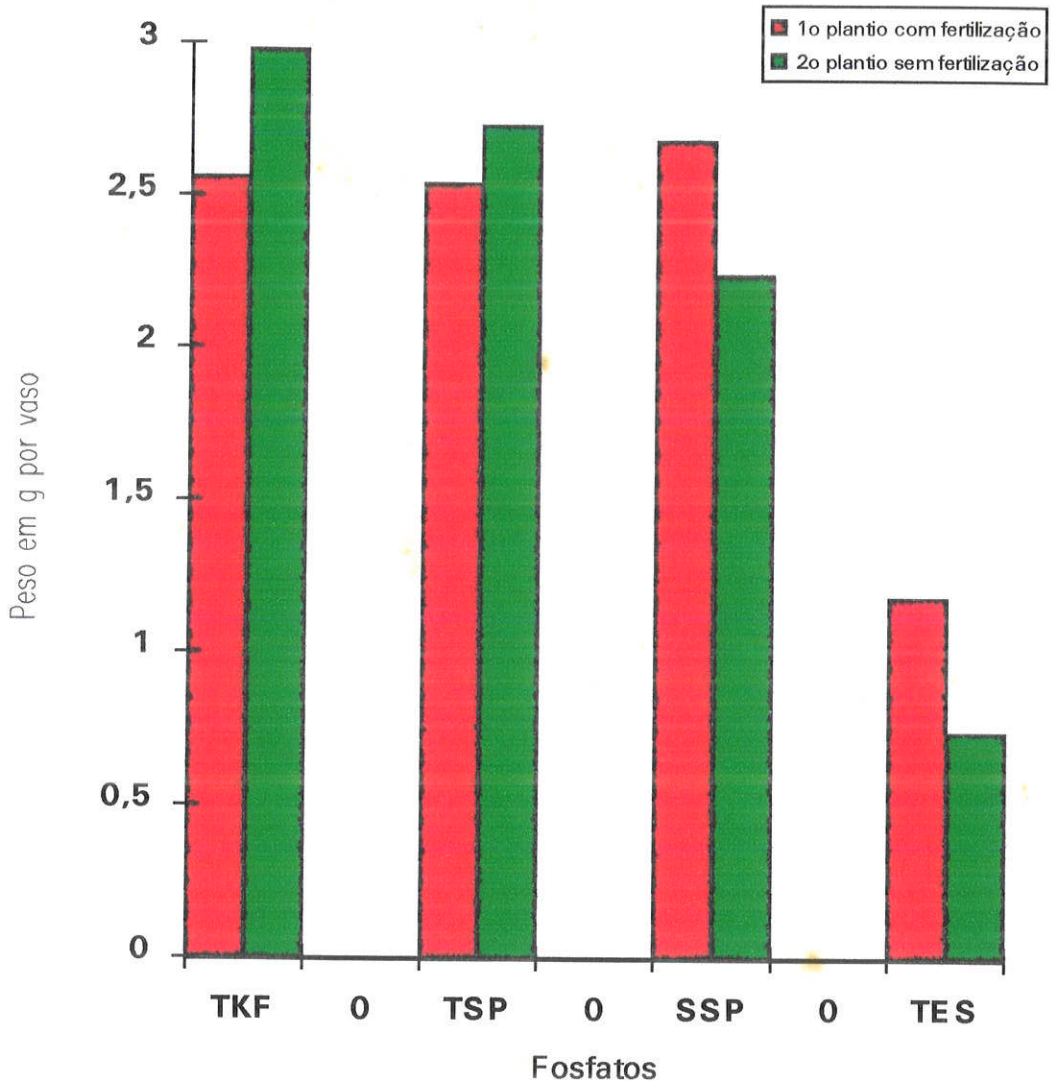


Figura 8 - Peso da matéria seca produzida em média/vaso de milho Experimento em casa de vegetação.

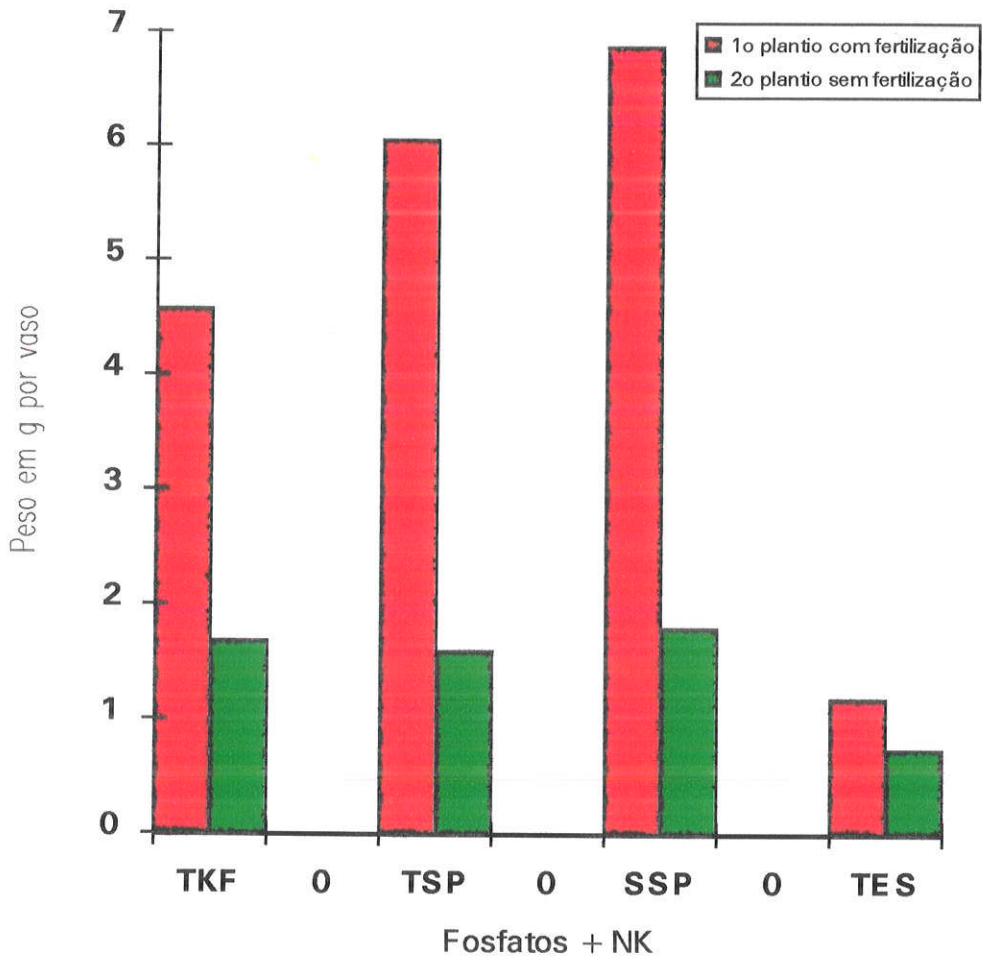


Figura 9 - Peso da matéria seca produzida em média/vaso de milho Experimento em casa de vegetação.

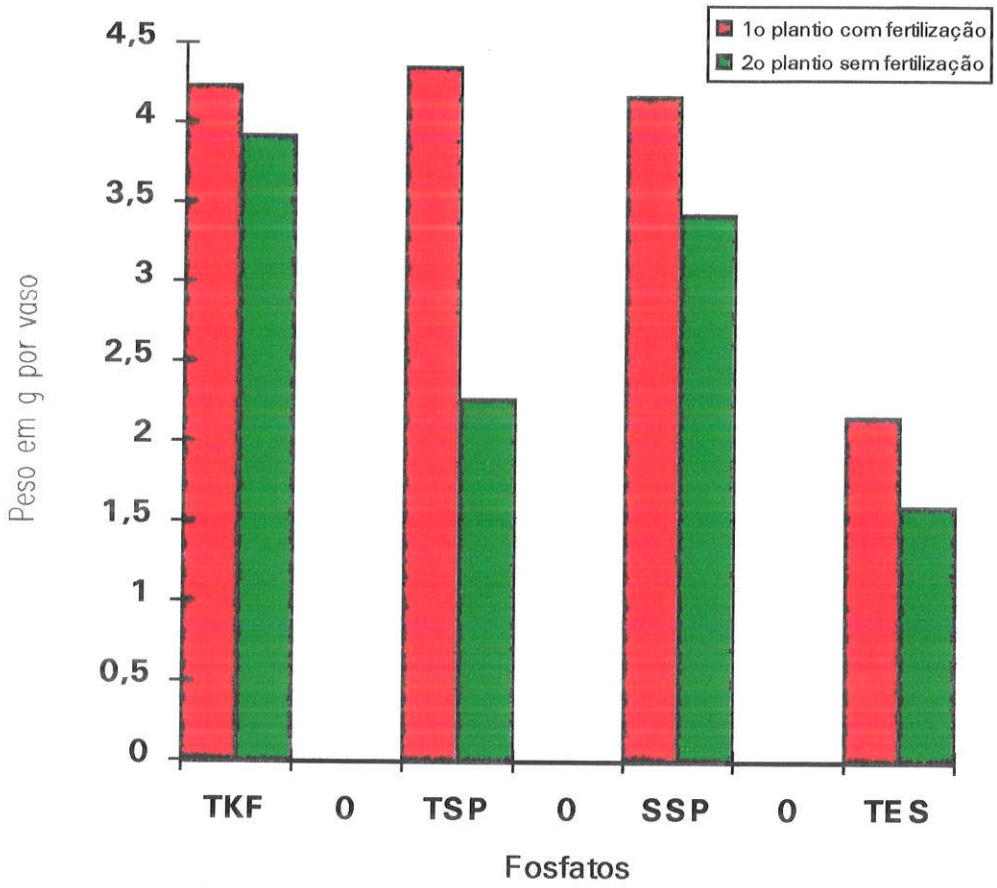


Figura 10 - Peso da matéria seca produzida em média/vaso de soja. Experimento em casa de vegetação

