

ADIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS E HÚMICOS EM LATOSSOLOS E ADSORÇÃO DE FOSFATO⁽¹⁾

F. V. ANDRADE⁽²⁾, E. S. MENDONÇA⁽³⁾,
V. H. ALVAREZ V.⁽³⁾ & R. F. NOVAIS⁽³⁾

RESUMO

A matéria orgânica pode diminuir a adsorção/precipitação de fosfato (A/PP) pela liberação de ácidos orgânicos, que competem pelos sítios de adsorção, ou pela formação de compostos com o fosfato na solução do solo e, ou, formação de complexos com Al e Fe, reduzindo a A/PP. O objetivo deste trabalho foi avaliar a redução na A/PP em Latossolos, pela adição de ácidos orgânicos: ácido cítrico (AC), oxálico (AO), salicílico (AS) - e de ácidos húmicos (AH). Foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho textura muito argilosa - (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo textura franco-argilo-arenosa - (LVA). Amostras de 2,5 cm³ de TFSA dos solos foram colocadas em erlenmeyer onde foram adicionados: fósforo (K₂HPO₄) e, ou, ácidos orgânicos ou húmicos, de acordo com a forma de aplicação (fosfato antes, junto e depois da aplicação do ácido), nas doses da relação molar ácido orgânico/P variando de 0 a 2:1. As doses dos ácidos húmicos variaram de 0 a 89,28 mg cm⁻³, equivalendo à adubação orgânica de 0 a 40 t ha⁻¹ de material orgânico. O efeito dos ácidos orgânicos/ácidos húmicos na redução da A/PP nos dois solos seguiu a seguinte ordem: AC > AO > AH > AS. A forma de adição dos ácidos influenciou a A/PP em ambos os solos. No LV, a aplicação de fosfato e ácidos orgânicos ou ácidos húmicos juntos (FJA) causou a maior redução na A/PP, indicando que deve ter ocorrido a ligação entre fosfato e ácidos. No LVA, a aplicação de fosfato depois dos ácidos orgânicos ou ácidos húmicos (FDA) causou a maior redução na A/PP, indicando ter ocorrido bloqueio dos sítios de adsorção pelos ácidos.

Termos de indexação: fósforo, matéria orgânica, adsorção competitiva.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado do primeiro autor, apresentada à Universidade Federal de Viçosa – UFV. Recebido para publicação em junho de 2002 e aprovado em setembro de 2003.

⁽²⁾ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa – UFV. CEP 36571-000 Viçosa (MG). Bolsista do CNPq. E-mail: fvandrade@solos.ufv.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos, UFV. Bolsista do CNPq. E-mails: esm@ufv.br; vhav@ufv.br; rfnovais@ufv.br

SUMMARY: *ADDITION OF ORGANIC AND HUMIC ACIDS TO LATOSOLS AND PHOSPHATE ADSORPTION EFFECTS*

Organic matter can reduce P adsorption/precipitation (PA/P) by: release of organic acids which compete for phosphate adsorption sites; through the formation of P- compounds in the soil solution; and by building complexes with Fe and Al and thus decreasing PA/P. The aim of this study was to evaluate the PA/P in Oxisols, by addition of organic acids: citric (CA), oxalic (OA), salicylic (SA), and humic acids (HA). An amount of 2.5 cm³ samples of a clayey Red Latosol (Rodric Haplultox) and a medium-texture Red-Yellow Latosol (Haplultox) were placed in erlenmeyer. K₂HPO₄ and/or organic or humic acids were added in different application forms (phosphate added before, together, or after the acid application) with organic acid/P molar ratios ranging from 0 to 2:1. The humic acid doses ranged from 0 to 89.28 mg cm⁻³, equivalent to organic fertilization with additions of 0 to 40 t ha⁻¹ of organic matter. The effect of organic or humic acids on the reduction in PA/P followed the order: CA > OA > HA > SA. The application form also influenced the PA/P in both soils. In the Red Latosol, the greatest reduction in PA/P was caused by the combined application of P and organic and humic acids, indicating a retention of phosphate by organic acid/humic acids. In the Red-Yellow Latosol, the greatest reduction in P adsorption was observed when P was applied after organic or humic acids, suggesting the blockage of P sorption sites by these acids.

Index terms: phosphorus, organic matter, competitive adsorption.