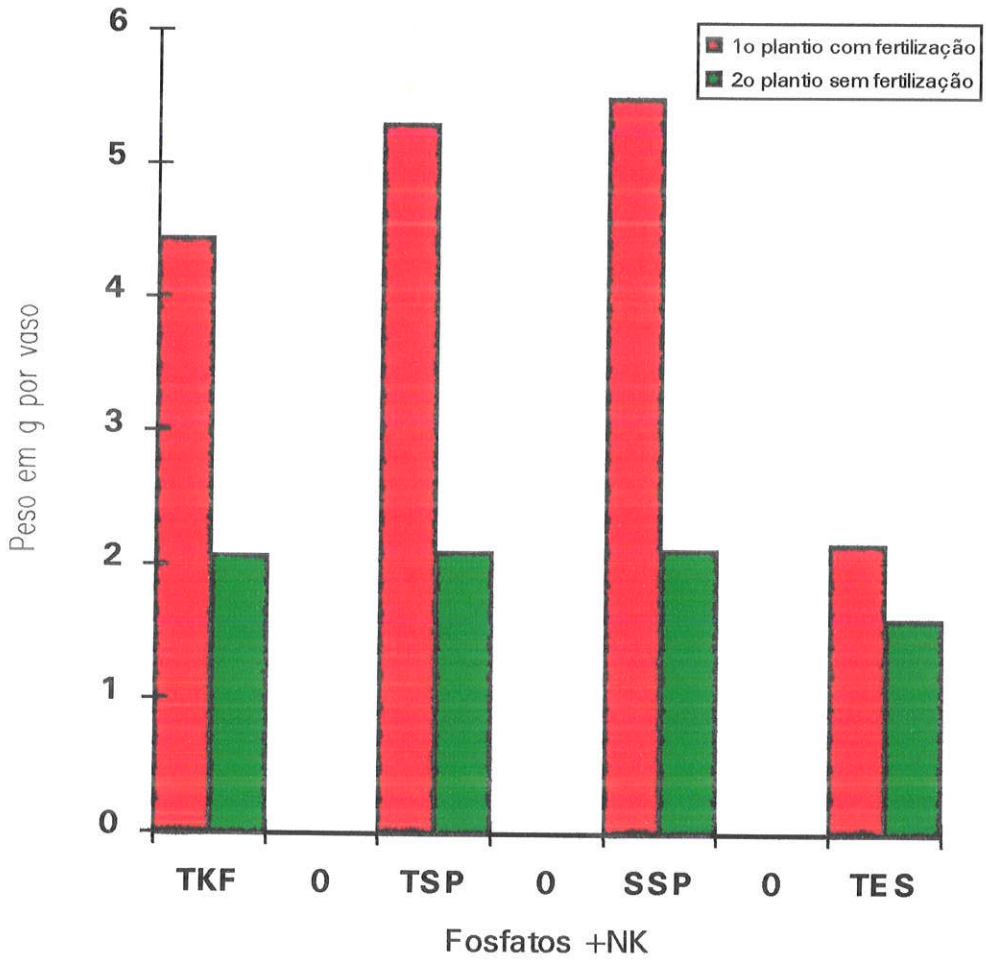


Figura 11 - Peso da matéria seca produzida em média/vaso de soja. Experimento em casa de vegetação.

Análises químicas da parte aérea das plantas

A Tabela 6 reúne as análises de seis nutrientes da parte aérea das plantas de soja e milho submetidas a diferentes adubações fosfatadas (TKF, TSP, SSP, TES), empregando-se teor constante de 150 mg P/kg de solo de cerrado de Sorocaba/Itapetininga (série pura).

A análise desses dados pode ser dividida conforme elementos que foram ou não adicionados ao solo.

O nitrogênio representa exemplo do último caso. Embora não adicionado ao solo, ele é detectado em teores em torno de 1% com pequenas variações, na parte aérea da soja fertilizada, em porcentagem inferior ao da testemunha, no 1° plantio. No segundo plantio, os teores caem ligeiramente excetuando o valor para o TSP. Para o milho, no primeiro plantio, nota-se um aumento do teor do TKF para TSP, seguido do SSP e atingindo valor máximo na TES. No segundo plantio os teores diminuem praticamente igualando-se nos experimentos fertilizados, mas praticamente mantendo-se na TES. Surpreendentemente o milho parece ter assimilado mais N que a soja.

O Mg só foi adicionado através do TKF (Tabela 2). Seus teores na soja são praticamente constantes nos dois plantios. Para o milho valores semelhantes são vistos para TKF e TSP do primeiro plantio e inesplicáveis maiores teores com SSP e TES. No segundo plantio de milho os teores de Mg são mais ou menos constantes para os três fertilizantes e maior na testemunha.

Pelo menos para a soja, a constância de teores de Mg nas plantas do primeiro e segundo plantios pode ser explicada pela alta disponibilidade desse elemento no solo com 0,18 meq (Tabela 1).

O enxofre não analisado no solo foi adicionado somente nos vasos com SSP, na forma de gipso. Seus teores na soja são no entanto, constantes para os três fertilizantes comparados 0,12 - 0,16 no primeiro plantio, aumentando para 0,28 - 0,33 no segundo. O enxofre detectado nas plantas dos vasos testemunhas é baixo no primeiro plantio (0,08) aumentando também no segundo (0,14). No caso do milho os maiores teores encontrados são os das plantas dos vasos fertilizados com SSP, como seria de se esperar. Os teores das testemunhas, no entanto, sobrepujam aos do S das plantas fertilizadas com TKF e TSP.

O Ca, além de sua disponibilidade no solo, faz parte do TKF constituindo o vidro, com solubilidade lenta (cítrica); no TSP ele se acha sob forma de hidrogeno-fosfato solúvel (fosfato mono-cálcico) e em parte como gipso (sulfato de cálcio hidratado), pouco solúvel. Os teores de Ca dosados nas partes aéreas das plantas apresentam correlação direta com sua disponibilidade nos fertilizantes, no primeiro plantio de soja, aumentando ligeiramente no segundo plantio. Os teores são baixos na testemunha.

Para o milho, o Ca é maior nas plantas adubadas com SSP como era de se esperar e ainda maior nas testemunhas, o que não tem explicação fácil.

Tabela 6 - Concentração de nutrientes (em %) da parte aérea das plantas de soja e milho submetidas a diferentes tratamentos com fertilizantes fosfatados, empregando-se teor constante de 150 mg P/kg de solo da região de cerrado de Sorocaba-Itapetininga.

CULTURA	FERTILIZANTE	1º PLANTIO						2º PLANTIO					
		N	P	K	Ca	Mg	S	N	P	K	Ca	Mg	S
SOJA	TKF	1,10	0,13	1,10	1,20	0,34	0,12	0,90	0,18	1,30	1,40	0,35	0,33
	TSP	1,00	0,17	0,90	1,70	0,37	0,15	1,40	0,21	1,20	1,60	0,37	0,28
	SSP	1,20	0,16	1,00	1,50	0,36	0,16	1,10	0,18	0,90	1,70	0,37	0,28
	TES	1,80	0,07	1,10	0,90	0,32	0,08	1,00	0,04	0,90	1,20	0,34	0,14
MILHO	TKF	1,00	0,12	2,10	0,80	0,31	0,08	0,90	0,21	1,90	1,00	0,41	0,07
	TSP	1,30	0,12	1,50	0,90	0,37	0,08	1,10	0,18	1,40	0,80	0,46	0,08
	SSP	1,40	0,16	1,30	1,00	0,41	0,12	1,00	0,16	1,60	1,20	0,44	0,17
	TES	2,00	0,08	1,90	1,20	0,53	0,10	1,90	0,08	1,80	1,60	0,66	0,12

Além da disponibilidade de K do solo, esse elemento foi adicionado como constituinte do TKF na forma de vidro. A influência do potássio do TKF é notado nos dois plantios de milho e para a soja no segundo e muito discretamente no primeiro. Nas plantas testemunhas, para ambas culturas, os teores de K suplantam as adubadas com TSP e SSP.

O fósforo, elemento principal desta série de experimentos foi adicionado sob forma de vidro insolúvel em água e solúvel em ácido cítrico no TKF e totalmente solúvel em água no TSP e SSP.

No caso da soja, os teores de P das plantas mostram muita coerência com a necessidade de fertilização fosfatada e a resposta mais eficiente da assimilação das formas solúveis no primeiro plantio. No segundo plantio houve maior assimilação nos três casos e, porcentualmente, melhorou a eficiência do TKF com valor igual ao SSP e próximo do TSP. Nas plantas testemunhas o valor baixo do primeiro plantio diminuiu no segundo.

No caso do milho, já no primeiro plantio há equivalência dos teores de P nas plantas adubadas com TKF e TSP, inferiores ao do SSP. No segundo plantio, as plantas de milho apresentam maior teor de P quando fertilizadas com TKF, seguido do TSP e em último pelo SSP.

Os dados que constam da Tabela 7, referem-se a fertilização NPK = $N:P_2O_5:K_2O$ = 4:14:8 fixando-se 150 mg P/kg de solo. O nitrogênio foi adicionado como sulfato de amônio ao TKF e TSP e como nitrato no SSP que já contém sulfato de cálcio. O potássio foi adicionado como KCl no TSP e SSP e completado o teor do TKF que já contem parte de K na forma de vidro.

Nota-se que a adição de N e K nos fertilizantes teve resposta na análise das plantas; o mesmo não se deu nitidamente com o enxofre.

O nitrogênio, para a soja, apresenta valores semelhantes (2,3 - 2,4) para as plantas adubadas com os três fertilizantes no primeiro plantio, passando a 3,4 - 3,7 no segundo. Para o milho os valores são maiores para o TKF (2,1) seguido do TSP (1,9) e do SSP (1,8) no primeiro plantio, tornando-se constante para os três fertilizantes no segundo plantio (2,2). Aparentemente a assimilação do nitrogênio na forma solúvel não sofreu interferência da presença de fertilizantes fosfatados diversos. Talvez o milho tenha sido sensível quanto às diferentes formas de sulfato ou nitrato de amônio, no primeiro plantio.

O fósforo parece ter sido afetado pela presença de outros aditivos aos fertilizantes, porquanto embora participasse com mesmo teor daqueles dos experimentos de adubação fosfatada, observa-se mudança de assimilação pelas plantas, e em alguns casos até diminuição dos teores de P.

Para a soja houve equivalente assimilação de fósforo entre o TKF e o TSP de 0,13 no primeiro plantio aumentando para (0,16) no segundo. No caso do SSP houve maior assimilação no primeiro (0,16) diminuindo no segundo (0,14).

Tabela 7 - Concentração de nutrientes (em %) da parte aérea de plantas de soja e milho submetidas a diferentes tratamentos com fertilizantes NPK, empregando-se teor constante de 150 mg P/kg de solo de cerrado da região de Sorocaba-Itapetininga.

CULTURA	FERTILIZANTE	1º PLANTIO						2º PLANTIO					
		N	P	K	Ca	Mg	S	N	P	K	Ca	Mg	S
SOJA	TKF+NK	2,40	0,13	1,60	1,60	0,36	0,09	3,70	0,16	2,60	1,60	0,30	0,12
	TSP+NK	2,30	0,13	2,10	2,10	0,28	0,10	3,40	0,16	2,70	1,70	0,25	0,11
	SSP+NK	2,30	0,16	2,00	1,60	0,27	0,12	3,70	0,14	2,60	1,50	0,25	0,12
	TES	1,80	0,07	1,10	0,90	0,32	0,08	1,00	0,04	0,90	1,20	0,34	0,14
MILHO	TKF+NK	2,10	0,12	3,30	0,70	0,28	0,08	2,20	0,14	5,00	0,90	0,25	0,11
	TSP+NK	1,90	0,14	3,20	0,60	0,24	0,10	2,20	0,14	5,00	1,00	0,22	0,12
	SSP+NK	1,80	0,13	2,80	0,70	0,26	0,10	2,20	0,13	5,00	1,10	0,20	0,11
	TES	2,00	0,08	1,90	1,20	0,53	0,10	1,90	0,08	1,80	1,60	0,66	0,12

Obs. $N:P_2O_5:K_2O = 4:14:8$

Para o milho os resultados são semelhantes nos dois plantios com o emprego de TSP e SSP. O milho adubado com TKF apresentou teor mais baixo no primeiro plantio, melhorando no segundo, igualando-se com o TSP, de mais alto teor.

O potássio menos assimilado no primeiro plantio de soja, igualou-se aos demais fertilizantes no segundo. No caso do milho o potássio das plantas adubadas com TKF apresentam maior teor que os demais fertilizantes no primeiro plantio. No segundo plantio, os teores de K das plantas aumenta muito, igualando-se para os três fertilizantes.

Os teores de Ca analisados nas plantas não apresentam correlação clara com a natureza dos fertilizantes. Existe equivalência nos valores com TKF e SSP nos dois plantios de soja. Com TSP, o teor no 1^0 plantio é maior, mas com diminuição importante no segundo plantio.

O magnésio dosado nas plantas foi mais assimilado com uso do TKF sendo semelhante para o TSP e SSP, afirmação válida tanto para soja (que assimilou mais Mg) como para o milho. Deve-se lembrar que o TFK é o único fertilizante que tem Mg na sua constituição.

O enxofre apresentou-se com teores mais ou menos constantes e baixos em todas as folhagens secas tendo sido, em geral, menos assimilado do que nos experimentos fosfatados, sem sulfato de amônio. Não foi possível diferenciar através da análise da matéria vegetal as diferenças de enxofre proveniente de sulfato de cálcio do de sulfato de amônio.

Solos

Os solos dos vasos, em triplicata para cada condição experimental após executados os dois plantios em casa de vegetação para soja ou milho, foram homogeneizados, peneirados para extração de restos vegetais e enviados para análises (Tabela 8).

Nota-se, no caso da soja e fertilizantes fosfáticos, uma disponibilidade pequena de elementos, na maioria dos casos semelhante para P e K solúveis em ácido cítrico nos experimentos com TKF, além de Mg exclusivo desse fertilizante, e teor relativamente alto de Ca. Este elemento também sobressai nos vasos com SSP, onde parte do Ca insolúvel está sob a forma de sulfato (no TKF o Ca está na forma de vidro, solúvel em ácido cítrico).

Nos experimentos empregando soja e fertilizante NPK, as vantagens do TKF na disponibilidade dos elementos citados é mais evidente, com exceção do Ca.

Em ambas as séries de experimentos, utilizando-se o milho como planta indicadora e fertilizantes fosfatados ou NPK, nota-se uma exaustão de quase todos os elementos. Os níveis de N, P e K adicionados ou não ao solo acham-se nivelados nos solos residuais.

Tabela 8 - Análises químicas de nutrientes de solos da região de Sorocaba-Itapetininga após dois plantios de soja e milho; com fertilização feita apenas no primeiro plantio; média dos três vasos

Cultura	Fertilizante	P total %	P cítrico (ppm)	P água (ppm)	Pcít - Págua (ppm)	K total %	K cítrico (ppm)	K água (ppm)	Kcít - Kágua (ppm)	N total %	Ca total ppm	Mg total ppm	S total %
	TKF	0,09	127	100	27	0,06	125	88	37	0,07	595	312	0,11
	TSP	0,10	208	100	108	0,05	175	50	125	0,07	375	250	0,11
S	SSP	0,07	100	90	10	0,03	125	63	62	0,09	500	188	0,11
O	TES	0,08	202	100	102	0,06	125	63	62	0,09	394	275	0,12
J	TKF+NK	0,12	305	60	45	0,08	525	150	375	0,10	440	325	0,11
A	TSP+NK	0,12	261	80	181	0,08	250	200	50	0,10	465	288	0,11
	SSP+NK	0,13	216	60	156	0,08	300	200	100	0,11	468	275	0,12
	TES	0,08	202	100	102	0,06	125	63	62	0,09	394	275	0,12
	TKF	0,09	126	100	26	0,06	100	50	50	0,10	472	312	0,11
	TSP	0,08	70	60	10	0,07	175	50	125	0,09	500	300	0,12
M	SSP	0,12	73	60	13	0,08	175	112	63	0,12	448	362	0,13
I	TES	0165	165	70	95	0,06	125	50	75	0,07	365	300	0,12
L	TKF+NK	0,09	124	100	24	0,06	225	88	137	0,12	440	350	0,11
H	TSP+NK	0,11	131	100	31	0,06	250	63	187	0,09	466	300	0,11
O	SSP+NK	0,10	168	90	78	0,07	175	87	88	0,13	572	288	0,11
	TES	0,09	165	70	95	0,06	125	50	75	0,07	365	300	0,12

Em vista da diferença de precisão entre as análises de P total (em %) e de P solúvel em cítrico ou em água (em ppm) um balanço do P no solo x P adicionado x P assimilado pelas plantas não foi possível. Por esse motivo foram programados experimentos em colunas de lixiviação, eliminando-se o efeito planta.

Conclusões parciais

a) A fertilização é acompanhada do aumento de matéria vegetal.

b) Para o primeiro plantio, a fertilização NPK leva a uma produção maior do que a simplesmente fosfática.

c) Para ambas as culturas, a adição apenas de fosfatos aos solos evidenciou resultados praticamente equivalentes para os três fertilizantes,no primeiro plantio.

d) É nítida a vantagem do TKF em relação aos fertilizantes TSP e SSP puros no segundo plantio para ambas as culturas, com destaque para o seu melhor efeito residual.

e) Embora os níveis do segundo plantio com fertilização NPK fossem equivalentes para as duas culturas, como no primeiro o TKF apresentou menor produção a redução da produção de matéria seca para o TKF foi menor, salientando novamente o seu maior efeito residual.

f) A pequena diminuição da produção observada nos experimentos com fosfatos entre o primeiro e segundo plantios em contraste com a grande queda ocorrida quando se empregou o NPK, constitui fato digno de maiores investigações. A única especulação possível estaria relacionada ao efeito dos aditivos KCl, NH_4NO_3 e $(NH_4)_2SO_4$ na complexação e fixação dos nutrientes.

EXPERIMENTOS EM COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO

Solo natural

A Tabela 9 fornece as análises dos três gomos superiores de experimentos de lixiviação de solo natural de cerrado fertilizados no gomo superior com fertilizantes fosfatados TKF, SSP e TSP (série pura) e também com esses mesmos fosfatos adicionados de KCl e NH_4NO_3 (série NPK). Os três gomos sem fertilização são as testemunhas.

Experimentos com fertilização fosfática

Neste caso, é particularmente importante observar o sucedido com o fósforo. O P total (Tabela 9) possui valores aproximadamente semelhantes no primeiro gomo, um pouco superiores para o TSP, decrescendo então rapidamente nos outros gomos, com pequenas diferenças entre os fertilizantes.

O comportamento do P solúvel em ácido cítrico na coluna com TKF cai bruscamente de 1143 para 108 e 170 ppm, respectivamente, no segundo e terceiro gomos; no SSP, os valores são, respectivamente, 1460, 119 e 88 ppm, enquanto que no TSP, 1892, 271 e 151 ppm.

Os teores de P solúvel em água nos três gomos da coluna com TKF mostram-se aproximadamente constantes; já no caso do SSP, diminuem de 300 para 50 e no TSP, passam de 500 para 100 e 40.

Fato importante a ser notado nas colunas consiste na diferença em ppm entre o P solúvel em cítrico e o P solúvel em água. Na testemunha, o teor mais ou menos constante, mas no caso dos três fertilizantes ele é muito alto no primeiro gomo, diminuindo bruscamente nos demais.

Como todo o fósforo do SSP e TSP é solúvel em água, os valores mais altos e decrescentes do P solúvel em água constituem uma evidência da solubilização rápida e disponibilidade maior no solo, em contraste com o P solúvel em água do TKF.

Contudo, as diferenças Pcítrico- Págua apresentam significados diferentes conforme o fertilizante. No caso do TKF, ela deve ser devida em grande parte à não solubilização do fertilizante colocado no primeiro gomo e sua pequena disponibilidade nos gomos inferiores. No caso do SSP e TSP, essas diferenças parecem decorrer essencialmente da chamada fixação do P, numa forma tão insolúvel em água como a do P do TKF original.

Os demais elementos dos experimentos não são úteis à comparação porquanto: não foi adicionado nitrogênio; o enxôfre só existe no SSP na forma de sulfato de cálcio; o potássio e o magnésio só estão presentes no TKF; e os teores de cálcio são variáveis. Nota-se, contudo, que o potássio do TKF sofreu solubilização e talvez até fixação.

Tabela 9 - Análise dos três gomos das colunas de solos naturais da região de Sorocaba-Itapetininga.

Fertilizante	Gomos	P total %	P cítrico (ppm)	P água (ppm)	Pcít-Págua (ppm)	K total %	K cítrico (ppm)	K água (ppm)	Kcít-Kágua (ppm)	N total %	Ca total ppm	Mg total ppm
	1	0,07	135	80	85	0,07	100	63	37	0,05	424	288
TES	2	0,06	127	80	47	0,06	100	50	50	0,07	325	312
	3	0,06	147	100	47	0,06	100	63	37	0,06	342	250
	1	0,22	1143	100	1043	0,08	400	112	288		548	650
TKF	2	0,06	108	100	8	0,04	175	87	88		280	250
	3	0,08	70	60	10	0,06	250	50	200		351	312
	1	0,28	1460	300	1160						659	
SSP	2	0,12	119	50	69						435	
	3	0,08	88	50	38						349	
	1	0,34	1892	500	1392						590	
TSP	2	0,10	271	100	171						654	
	3	0,10	151	40	111						298	
	1	0,55	994	30	964	0,13	975	288	687	0,06	730	1100
TKF+NK	2	0,08	133	100	33	0,10	500	225	275	0,10	552	338
	3	0,09	172	80	92	0,10	525	200	325	0,11	394	338
	1	0,53	1954	400	1554	0,09	300	225	75	0,09	340	
SSP+NK	2	0,08	118	50	68	0,08	300	225	75	0,06	312	
	3	0,04	95	50	45	0,10	300	213	87	0,08	500	
	1	0,26	1657	400	1275	0,09	300	200	100	0,08	641	
TSP+NK	2	0,13	370	100	270	0,10	525	175	350	0,07	352	
	3	0,08	146	100	46	0,09	525	150	375	0,11	290	

Gomos: 1 = superior; 2 = intermediário; 3 = inferior

Experimentos com adição de NPK

Na Tabela 9 nota-se uma perda de P total no TSP superior à dos demais fertilizantes e uma disponibilidade de P solúvel em água maior no SSP e TSP.

Observa-se também que as diferenças P cítrico- P água são mais ou menos paralelos aos resultados obtidos nos experimentos sem NK: grande fixação de P no primeiro gomo e diminuição nos demais. A diferença no primeiro gomo do TKF pode resultar de alguma "fixação" porém, acredita-se que o maior significado esteja na presença de TKF residual.

O potássio, igualado em teor nesses experimentos face à adição total de KCl no SSP e TSP e complementação do TKF, parece ter migrado bastante e se fixado no primeiro, segundo e terceiro gomos do TKF e segundo e terceiro do TSP. A sua lixiviação foi maior no SSP talvez devido à ação do sulfato de cálcio. A maior diferença no primeiro gomo do TKF decorre sobretudo da existência de resíduo de vidro.

O nitrogênio não apresenta comportamento nítido, exceção feita ao fato de se distribuir ao longo dos demais gomos com teores ligeiramente acima daqueles da testemunha, levando a crer ter sido ele carreado pelas soluções de lixiviação.