INTRODUÇÃO

O aumento do intemperismo provoca mudança gradual em algumas características do solo, tornando-o mais eletropositivo e com maior capacidade de adsorver ânions, como fosfato (Novais & Smyth, 1999). Esse tipo de adsorção caracteriza-se pela troca de ligantes da superfície dos oxidróxidos por íons fosfato em solução (Parfitt, 1978). Tal fato promove baixa concentração de fosfato na solução do solo e, como consequência, elevadas doses de fertilizantes fosfatados têm sido aplicadas nesses solos para aumentar a disponibilidade desse elemento para as plantas.

Em condições de elevado intemperismo, como em alguns Latossolos, o solo pode adsorver mais de 4 mg cm⁻³ de P (Ker, 1995). As principais características que influem na adsorção de fosfato nos solos intemperizados são o teor e o tipo de argila (Juo & Fox, 1977; Netto, 1996), o teor de colóides amorfos e de matéria orgânica (Gonçalves et al., 1985), assim como o de ânions competidores, como sulfatos e silicatos, e o valor do pH do solo (Silva et al., 1997).

Conforme Haynes (1984), o solo pode adsorver ácidos orgânicos com grande energia, ocupando os sítios de adsorção de fosfato, aumentando a disponibilidade deste elemento para as plantas. Esses ácidos podem também formar complexos organometálicos estáveis com Fe e, ou, Al, em várias faixas de pH (Sposito, 1989). A eficiência desses ácidos em melhorar a disponibilidade de P para as

plantas depende do valor de pH do solo, do tipo de ânion orgânico e da persistência destes ânions no solo (Stevenson, 1986; Kirk, 1999).

Na adsorção competitiva entre os ácidos húmicos ou fúlvicos e o fosfato, em amostras de dois solos tropicais, Sibanda & Young (1986) encontraram redução na adsorção de fosfato, quando a concentração de ácidos húmicos foi elevada de 4 a 30 g kg⁻¹ de carbono orgânico, o que equivale a um aumento de 7,2 a 52 g kg⁻¹ de matéria orgânica no solo. Entretanto, segundo esses autores, essa eficiência não se deve, exclusivamente, à adsorção dos grupos carboxílicos. Deve-se, também, considerar o grande poder de complexação dos ácidos húmicos sobre o Fe e o Al na solução do solo, podendo reduzir a adsorção/precipitação de fosfato (A/PP).

Bhatti et al. (1998) observaram que a adsorção do fosfato do solo diminuiu na presença de oxalato e de matéria orgânica. Lopez Hernandez et al. (1986), trabalhando com amostras de solos tropicais, concluíram que malato e oxalato eram mais rapidamente adsorvidos pelo solo do que o fosfato e que esses ânions, quando presentes na rizosfera, podem aumentar a disponibilidade de P para as plantas. A redução na adsorção, segundo esses autores, depende da forma como são adicionados fosfato e ânions orgânicos. A máxima redução na adsorção ocorreu quando o fosfato e o ânion orgânico foram aplicados juntos, ou quando a adição do ânion orgânico precedeu à do fosfato. Resultados semelhantes foram encontrados por Violante & Gianfreda (1993).

Fernandez R. (1995) observou que, em solos mais oxidados, com grande capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), a adição prévia de sacarose aumentou o valor do P remanescente, correspondendo a uma diminuição da CMAP. De acordo com Afif et al. (1995), o efeito da matéria orgânica no bloqueio dos sítios de adsorção de fosfato é transitório, porém, na prática, tal efeito pode ser vantajosamente explorado, considerando o tempo de aplicação do fertilizante fosfatado. Esse efeito transitório deve-se à rápida mineralização de alguns ácidos orgânicos, liberando sítios de adsorção. Contudo, experimentos recentes têm mostrado que a adsorção de citrato em hidróxidos de Fe diminui sua degradação (Geelhoed et al., 1999), indicando que a adsorção dificulta a mineralização desses ácidos e que o efeito no bloqueio dos sítios de adsorção pode perdurar por mais tempo.

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito da aplicação de ácidos orgânicos e húmicos na adsorção/precipitação de fosfato, em amostras de Latossolos.