Na Tabela 10 podem ser vistos os dados químicos das análises dos três gomos das colunas preenchidas com solos artificiais (caulinita, bauxita natural e limonita natural) e fertilizados no gomo superior com TKF e SSP, em comparação com as respectivas testemunhas.

Nesses experimentos foram empregados somente os fertilizantes TKF e TSP, respectivamente, a forma menos e a mais solúvel de fosfatos, comparados com testemunhas. A adição de fertilizante no gomo superior foi de 2% de P.

Solos artificiais

Caulinita

Observa-se na Tabela 10 que o TKF promoveu mineralização (Págua) moderada de P nos primeiros gomos e até uma pequena fixação (Pcítrico-Págua) no terceiro (108 ppm). O P do TSP apresenta fixação (Pcítrico-Págua) 5 vezes maior no primeiro gomo quando comparado com o segundo, e 35 vezes com o terceiro. A grande diferença de P cítrico- P água no primeiro gomo de TKF é provavelmente devido ao resíduo de vidro.

O TKF apresenta certa disponibilidade de K_2O solúvel em água no primeiro gomo e efeito residual, disponibilidade potencial, ou reserva futura desse nutriente.

O cálcio total é muito elevado no primeiro gomo de ambos fertilizantes devido ao efeito residual e parece ter acompanhado a fixação do fósforo graças aos seus teores relativamente elevados no segundo e terceiro gomo do TKF e no segundo do TSP. O magnésio do TKF sofreu pequena mobilização para o segundo gomo.

Tabela 10 - Análises químicas parciais dos "solos artificiais" e testemunhas dos experimentos de lixiviação em coluna.

Solo artificial	Fertilizantes	Gomos	P total %	P cítrico ppm	P água ppm	Pcítrico-Págua	K total %	K cítrico ppm	K água ppm	Kcítrico-Kágua	Ca total ppm	Mg total ppm
Caulinita	TKF	1	0,93	8496	200	8396	0,31	1425	200	1225	15400*	2400*
		2	0,07	204	200	4	0,10	125	125	0	551	275
		3	0,02	198	90	108	0,08	125	88	37	400	66
	TSP	1	0,61	5889	200	5689	-	-	-	-	2220*	-
		2	0,18	1353	200	1153	-	-	-	-	524	-
		3	0,15	960	200	760	-	-	-	-	244	-
	TES		0,01	131	40	91	0,10	175	125	50	112	112
Bauxita	TKF	1	0,83	8080	200	7880	0,25	175	175	0	9400*	1800*
		2	0,08	615	60	555	0,14	175	87	86	278	262
		3	0,05	358	40	318	0,14	125	87	38	330	212
	TSP	1	0,41	1396	700	696	-	-	-	-	4100*	-
		2	0,26	742	600	142	-	-	-	-	2300*	-
		3	0,25	1267	500	767	-	-	-	-	444	-
	TES		0,05	17	40	-23	0,08	100	50	50	115	214
Concreções ferruginosas	TKF	1	0,93	8980	200	8780	0,29	2275	175	2100	16000*	2500*
		2	0,04	172	80	92	0,10	100	63	37	161	22
		3	0,05	262	40	222	0,06	175	50	125	139	19
	TSP	1	0,60	2448	1000	1448	-	-	-	-	5460*	-
		2	0,40	2720	1200	1520	-	-	-	-	535	-
		3	0,11	188	100	88	-	-	-	-	234	-
	TES	1	0,03	42	7	35	0,05	70	60	10	100	20

Gomos: 1 = superior; 2 = intermediário; 3 = inferior
* dosado em % e transformado em ppm

Bauxita

Os teores de fósforo total dos primeiros gomos dos experimentos com bauxita são menores que os correspondentes da caulinita, em particular, 0,83% contra 0,91% no TKF e 0,41% contra 0,61% no TSP (Tabela 10). Neste último, nota-se que o segundo e o terceiro gomo contêm muito fósforo.

Abstraindo o elevado valor da diferença P cítrico-P água do primeiro gomo do TKF, observa-se fixação importante no segundo gomo e no terceiro. No caso do TSP, há grande fixação no primeiro e terceiro gomos e moderada no segundo.

O potássio migrou no TKF e parece ter-se fixado ligeiramente no segundo gomo, caindo então pela metade no terceiro.

O cálcio apresenta migração importante nos experimentos com TSP, com fixação sobretudo no segundo gomo. No TKF, a migração deu-se em menor escala, com ligeiro acúmulo no terceiro gomo.

O magnésio do TKF parece ter sofrido pequena solubilização.

Limonita

A exclusão do primeiro gomo, o fósforo do TKF na limonita mostra ligeira fixação no terceiro. O elemento apresenta, no entanto, "fixação" espetacular nos experimentos com TSP no primeiro e segundo gomos, e irrisória no terceiro (Tabela 10).

O potássio apresenta ligeira fixação no terceiro gomo do TKF; o magnésio do TKF continuou praticamente imóvel e o cálcio foi pouco lixiviado do primeiro gomo, apresentando-se no segundo e terceiro gomos porcentagens pequenas e decrescentes.

No caso do TSP, o cálcio apresenta teores importantes e decrescentes no 2^0 e 3^0 gomos, além do teor apreciável no primeiro.

Dados de XPS ou ESCA dos solos artificiais

Análises através ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ou XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry) constituem importante fonte de informações sobre a composição de superfície de sólidos (Thomassin, 1977 e Petrovic et al., 1976).

A técnica consiste em se medir a energia cinética de elétrons produzidos e ejetados da superfície dos sólidos bombardeada com uma fonte de raios-X mole (de grande comprimento de onda).

A energia cinética E_K dos fotoelétrons podem ser relacionadas com a energia de ligação E_B que esses elementos tem no sólido.

O equipamento empregado neste estudo foi o Espectrômetro de Fotoelétrons HELES 200 com fonte de raios-X (anti-cátodo) de MgKα = 1253,6 eV excitado com 240 W.

Esses fotoelétrons são facilmente absorvidos pelo sólido de tal forma que são possíveis de serem captados pelo detector somente aqueles que provem no máximo 100Å de profundidade da superfície. Em casos especiais, variando o ângulo de incidência da fonte de

raios-X, é possível efetuar uma perfilagem da composição a intervalos regulares. Exemplo de 0-10Å, 0-20, 0-30 ... até 0-100Å.

A interpretação quantitativa dos dados de XPS é baseada na seguinte fórmula

$$I = \int_0^{\infty} dI \quad \text{em que}$$

I é a intensidade = área do pico do fotoelétron correspondente a uma dada energia.

dI representa a contribuição de uma espessura dx na profundidade x.

Essa fórmula aplicada à análise de uma unidade superficial é $dI = \sigma.F.S.C.e^{-x/\lambda}.dx$ onde

σ = secção de uma subcamada irradiada pelo feixe de raios-X

F = fluxo de raios-X

C = concentração de um elemento no sólido

X = profundidade no sólido

λ = caminho livre médio dos elétrons

S = função do equipamento

Num mesmo equipamento (S = cte) é possível determinar C para uma profundidade X para σ dado, controlando-se aproximadamente iguais os valores de F e conhecendo-se λ.

No caso do presente trabalho, importou-se com a determinação da relação de concentração, à ângulo de incidência, profundidade de penetração, S e F e σ o quanto possível constantes, pelo menos para cada tipo de amostra, sendo portanto empregada a equação.

$$\frac{I_{P2p}}{I_{Si2p}} = \frac{a + be^{-l'/\lambda}}{a + ce^{-l/\lambda}}$$

em que l' é a espessura da camada cuja composição se está analisando (Regourd et al., 1980).

Por esses princípios, essa técnica é especialmente indicada em investigações sobre a composição de superfície de partículas até 100Å, aproximadamente 3λ da radiação X do ânodo. As medidas da intensidade dos picos dos fotoelétrons produzidos pelos átomos constituintes da superfície da amostra são facilmente reproduzíveis e exigem cuidados semelhantes àqueles de espectrometia de raios-X fluorescentes (cintagem, padrão interno, curva de calibração, etc).

No presente estudo as amostras a serem submetidas à análise por XPS tiveram preparação química para eliminar as soluções de percolação através de ataque com ácido cítrico à 2%.

As partículas sólidas após esse tratamento lavadas e secas foram fixadas em placa metálica através de adesivo condutor. Empregou-se como fonte de raios-X MgKα, irradiando perpendicularmente área de 25 mm^2.

Os picos dos elétrons de valência registrados para estudo foram 2p do P, Si, K e Ca e 2s do Al, Mg e oxigênio e 2p 3/2 do Fe, (Anexo 3)

Através de sistema de computação esses picos foram relacionados com o padrão Si2p da própria amostra. Assim, os dados do Anexo por exemplo P/Si representa na realidade: área do pico P_{2p}/área do pico Si_{2p} (Regourd et al., 1980).

Amostras dos solos artificiais das testemunhas e dos três gomos de cada solo artificial fertilizado com TKF e TSP foram submetidas a ataque cítrico, lavadas e enviadas para análise de superfície por meio de XPS (X ray photoelectron spectrometry) na Universidade de Orleans. Esses dados são apresentados na Tabela 11.

Os valores relativos assim obtidos permitem estimar a maior ou menor porcentagem de um elemento na superfície das partículas de materiais semelhantes.

As principais relações a serem consideradas neste caso são as que envolvem P/Al e Ca/Al pelo fato do Ca e P serem os componentes dos fertilizantes.

Na bauxita houve pequena lixiviação de fósforo e Ca no 2^0 e 3^0 gomos de fertilização com TSP e Ca no 1^0 e 2^0 gomos do TKF.

Nas partículas constituintes da amostra de bauxita, houve fixação de P e Ca nos três gomos do experimento com TSP. Existe paralelismo entre esses dois elementos e fixação maior no 1^0 e 2^0 gomos. No experimento empregando o TKF houve fixação apenas de Ca no 1^0 gomo.

No experimento com limonita percebe-se fixação de P e Ca nas partículas dos três gomos com fertilização de TSP. Essa fixação é maior no primeiro, decrescendo até o terceiro. Fertilização com TKF provocou fixação de P e Ca apenas no 1^0 gomo e em proporção correspondente à metade do valor do 3^0 gomo do TSP.

O termo fixação significa que na superfície das partículas devem se formar fases mais ou menos estáveis de composição provavelmente de fosfato de cálcio ligado aos minerais substratos ou memo compostos do tipo fosfatos de Ca e Al ou de Ca e Fe. Neste último caso teria havido verdadeira reação de superfície entre os componentes do fertilizante e o Al da caulinita ou gibbsita e o Fe da goethita.

Do ponto de vista mineralógico pode-se afirmar que a goethita e gibbsita têm maior poder de fixação do fósforo do que a caulinita fato relevante para solos de cerrados ricos em óxidos, justificando a melhor performance dos fertilizantes menos solúveis nesses solos conforme Valarelli et al. (1993).

Tabela 11 - Composição da superfície de partículas de "solos artificiais" com três níveis de coluna de lixiviação por gravidade, empregando-se fertilização com TSP e TKF no nível superior. Relações atômicas normalizadas para o alumínio.