MATERIAL E MÉTODOS

Utilizaram-se amostras superficiais (0-20 cm) de um Latossolo Vermelho textura muito argilosa (LV) e de um Latossolo Vermelho-Amarelo textura franco-argilo-arenosa, (LVA) (Quadro 1). Adicionaram-se às amostras de solos diferentes doses de ácidos orgânicos (ácido cítrico - AC, oxálico - AO, salicílico - AS) e ácidos húmicos (AH) e uma dose de P (19,3 mmol dm⁻³). Como fonte de P, utilizou-se fosfato monobásico de potássio. Todos os ácidos foram reagentes p.a., com exceção dos ácidos húmicos, que foram extraídos de um solo orgânico (turfa) pela técnica recomendada pela "International Humic Substances Society", descrita por Hayes et al. (1989).

As doses utilizadas seguiram as relações molares ácido orgânico:P de 0,0:1,0; 0,5:1,0; 0,75:1,0; 1,0:1,0; 1,5:1,0 e 2,0:1,0. Especificamente, para os ácidos húmicos, por serem polímeros de massa molar desconhecida, as doses foram de 0; 11,16; 22,32; 44,64; 66,96 e 89,28 mg cm⁻³, calculadas com base na adubação orgânica de 0; 5; 10; 20; 30 e 40 t ha⁻¹, respectivamente, de material orgânico, que continham, para efeito de cálculos, 600 g kg⁻¹ de água e 400 g kg⁻¹ de carbono (Kiehl, 1985). Os ácidos húmicos utilizados continham 568,9 g kg⁻¹ de carbono, determinado em analisador de elementos CHNS/O Perkin Elmer 2400 Série II.

As formas de aplicação de ácidos orgânicos, húmicos e fosfato foram: fosfato antes da aplicação dos ácidos orgânicos ou ácidos húmicos (FAA), fosfato e ácidos orgânicos ou ácidos húmicos aplicados juntos (FJA) e fosfato depois da aplicação dos ácidos orgânicos ou ácidos húmicos (FDA).

Quadro 1. Características físicas e químicas do Latossolo Vermelho textura muito argilosa (LV) e do Latossolo Vermelho-Amarelo textura franco-argilo-arenosa (LVA)

Característica	LV	LVA
Areia grossa (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	80	400
Areia fina (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	70	150
Silte (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	130	170
Argila (g kg ⁻¹) ^{(1)/}	720	280
C.Org. (g kg ⁻¹) ^{(2)/}	27	15
pH-H ₂ O ⁽³⁾	4,4	4,0
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) ⁽⁴⁾	1,7	1,3
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ⁽⁴⁾	0,9	0,1
P (mg dm ⁻³) ⁽⁵⁾	4,0	1,1
P-rem (mg L ⁻¹) ⁽⁶⁾	3,2	14,1
CMAP (mg cm ⁻³ P) ⁽⁷⁾	1,2	0,7
EAP (mg L ⁻¹) ⁻¹ P ⁽⁸⁾	0,7	0,6

⁽¹⁾ Método da pipeta. ⁽²⁾ Yeomans & Bremner (1988). ⁽³⁾ Relação solo-água 1:2,5. ⁽⁴⁾ Extrator KCl 1 mol L⁻¹. ⁽⁵⁾ Extrator Mehlich-1. ⁽⁶⁾ Fósforo remanescente (Alvarez V. et al., 2000). ⁽⁷⁾ Capacidade máxima de adsorção de fosfato (Olsen & Watanabe, 1957). ⁽⁸⁾ Coeficiente relacionado com a "energia de adsorção" de fosfato (Olsen & Watanabe, 1957).

Para obter as diferentes relações molares de ácido orgânico e de P na dose constante de 19,3 mmol dm⁻³ de P, foram realizados os seguintes procedimentos:

Fósforo antes da aplicação de ácido orgânico (FAA): em erlenmeyer de 125 mL, com 2,5 cm³ de solo, adicionaram-se 15 mL de uma solução de KCl 10 mmol L⁻¹, para padronização de força iônica, que continha 3,21 mmol L⁻¹ de P. Depois de oito horas de incubação com agitação, adicionaram-se 10 mL da solução de ácido orgânico (pH 4,8-5,0) (Quadro 2). A suspensão foi novamente agitada por um período de oito horas.

Fósforo e ácido orgânico aplicados juntos (FJA): em erlenmeyer de 125 mL, com 2,5 cm³ de solo, adicionaram-se 25 mL de uma solução de KCl 10 mmol L⁻¹, que continha 1,93 mmol L⁻¹ de P e a concentração de ácido orgânico (pH 4,8-5,0) (Quadro 2). A suspensão foi agitada por um período de oito horas.