Caulinita	Gomo	Si/Al	Ca/Al	P/Al	O/Al
T		1,05	-	-	4,32
TSP	1	0,97	-	-	3,63
	2	0,98	0,03	0,05	3,69
	3	1,09	0,03	0,05	4,51
TKF	1	1,11	0,04	-	3,97
	2	1,01	0,03	-	3,83
	3	0,98	-	-	3,79

Bauxita	Gomo	Si/Al	Fe/Al	Ca/Al	P/Al	O/Al
T		0,16	0,11	-	-	2,72
TSP	1	0,20	0,11	0,07	0,18	3,04
	2	0,22	0,09	0,10	0,17	3,48
	3	0,18	0,10	0,05	0,09	2,92
TKF	1	0,18	0,09	0,05	-	2,92
	2	0,15	0,06	-	-	2,72
	3	0,14	0,06	-	-	2,38

Limonita	Gomos	Si/Al	Fe/Al	Ca/Al	P/Al	O/Al
T		1,03	0,35	0,02	-	4,35
TSP	1	1,00	0,25	0,08	0,22	4,52
	2	1,02	0,27	0,04	0,09	4,02
	3	1,04	0,33	0,02	0,08	4,29
TKF	1	1,11	0,29	0,04	0,02	4,29
	2	1,01	0,32	-	-	4,36
	3	1,02	0,35	-	-	4,80

Fenômenos semelhantes já haviam sido observados por Wada (1959) em argilo-minerais (holofana e haloisita), e Kittrick & Jackson (1955) e Muljadi et al. (1966a, b).

Conclusões parciais

Embora a precisão das análises de P total em porcentagem por colorimetria não seja equivalente à daquelas expressas em ppm por absorção atômica e estas entre si (P solúvel em ácido cítrico e P solúvel em água), elaborou-se a Tabela 12 onde os dados da Tabela 10 passam a contar com a "diferença" entre o teor de Ptotal - Psolúvel em cítrico que poderia representar o fósforo "fixado" de modo mais definitivo nas partículas de solo, dando origem a novos compostos insolúveis em ácido cítrico. Esses dados são comparados com as relações P/Al obtidas através de XPS.

A análise desses dados permite distinguir os fenômenos de solubilização dos fosfatos e a fixação do fósforo que contém:

a) uma parte que se solubilizou e apresenta-se livre ou adsorvido nas partículas dos solos artificiais; é solúvel em água.

b) uma parte que se encontra mais fortemente fixada correspondendo talvez a germes de nucleação não solúveis em água mas sim em ácido cítrico.

c) uma parte que formou compostos novos estáveis, como produto da reação entre os fosfatos e o Ca proveniente da solução com o Fe e o Al da superfície das partículas constituintes dos solos artificiais. Eles não são solúveis em ácido cítrico e são proporcionais aos itens (P total-P cítrico) e P/Al da análise XPS.

Tabela 12 - Análise dos três gomos das colunas de solos artificiais.

Solo artificial	Fertilizantes	Gomos	A P total	B P cítrico	C P tot-P cít	P/Al	D P água	E P cít- P água
		1	9300	8496	804		200	8396
	TKF	2	400	204	196		200	4
		3	200	198	2		90	108
		1	6100	5889	211		200	5689
Caulinita	TSP	2	1800	1353	447	0.05	200	1153
		3	1500	960	540	0.05	200	760
	TES		100	131	-31		40	91
		1	8300	8080	200		200	7880
	TKF	2	800	615	185		60	555
		3	500	358	142		40	318
		1	4100	1396	2704	0.18	700	696
Bauxita	TSP	2	2600	742	1858	0.17	600	142
		3	2500	1267	1233	0.09	500	767
	TES		500	17	483		40	-23
		1	9300	8980	320	0.02	200	8780
	TKF	2	400	172	228		80	92
		3	500	262	238		40	222
Concreções		1	6000	2448	3552	0.22	1000	1448
Ferruginosas	TSP	2	4000	2720	1280	0.09	1200	1520
		3	1100	188	912	0.08	100	88
	TES	1	300	42	258		7	35

A = P total analisado em porcentagem, transformado em ppm
B = P total solúvel em ácido cítrico ppm
C = (P total) - (P cítrico) = A - B
P/Al = Relação entre os picos do fósforo e do alumínio analisados por XPS
D = P solúvel em água
E = (P cítrico) - (P água)

EXPERIMENTOS DE CAMPO

Os experimentos de campo foram levados a efeito em duas áreas distintas da Universidade de Taubaté (vide fotos no Anexo 2):

Área A

Aí foi feita adubação em terreno preparado, com calagem, empregando-se fertilizantes fosfatados e NPK no primeiro plantio de milho. Após a colheita um segundo plantio foi executado, porém, sem adubação adicional.

As Tabelas 13 a 18 mostram os dados de produção de palha, sabugo, grão e matéria vegetal total de cada uma das cinco subáreas de cada tipo de fertilizante, além de cinco subáreas de testemunha, perfazendo um total de 20 subáreas, sorteadas ao acaso.

Dados de cada subárea e médias das cinco áreas para fertilizantes TKF, TMgF, SSP puros ou com adição de nitrogênio e potássio, além das testemunhas, acham-se reunidas em seis séries:

Série 1 - Fertilização fosfatada pura, com calagem, primeiro plantio de milho (Tabela 13).

Série 2 - Fertilização NPK, com calagem, primeiro plantio de milho (Tabela 14).

Série 3 - Segundo plantio de milho nas mesmas subáreas da série anterior,sem fertilização nem calagem após a primeira colheita (Tabela 15).

Série 4 - Segundo plantio de milho nas mesmas subáreas da série anterior,sem fertilização nem calagem após a primeira colheita (Tabela 16).

Série 5 - Primeiro plantio de milho em área nova, sem calagem, com fertilização fosfática (Tabela 17).

Série 6 - Primeiro plantio de milho em área nova, sem calagem, adubação NPK (Tabela 18).

Nota-se que os valores de cada subárea são às vezes muito discrepantes, pelo que foram elaborados valores médios de produção.

Os fertilizantes comparados são o TKF, o TMgF (fosfato magnesiano fundido) e o SSP.

Os solos da área A (1000 m^2), classificados como Latossolo Vermelho Amarelo, formavam encosta de declive constante e suave.

Nas Figuras 12 e 13 acham-se projetados os dados médios da produção de grãos de milho da área A, onde é possível assinalar-se, para os fertilização fosfatada, os seguintes pontos:

a) Maior produção para a adubação com fosfato solúvel em água, SSP, em relação aos outros dois termo fertilizantes.

b) Ligeira vantagem para a produção do TKF no cofronto com a do TMgF, e este último com rendimento inferior ao da testemunha.

c) Queda de produção no segundo plantio, sendo menor no caso do TKF, seguindo-se o TMgF e a testemunha; queda maior no caso do SSP. Em todos esses casos a produção foi maior que a da testemunha.

Tabela 13 - Experimentos de campo para milho. 1a Série, fertilização fosfatada, primeiro plantio, com calagem. Peso em gramas.

Fertilizante	Parcelas	Palha	Sabugo	Grãos	Total
TKF	1	1300	2500	12450	16250
	2	1500	2750	13500	17750
	3	1900	3180	16600	21680
	4	1750	3200	15400	20350
	5	1950	3400	17500	22850
TMgF	1	1400	2500	12600	16500
	2	1400	2900	13500	17000
	3	1350	2400	12500	16250
	4	1600	2900	15400	20100
	5	1500	3050	16000	20550
SSP	1	1900	2850	15000	19750
	2	1500	3500	15600	20600
	3	1700	3350	17100	22150
	4	1500	2500	20800	24800
	5	2200	4000	19300	25500
TES	1	1950	3250	16000	21200
	2	1500	2970	13800	18050
	3	1000	1900	9100	12000
	4	1500	2900	14600	19000
	5	2600	3520	19500	25600
Médias					
TKF		1680	3006	15090	19776
TMgF		1450	2750	14040	18240
SSP		1760	3240	17560	22560
TES		1710	2864	14600	19174

Tabela 14 - Experimentos de campo para milho. 2a Série, fertilização NPK, primeiro plantio, com calagem. Peso em gramas.

Fertilizante	Parcelas	Palha	Sabugo	Grãos	Total
TKF+NK	1	1.500	3.350	16.000	20.850
	2	1.000	2.270	10.000	13.270
	3	1.000	3.000	14.100	18.400
	4	1.500	2.830	13.900	18.230
	5	2.100	4.200	19.500	25.800
TMgF+NK	1	2.250	4.000	20.000	26.250
	2	1.600	3.400	16.300	21.300
	3	1.700	3.000	16.000	20.700
	4	1.600	2.820	14.000	18.420
	5	2.000	3.680	17.700	23.380
SSP+NK	1	2.100	3.400	16.500	22.000
	2	1.400	3.150	16.600	21.150
	3	1.800	3.600	17.100	22.500
	4	1.900	3.800	19.000	24.700
	5	2.900	3.400	17.400	23.700
TES	1	1.950	3.250	16.000	21.200
	2	1.500	2.750	13.800	18.050
	3	1.000	1.900	9.100	12.000
	4	1.500	2.900	14.600	19.000
	5	2.600	3.520	19.500	25.620
Médias					
TKF+NK		1.420	3.130	14.700	19.310
TMgF+NK		1.830	3.380	16.800	22.010
SSP+NK		2.020	3.470	17.320	22.810
TES		1.710	2.864	14.600	19.174

Tabela 15 - Experimentos de campo para milho. 3a Série, fertilização fosfatada, segundo plantio. Peso em gramas.

Fertilizante	Parcelas	Palha	Sabugo	Grãos	Total
TKF	1	1150	1680	10150	12980
	2	1050	1440	8700	11190
	3	900	1220	7650	9770
	4	1200	1560	9350	12110
	5	1300	1800	12050	15150
TMgF	1	950	1520	9400	11870
	2	900	1300	7600	9800
	3	850	1080	7960	9890
	4	1250	1660	10400	13310
	5	1000	1090	9350	11440
SSP	1	1500	2070	13600	17170
	2	900	1220	7950	10070
	3	850	1070	6250	8170
	4	850	1320	7700	9870
	5	1100	1680	10550	13330
TES	1	1000	1340	7850	10190
	2	550	750	4300	5600
	3	1050	1600	9730	12380
	4	840	1350	8560	10750
	5	1100	1680	10700	13480
Médias					
TKF		1120	1540	9580	12240
TMgF		990	1330	8942	11262
SSP		1040	1472	9210	11722
TES		908	1344	8228	10480

Tabela 16 - Experimentos de campo para milho. 4a Série, fertilização NPK, segundo plantio. Peso em gramas.