Fósforo depois da aplicação de ácido orgânico (FDA): em erlenmeyer de 125 mL, com 2,5 cm³ de solo, adicionaram-se 15 mL de solução de ácido orgânico (pH 4,8-5,0), com concentração indicada no quadro 2. Depois de oito horas de incubação com agitação, adicionaram-se 10 mL da solução de KCl 10 mmol L⁻¹, que continha 4,82 mmol L⁻¹ de P (Quadro 2). A suspensão foi novamente agitada por um período de oito horas.

Os tratamentos (esquema fatorial 2 x 4 x 3 x 6: solos x ácidos x forma de aplicação x doses) foram dispostos em um delineamento inteiramente casualizado, com três repetições.

Quadro 2. Doses e concentrações e volumes de solução de fósforo e de ácidos orgânicos utilizados de acordo com a relação molar ácido orgânico:fósforo e formas de aplicação

Relação molar Ác. Org.: P	Dose		FAA		FJA		FDA	
	P	Ác. org.	P →	Ác. org.	P +	Ác. org.	Ác. org. →	P
	-mmol dm ⁻³ solo -		mmol L ⁻¹					
0,00: 1,0	19,3	0,0	3,21	0,00	1,93	0,00	0,00	4,82
0,50: 1,0	19,3	9,6	3,21	2,40	1,93	0,96	1,60	4,82
0,75: 1,0	19,3	14,5	3,21	3,62	1,93	1,45	2,41	4,82
1,00: 1,0	19,3	19,3	3,21	4,82	1,93	1,93	3,22	4,82
1,50: 1,0	19,3	28,9	3,21	7,25	1,93	2,89	4,83	4,82
2,00: 1,0	19,3	38,6	3,21	9,67	1,93	3,86	6,45	4,82
Volume utilizado (mL)			15	10	25		15	10

FAA = aplicação de P antes da aplicação de ácido orgânico; FJA = Aplicação de P e ácido orgânico juntos; FDA = aplicação de P depois da aplicação de ácido orgânico; Ac. org. = ácido orgânico; P= fósforo; Relação solo:solução 1:10.

Na solução de equilíbrio, analisaram-se fósforo total (Pt), por digestão nitroperclórica e determinação por colorimetria do complexo fosfomolibdico, segundo Braga & Defelipo (1974); fósforo inorgânico (Pi), determinado em outra alíquota da solução, sem digestão; o fósforo orgânico (Po), obtido por diferença entre fósforo total e fósforo inorgânico; Fe e Al da solução de equilíbrio, determinados por espectrofotometria de absorção atômica (EMBRAPA, 1997) e por colorimetria, na presença do alaranjado de xilenol (EMBRAPA, 1982), respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando a diferença de densidade de cargas entre os ácidos utilizados – ácido cítrico (AC), oxálico (AO), salicílico (AS) e ácidos húmicos (AH) –, o que reflete no seu comportamento e no seu efeito no solo, optou-se por separar os ácidos orgânicos em grupos de maior (AC, AO) e de menor (AH, AS) densidade de carga (Sposito, 1989), para melhor avaliação dos efeitos sobre a adsorção de fosfato pelo solo.

A aplicação dos ácidos orgânicos e húmicos, mediante a competição pelos sítios de adsorção de P no solo ou pelo prévio bloqueio destes sítios, acarretou, de modo geral, diminuição da A/PP e conseqüente aumento na concentração de P (Pt, Pi e Po) na solução de equilíbrio (Quadro 3). O solo de textura muito argilosa (LV) apresentou menores valores na concentração de Pt na solução (Quadro 3), em virtude da sua maior capacidade máxima de adsorção de fosfato (CMAF) (Quadro 1).

Para os dois solos estudados, observou-se que os valores de Pt, Pi e Po foram, de modo geral superiores para o AC (Quadro 3). A disposição das cargas desse ácido, em que o grupamento OH está no meio da

molécula ao lado de um dos grupamentos COOH, favorece sua interação com a fração mineral do solo (Stevenson, 1994), podendo formar quelatos e neutralizar, de forma mais estável, os sítios de adsorção do solo. O ácido oxálico, embora apresente maior densidade de carga, abrange apenas grupamentos COOH, mais difíceis de participar das reações que os grupamentos OH do ácido cítrico.

Para o grupo de ácidos de menor densidade de carga (AH vs AS, Quadro 4), os AH acarretaram maior redução na A/PP em relação ao ácido salicílico (AS), para Pt e Pi. Como se sabe, os ácidos húmicos apresentam grande poder de capeamento da fração mineral (Stevenson & Fitch, 1986). Nesse sentido, Fontes (1990) observou que os complexos entre ácidos húmicos e goethita reduziram a adsorção de fosfato.