Fertilizante	Parcelas	Palha	Sabugo	Grãos	Total
TKF+NK	1	500	660	3750	4910
	2	650	1000	6000	7650
	3	1000	1420	4000	6420
	4	1200	1680	10550	13430
	5	950	1720	10900	13570
TMgF+NK	1	1100	1470	9650	12220
	2	700	1100	7050	8850
	3	1270	1500	9650	12420
	4	1250	1680	10100	13030
	5	1350	2050	13850	17250
SSP+NK	1	750	1140	6400	8290
	2	900	1300	8050	10250
	3	1200	1630	10300	13130
	4	850	1100	6150	8100
	5	1100	1680	10350	13130
TES	1	1000	1340	7850	10190
	2	0	750	4300	5600
	3	1050	1600	9730	12380
	4	840	1350	8560	10750
	5	1100	1680	10700	13480
Médias					
TKF+NK		860	1296	7040	9196
TMgF+NK		1134	1560	10060	12754
SSP+NK		960	1370	8250	10580
TES		908	1344	8228	10480

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - USP
BIBLIOTECA

Tabela 17 - Experimentos de campo para milho. 5a Série, fertilizantes fosfatados, primeiro plantio, sem calagem, área nova. Peso em gramas.

Fertilizante	Parcelas	Palha	Sabugo	Grãos	Total
TKF	1	800	1300	10950	13050
	2	1450	1950	9700	13100
	3	1050	1900	9500	12450
	4	1200	2640	11750	15590
	5	1350	2500	13150	17000
TMgF	1	1200	1900	10300	13400
	2	1250	1980	10000	13230
	3	1250	2020	11300	14570
	4	1100	1940	9700	12740
	5	950	1600	8000	10550
SSP	1	950	1780	8100	10830
	2	1100	1700	8050	10850
	3	750	1270	5800	7820
	4	1400	2160	11450	15010
	5	1200	1600	8550	11350
TES	1	1000	2060	8700	11760
	2	800	1360	6550	8710
	3	650	1440	6700	8790
	4	1050	2090	10750	13890
	5	900	1650	8000	10550
Médias					
TKF		1170	2058	11010	14238
TMgF		1150	1888	9860	12898
SSP		1080	1702	8390	11172
TES		880	1720	8140	10740

Tabela 18 - Experimentos de campo para milho. 6a Série, fertilização NPK, primeiro plantio, sem calagem, área nova. Peso em gramas.

Fertilizante	Parcelas	Palha	Sabugo	Grãos	Total
TKF+NK	1	750	1460	6200	8410
	2	1000	2050	9600	12650
	3	1100	1850	9450	12400
	4	1100	1920	10000	13020
	5	1300	2720	11950	15970
TMgF+NK	1	1350	2000	10450	13800
	2	1050	2250	11700	15000
	3	1300	2150	11550	15000
	4	1150	1970	9900	13020
	5	1150	2280	12100	15530
SSP+NK	1	800	1640	7750	10190
	2	1100	1960	9600	12660
	3	900	1370	6950	9220
	4	900	1650	8000	10550
	5	1400	2830	12600	16830
TES	1	1000	2060	8700	11760
	2	800	1360	6550	8710
	3	650	1440	6700	8790
	4	1050	2090	10750	13890
	5	900	1650	8000	10550
Médias					
TKF+NK		1050	2000	9440	12490
TMgF+NK		1200	2130	11140	14470
SSP+NK		1020	1890	8980	11890
TES		880	1720	7140	10740

Os dados de produção de grãos de fertilização NPK da área evidenciaram :

a) Maior rendimento com o SSP, seguido de perto pelo TMgF e em terceiro lugar pelo TKF, que é ligeiramente maior que a testemunha, mas no entanto um pouco inferior à produção sem nitrogênio e KCl.

b) A adição de nitrogênio e potássio melhorou sensivelmente somente no caso da fonte fosfática ser o TMgF.

c) No segundo plantio, sem adubação adicional, a menor queda de produção aconteceu no TMgF, seguido do SSP, testemunha e TKF.

Área B

Numa área nova, sem calagem, foi realizado um só plantio, empregando-se milho, adubação fosfatada (TKF, TMgF, SSP) e NPK. O exame das Figuras 12 e 13 permite observar o seguinte:

a) Melhor desempenho do TKF, seguindo-se do TMgF, do SSP e testemunha nos experimentos utilizando apenas fosfatos. No entanto, somente no caso dos termofosfatos a produção foi ligeiramente superior à do segundo plantio da área A. Para o SSP e testemunha ela é inferior.

b) Com fertilização NPK, a melhor performace foi do TMgF, seguido do TKF, SSP e testemunha.

c) Comparando-se a série fosfatada com a NPK, nota-se que a adição de N e K somente aumentou a produção com o emprego do TMgF. Houve, inexplicavelmente, diminuição da produção no TKF e no SSP.

Conclusões parciais

Para o solo em questão, bem estruturado, apresentando conteúdo de matéria orgânica, umidade e aeração etc. adequadas e trabalhado para o plantio de milho, pode-se tirar as seguintes conclusões:

a) A calagem foi eficiente no aumento da produtividade e de maneira muito mais significativa no caso do SSP e mesmo termofosfatos.

b) A adição de nitrogênio e potássio solúvel em solo com calagem afetou positivamente o efeito do TMgF, negativamente o do TKF, e foi aparentemente inócua para a testemunha e SSP.

c) Sem calagem, a adição de nitrogênio e KCl influenciou também positivamente a ação do TMgF e do SSP, e negativamente a do TKF.

d) O desempenho do TKF em relação ao dos outros fertilizantes testados só foi maior para o caso da área nova, sem calagem, e sem adição de fontes adicionais de nitrogênio e potássio.

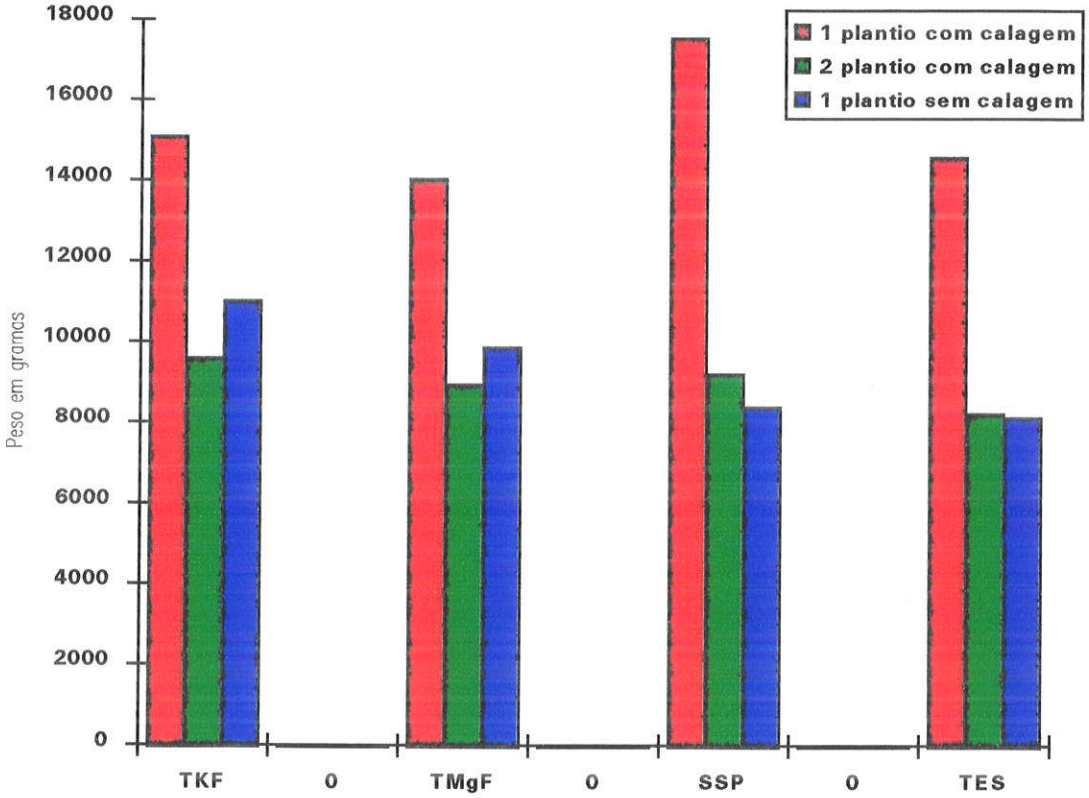


Figura 12 - Produção de grãos de milho (média de 5 parcelas) em experimentos de campo com fosfatos.

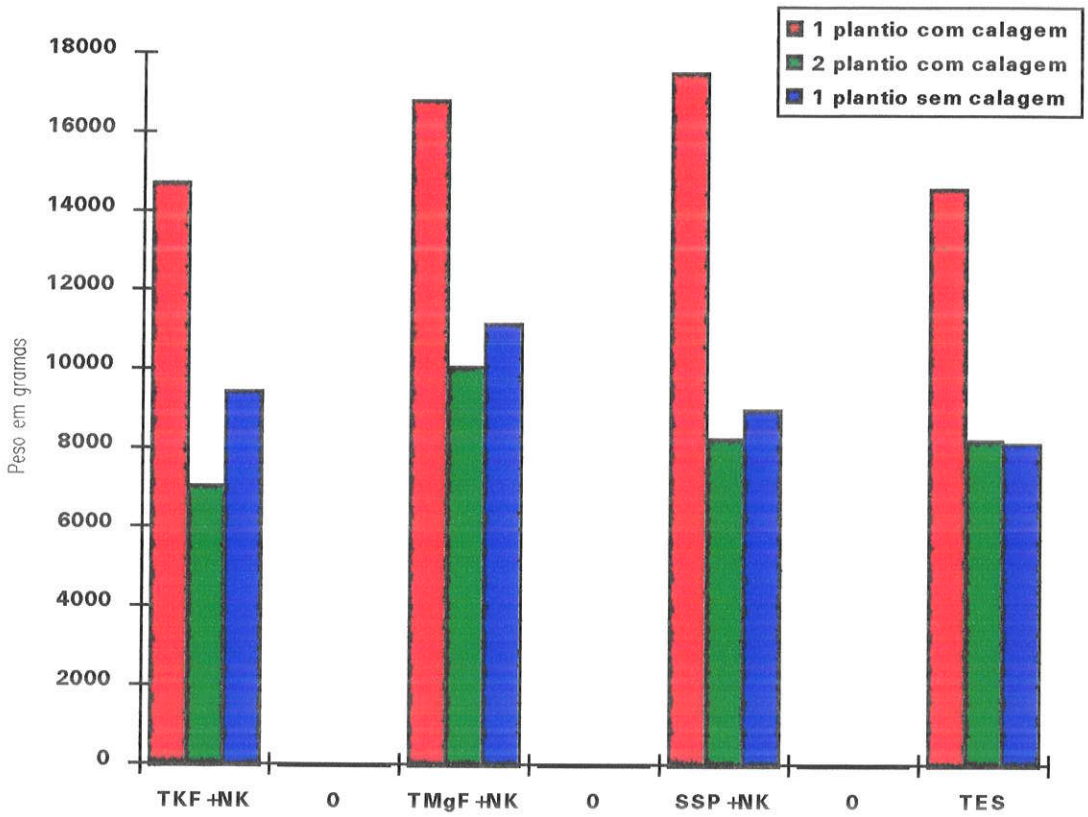


Figura 13 - Produção de grãos de milho (média de 5 parcelas) em experimentos de campo com NPK.