Comparando o ácido oxálico (alta densidade de carga) com o grupo de baixa densidade de carga (AO vs AH + AS), os valores de Pt, Pi e Po para o ácido oxálico foram, em geral, superiores (Quadro 4). Pode-se, então, sugerir a seguinte ordem para o efeito dos ácidos orgânicos e húmicos, no sentido de reduzir a A/PP nos dois solos: AC > AO > AH > AS.

O aumento das concentrações de Fe e de Al, em resposta às doses dos ácidos orgânicos ou ácidos húmicos na solução do solo após agitação (Quadro 5), indica que esses ácidos, principalmente AC e AO, acarretam dissolução de Fe e Al da estrutura cristalina e, ou, pobremente cristalizada de minerais dos solos. Os grupos carboxílicos desses ácidos podem dissociar-se liberando seus prótons facilmente em ampla faixa de pH do solo, atacando os minerais do solo, promovendo sua dissolução; podendo os ânions orgânicos formar complexos solúveis com cátions metálicos (Sposito, 1989).

Esse efeito de dissolução de óxidos de Fe e Al pode favorecer a adsorção competitiva entre P e ácidos

Quadro 3. Concentração de fósforo total, inorgânico e orgânico na solução de equilíbrio após a agitação com diferentes ácidos orgânicos, em diferentes relações molares e dose constante de fósforo, em diferentes formas de aplicação para o LV e para o LVA