DISCUSSÕES FINAIS

Constavam dos objetivos deste trabalho caracterizar, através de experiências: a eficiência agronômica do termofosfato potássico fundido (TKF), que ainda não é produzido industrialmente; a constatação do fenômeno de fixação do fósforo nos constituintes minerais dos solos e, conseqüentemente, a explicação do desempenho dos termofosfatos em solos de cerrado; o melhor conhecimento do efeito residual dos fertilizantes; e a possibilidade do emprego de termofosfatos e, em particular, do TKF para outros tipos de solo como o Latossolo Vermelho Amarelo.

Os experimentos em casa de vegetação com solo de cerrado da região de Sorocaba-Itapetininga mostraram que o TKF, sem outras adições, equivale aos fertilizantes TSP e SSP no plantio de soja com efeito residual importante, uma vez que no segundo plantio, sem nova fertilização, a produção com TKF caiu muito pouco; já para os superfosfatos ela diminuiu acentuadamente, chegando à metade no TSP.

Empregando-se o milho como cultura, os experimentos em casa de vegetação demonstraram, além da maior produção com TKF no primeiro plantio, um aumento de rendimento no segundo.

A adição de nitrogênio como nitrato de amônia e/ou sulfato de amônia e de potássio como KCl aumentou ligeiramente a produção com TKF, mas elevou ainda mais aquela com TSP e SSP. Curiosamente um segundo plantio nivelou a produção dos três fertilizantes NPK com a da testemunha fato este observado para as ambas culturas empregadas, ainda que com maior nitidez no caso do milho.

No caso da soja aparentemente não houve efeito residual o que provavelmente deve estar relacionado à fisiologia da planta. Outro fator foi o tempo de permanência da planta no solo ter sido de 52 dias, possivelmente para a soja não foi tempo suficiente para retirar do solo os nutrientes necessários.

De alguma forma, tanto para a soja como para o milho a adição de N e K diminuem o desempenho do termofosfato em relação aos demais. O peso da matéria seca de milho, produzida no 1^0 plantio aumentou de 2,6 para 4,6 g/vaso no TKF, de 2,6 para 6,1 no TSP, de 2,7 para 6,9 no SSP (Fig. 8 e 9). No caso da soja os aumentos de produção de matéria seca com adição de N e K não foram espetaculares.

Os experimentos de lixiviação em coluna mostraram de maneira clara que a solubilidade rápida do fertilizante em solos contendo quantidades apreciáveis de óxidos-hidróxidos de Fe e de Al, ou ainda, minerais do tipo goethita e gibbsita, é prejudicial ao seu aproveitamento em razão da fixação ou absorção seguida de nucleação e imobilização como fosfatos semelhantes aos lateríticos.

Estes experimentos mostraram também que o P do TSP e SSP é solúvel em água e os valores mais altos e decrescentes do P (Tabela. 9) evidenciam a solubilização rapida e disponibilidade maior no solo em contraste com o P solúvel em água do TKF.

As análises por XPS da superfície das partículas constituintes dos chamados solos artificiais (caulinita ; bauxita natural ferruginosa, avermelhada e moída; limonita aluminosa natural moída) colocados em colunas de lixiviação com três gomos, adicionando-se fertilizantes ao superior, demonstrou a formação de fosfatos insolúveis em ácido cítrico, quando a fonte era superfosfato. Provavelmente o efeito da concentração alta dos íons fosfatados no solo tenham favorecido reação com Al e sobretudo com o Fe dos minerais.

Os experimentos de campo com Latossolo Vermelho Amarelo, usando-se milho como cultura, não forneceram dados vantajosos para o TKF. De qualquer modo ficou evidenciado seu desempenho parecido com a do TMgF produzido industrialmente nos experimentos de fontes fosfatadas com calagem, bem como sua superioridade, quando puro, em solos sem calagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S.F. (1973) **Recursos Minerais do Brasil.** São Paulo, Editora Edgard Blücher., p.

ALMEIDA, F.F.M. (1976) in Riccomini. **The system of continental rifts bordering the Santos basin, Brasil.** An. Acad. Bras. Ciências, 48, (suplemento): 15-26.

ANDO, J. (1959) **Studies on fused calcium magnesium phosphate fertilizer.** Tokyo Chuo University. Report of the Faculty of Engineering D-2, n.8, 30p.

BAHIA, V.G. (1985a) **Efeito da calcinação e fusão do sienito nefelínico misturado com calcário dolomítico, na disponibilidade de potássio ao milho (Zea mays L.), sob condições de casa de vegetação.** 20° Congr.Bras. Ciênc. Solo, Belém, PA, **Resumos,** p.127.

BAHIA, V.G. (1985b) **Fontes alternativas de potássio para a cultura do milho (Zea mays L.) sob condições de casa de vegetação.** 20° Congr. Bras. Ciênc. Solo, Belém, PA, **Resumos,** p.126-127.

BRUNO, M.A.C.; PRESSINOTTI, A.F.; CAMARGO. C.A.; BARRAL. M.F. (1985) **Conservação de energia na indústria de fertilizantes**: Manual de recomendações. IPT - Publicação, 1632, 487p.

CATANI, R. A. & GALLO, J. R. (1960) **A disponibilidade do potássio da leucita de Poços de Caldas estudada por meio do arroz.** An. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz, 17:30-5

CEKINSKI, F. (1989) **Caracterização tecnológica de concentrado fosfático de Anitápolis frente aos processos de calcinação e fusão.** Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica-USP, 91p.

CARVALHO, L.F.A. (1965) **Rochas alcalinas como matéria prima para indústria de sais solúveis de potássio. Departamento Nacional da Produção Mineral, 43**:1-21.

CURIMBABA, S. (1977) **Processo para extração de fertilizantes e nutrientes a partir de rochas potássicas.** Brasil - PI 7.702,934, 7p.

CURIMBABA, S. (1981) **Processo de fabricação de fertilizante potássico a partir de misturas de rochas potássicas e de calcários.** Brasil - PI 81.00672, 14p.

EICHLER, V. (1983) **Disponibilidade do potássio do Verdete do Abaeté, calcinado com e sem calcário magnesiano para a cultura do milho (Zea mays L.) em solos de textura média e argilosa.** Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura-UFMG, 122p..

FAQUIN, V. (1982) **Efeito do tratamento térmico do sienito nefelínico adicionado de calcário dolomítico, na disponibilidade de potássio ao milho (Zea mays L.) em casa de vegetação.** Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz-USP, 115p.

FIGUEIRA, J.L.G., LAGROTTI, C.A.A., CASTRO, S.S. (1984) **Mapeamento dos solos da fazenda piloto da Universidade de Taubaté: o uso atual e o potencial.** Relatório de pesquisa, Departamento de Geografia da Universidade de São Paulo, 82p.

FUJIMORI, K. (1976) **Processo de fabricação de adubos de potássio a partir de rochas alcalinas e aproveitamento total de seus subprodutos.** Brasil - PI 7.606-180,10p.

GUARDANI, R. (1980) **Produção de termofosfatos.** In: Tecnologia de fertilizantes fosfatados. IPT Publicação 1.167, p. 75-93.

GUARDANI, R. (1982) **Estudo do efeito da composição química, temperatura de processamento e velocidade de solidificação sobre a estrutura e solubilidade do termofosfato magnesiano fundido.** Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica-USP, 79p.

GUARDANI, R. & VALARELLI, J.V. (1981) **Processo de produção de termofosfato potássico.** Brasil - PI 8.108.511, 10p.

GUARDANI, R. & VALARELLI, J.P. (1982) **Processo de produção de fertilizantes potássico e de óxido de enxôfre.** Brasil - PI 8.200.560, 10p

GUARDANI, R. & VALARELLI, J.V. (1984) **Fosfato de Patos de Minas: estudos experimentais para sua utilização na indústria de fertilizantes. Fertilizantes, 6**:1-10.

KITTRICK, J.A. & JACKSON, M.L. (1955) Rate of Phosphate Reaction with Soil Minerals and Electron Microscope Observations on the Reaction Mechanism Soil Science Society Proceedings. V.19, p.292-267.

LEITE, P.C. (1985) **Efeito de tratamentos térmicos em misturas de Verdete de Abaeté, fosfato de Araxá e calcário magnesiano na dispnibilidade de potássio e fósforo.** Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura-UFMG, 146p.

LIMA, J.M.G. (1976) **Perfil analítico dos fertilizantes fosfatados. Departamento Nacional da Produção Mineral, Bol. 39**:1-55

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. (1960) **Cartas dos solos do Estado de São Paulo.** CNPA/SNPA, Escala 1:500.000.

MIYASAKA, S. (1975) **Programa de pesquisas e desenvolvimento de fertilizantes no Brasil.** S.L., ANDA, 77p.

MULJADI, M.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. (1966a, b) The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. Journal Soil Science. V.17, p.213-237.

NEPTUNE, A.M.L.; MURAOKA. T.; FUJIMORI. K. VIDAL. A. (1980) **Disponibilidade do potássio a partir de vários materiais potássicos utilizando o arroz como planta indicadora.** An. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz, 37:979-89.

PEREIRA, S.C.C. (1987) **Caracterização tecnológica do Verdete do Cedro do Abaeté, MG, na produção de termofosfato potássico fundido.** Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica-USP, 183p.

PETROVIC, R.; BEMEROND, R.A.; GOLHABER, M.B. (1976) **Geochem. Cosmochem.Acta, 40**:537.

RAHAL, F.G. (1990) **Produção de termofosfato potássico fundido com fosfato de Irecê, BA.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências-USP, 84p.

RAHAL, F.G. & VALARELLI, J.V. (1990) **Termofosfato potássico fundido obtido com matéria prima do NE.** 36º Congr. Bras. Geol., Natal, RN, Boletim de Resumos, p.143-144.

REGOURD, M.; THOMASSIN, J.H.; BAILLIF, P.; TOURAY, J.C. (1980) Study of the early hydratation of Ca_3SiO_5 by X-ray photoelectron spectrometry. **Cement and Concrete Research, 10**:223-230.

RICCOMINI, C. (1989) **O Rift continental do sudeste do Brasil.** Tese de doutorado, Instituto de Geociências- USP. 256p.

RICCOMINI, C.; Turco,B.; Martin, L.; Moreira, M.Z.; Lorcheitter,M.L. (1991) **The colonia astrobleme, Brasil.** Revista do Instituto Geológico, 12, p. 87-100.

SANTOS, E. A. (1984) **Efeito de acidificação do verdete de Abaeté na disponibilidade do potássio para o milho (Zea Mays. L.) em casa de vegetação.** Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura -UFMG, 113p.

SILVA, J.L.V. (1983) **Processo de obtenção de adubos potássicos.** Brasil - PI 8.306.645, 8p.

SIQUEIRA, J.O. & GUEDES, G.A.A. (1986) **Efeito do tratamento térmico na eficiência agronômica do sienito nefelínico.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, 21:481-488.

TÁVORA, J.E.M. (1982) **Reservas minerais de potássio e suas explorações. Simpósio sobre potássio na agricultura brasileira, Londrina, PR,** Anais, p.37-50.

TOMASSIN, J.H. (1977) Thèse 3è cycle. Géochemie - Órleans. Sept.

UNIDO (1980) **Fertilizer manual.** Development and Transfer of Technology Series, 13, 353p.

VALARELLI, J.V. (1979) **Processo de obtenção de produto utilizável diretamente no solo, como fonte de potássio ou correlatos.** Brasil - PI 7.905.941, 10p.

VALARELLI, J,V. (1987) **Relatório de viagem à França.** São Paulo, IPT/CEFER, 67p.

VALARELLI, J.V. & GUARDANI, R. (1981) **Estudos experimentais para utilização das rochas potássicas de Poços de Caldas como fertilizante.** Fertilizantes, 3:4-7.

VALARELLI, J.V. & GUARDANI, R. (1983) **Processo de produção simultânea de fertilizante potássico e silicato de sódio.** Brasil- PI 8.301.925, 10p.

VALARELLI, J.V.; NOVAIS, R.F.; VAZ de MELO, M.T.; LEAL, E.D. (1993) **Ardósias "Verdete" de Cedro do Abaeté na produção de termofosfato potássico fundido e sua eficiência agronômica.** An. Acad. brasil. Ciênc., 65:363-375.

WADA, K. (1959) Reaction of phosphate with Allophane and halloysite. Soil Science Society Proceedings, V.87, p.325-330.

ANEXO 1
FOTOS DOS EXPERIMENTOS EM CASA DE VEGETAÇÃO

Foto 1-1 - Germinação de milho do primeiro plantio em casa de vegetação, no ponto do desbaste.

Foto 1-2 - Germinação de soja no primeiro plantio em casa de vegetação, no ponto de desbaste.

Foto 1-3 - Visão geral dos experimentos em casa de vegetação. Primeiro plantio de soja. TKF, TSP e SSP, séries puras e NPK.

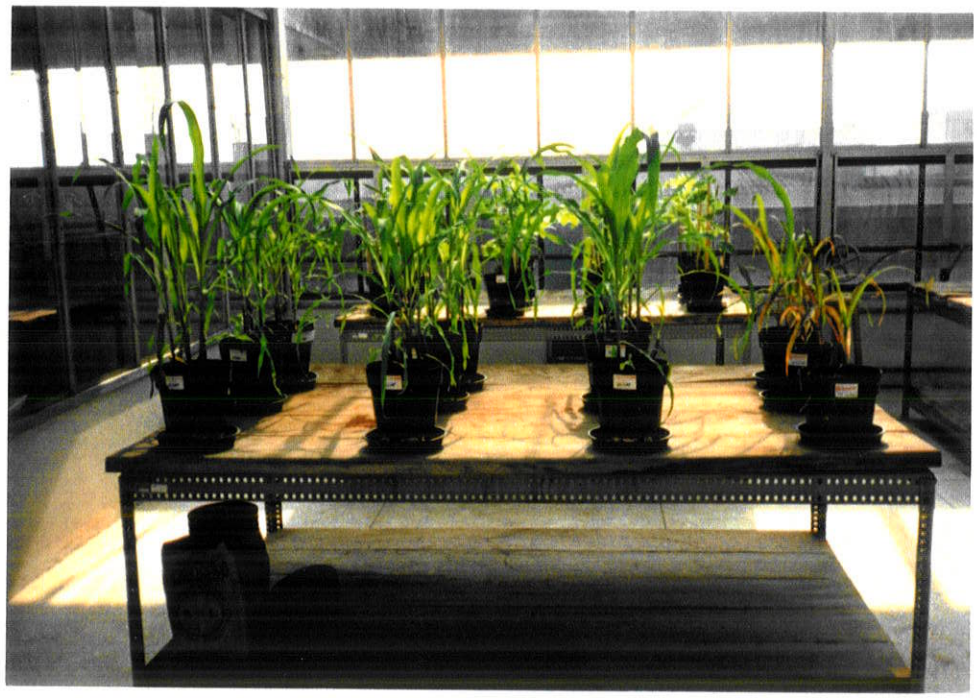


Foto 1-4 - Visão geral dos experimentos em casa de vegetação. Primeiro plantio de milho. TKF, TSP e SSP, séries puras e NPK.

Foto 1-5 - Comparação entre os melhores vasos de cada triplicata de experimentos em casa de vegetação. Primeiro plantio de soja.

Foto 1-6 - Comparação entre os melhores vasos de cada triplicata de experimentos em casa de vegetação. Primeiro plantio de milho.

Foto 1-7 - Aspecto da soja no segundo plantio dos experimentos em casa de vegetação.

Foto 1-8 - Aspecto do milho no segundo plantio dos experimentos em casa de vegetação.

ANEXO 2
FOTOS DOS EXPERIMENTOS DE CAMPO

Foto 2-1 - Aspecto geral do primeiro plantio de milho na Área A, com calagem. Campus da Faculdade de Agronomia de Taubaté.

Foto 2-2 - Aspecto do primeiro plantio de milho na Área A, com calagem no "ponto de colheita".

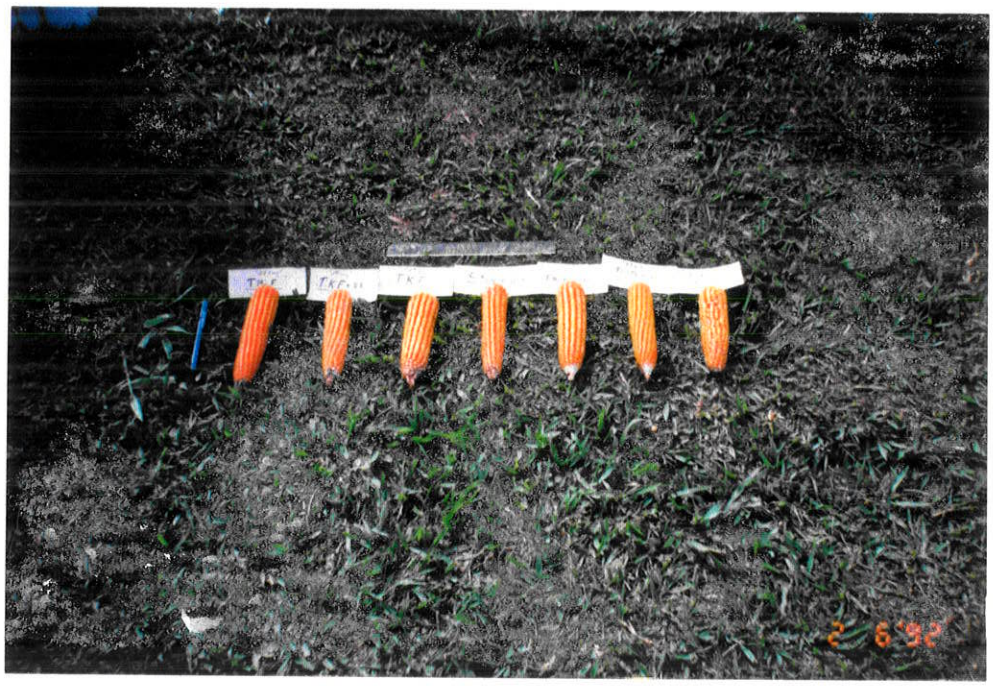
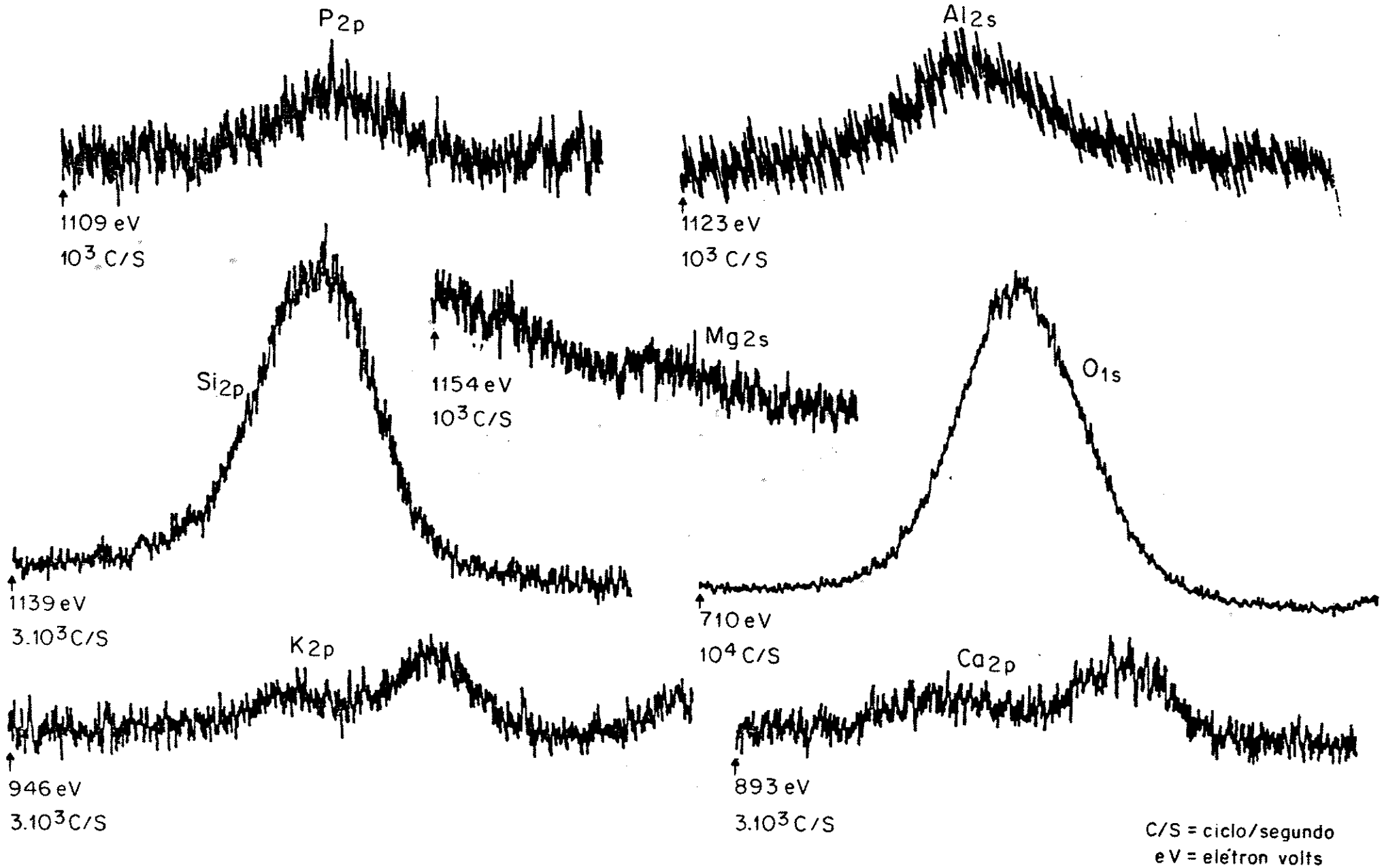


Foto 2-3 - Aspecto das espigas representativas da produção do primeiro plantio da Área A, com calagem. Fertilização fosfatada, NPK e testemunha.

Foto 2-4 - Aspecto geral do primeiro plantio de milho na Área B, sem calagem.

ANEXO 3
ESPECTROS DE FOTOELÉTRONS



Espectros de fotoelétrons, de diversos elementos emitidos por irradiação de raios-X, MgKα, da amostra de solo artificial (caulinita) usando super fosfato triplo como fertilizante.