Relação molar ⁽¹⁾	AC			AO			AH			AS		
	FAA	FJA	FDA	FAA	FJA	FDA	FAA	FJA	FDA	FAA	FJA	FDA
mg L ⁻¹												
Fósforo total												
LV												
0,00: 1,0	6,15	10,36	9,71	6,05	10,12	9,32	5,74	10,23	9,35	5,85	10,19	9,23
0,50: 1,0	7,57	18,81	10,75	5,71	15,25	6,10	7,26	12,75	8,15	7,25	14,75	5,25
0,75: 1,0	8,49	19,00	9,70	7,14	16,50	9,80	7,14	13,25	7,25	6,00	13,56	6,85
1,00: 1,0	10,10	22,63	11,70	8,18	19,69	10,65	7,35	13,69	7,75	6,01	13,13	6,40
1,50: 1,0	13,09	24,06	19,40	10,06	20,56	12,70	7,81	13,44	7,20	6,42	12,50	6,90
2,00: 1,0	15,03	28,50	22,05	12,21	23,31	13,60	8,65	15,41	8,30	7,45	13,19	6,30
\bar{X} forma aplicação	10,07	20,56	13,89	8,23	17,57	10,36	7,33	13,13	8,00	6,50	12,89	6,82
\bar{X} ácido orgânico			14,84			12,05			9,48			8,74
LVA												
0,00: 1,0	14,78	14,69	15,30	14,59	14,54	15,14	14,61	14,57	15,21	14,56	14,49	15,17
0,50: 1,0	19,60	40,25	38,95	13,83	34,56	31,65	15,51	23,78	29,70	10,22	25,38	24,75
0,75: 1,0	21,53	44,06	42,05	18,18	37,13	35,35	15,28	24,69	30,55	13,80	26,31	27,60
1,00: 1,0	23,70	45,44	51,40	20,13	40,69	38,25	18,00	25,50	29,00	14,69	26,59	29,45
1,50: 1,0	26,48	47,44	52,95	23,20	43,00	42,40	16,61	27,25	33,75	15,47	26,50	30,75
2,00: 1,0	30,05	51,25	60,10	27,43	45,56	58,60	19,30	28,44	46,30	16,43	26,69	32,85
\bar{X} forma aplicação	22,69	40,52	43,46	19,56	35,91	36,90	16,55	24,04	30,75	14,20	24,33	26,76
\bar{X} ácido orgânico			35,56			30,79			23,78			21,76
Fósforo inorgânico												
LV												
0,00: 1,0	4,87	6,22	7,25	4,94	6,20	6,95	5,07	6,19	7,07	5,01	6,17	7,19
0,50: 1,0	6,34	9,84	9,21	4,90	8,35	4,72	6,46	5,72	6,50	6,14	4,95	2,16
0,75: 1,0	6,81	12,36	9,12	6,23	9,38	8,31	6,10	5,87	6,68	5,35	6,17	3,78
1,00: 1,0	8,04	14,12	9,74	7,18	10,03	9,66	6,26	6,03	6,74	4,90	6,14	2,52
1,50: 1,0	10,56	17,76	14,51	8,21	12,41	11,34	6,28	6,27	6,67	5,25	8,38	1,23
2,00: 1,0	12,13	20,62	19,18	10,11	14,82	12,44	6,84	7,54	7,09	6,09	6,52	2,25
\bar{X} forma aplicação	8,13	13,49	11,50	6,93	10,20	8,90	6,17	6,27	6,79	5,46	6,39	3,19
\bar{X} ácido orgânico			11,04			8,68			6,41			5,01
LVA												
0,00: 1,0	14,14	13,85	14,15	13,97	13,94	14,29	14,19	13,87	14,25	13,85	13,92	14,19
0,50: 1,0	18,42	22,78	35,06	12,73	20,08	28,54	15,35	13,45	26,97	9,51	13,78	21,85
0,75: 1,0	20,18	25,87	39,83	16,80	21,97	31,80	14,56	15,27	30,07	12,02	14,20	24,15
1,00: 1,0	21,90	28,15	43,88	18,42	24,35	33,72	16,11	15,30	28,86	13,61	14,53	25,75
1,50: 1,0	23,86	28,65	48,81	20,58	25,70	36,45	14,69	16,67	31,03	14,39	15,60	25,33
2,00: 1,0	24,79	29,20	51,05	22,64	29,48	37,36	15,23	17,33	40,83	15,01	16,11	27,41
\bar{X} forma aplicação	20,55	24,75	38,80	17,52	22,59	30,36	15,02	15,32	28,67	13,07	14,69	23,11
\bar{X} ácido orgânico			28,03			23,49			19,67			16,96
Fósforo orgânico												
LV												
0,00: 1,0	1,28	4,14	2,46	1,11	3,92	2,37	0,67	4,04	2,28	0,84	4,02	2,04
0,50: 1,0	1,23	8,97	1,54	0,81	6,9	1,38	0,80	7,03	1,65	1,11	9,8	3,09
0,75: 1,0	1,68	6,64	0,58	0,91	7,12	1,49	1,04	7,38	0,57	0,65	7,39	3,07
1,00: 1,0	2,06	8,51	1,96	1,00	9,66	0,99	1,09	7,66	1,01	1,11	6,99	3,88
1,50: 1,0	2,53	6,30	4,89	1,85	8,15	1,36	1,53	7,17	0,53	1,17	4,12	5,67
2,00: 1,0	2,90	7,88	2,87	2,10	8,49	1,16	1,81	7,87	1,21	1,36	6,67	4,05
\bar{X} forma aplicação	1,94	7,07	2,39	1,30	7,37	1,46	1,16	6,86	1,21	1,04	6,50	3,63
\bar{X} ácido orgânico			3,80			3,37			3,07			3,73
LVA												
0,00: 1,0	0,64	0,84	1,15	0,62	0,60	0,85	0,42	0,70	0,96	0,71	0,57	0,98
0,50: 1,0	1,18	17,47	3,89	1,10	14,48	3,11	0,16	10,33	2,73	0,71	11,60	2,90
0,75: 1,0	1,35	18,19	2,22	1,38	15,16	3,55	0,72	9,42	0,48	1,78	12,11	3,45
1,00: 1,0	1,80	17,29	7,52	1,71	16,34	4,53	1,89	10,2	0,14	1,08	12,06	3,70
1,50: 1,0	2,62	18,79	4,14	2,62	17,3	5,95	1,92	10,58	2,72	1,08	10,90	5,42
2,00: 1,0	5,26	22,05	9,05	4,79	16,08	21,24	4,07	11,11	5,47	1,42	10,58	5,44
\bar{X} forma aplicação	2,14	15,77	4,66	2,04	13,32	6,54	1,53	8,73	2,08	1,14	9,64	3,65
\bar{X} ácido orgânico			7,53			7,30			4,11			4,80

⁽¹⁾ Relação molar ácido orgânico:P; FAA = aplicação de P antes da aplicação do ácido; FJA = aplicação de P e ácido juntos; FDA = aplicação de P depois da aplicação do ácido; AC = ácido cítrico; AO = ácido oxálico; AH = ácidos húmicos; AS = ácido salicílico; Relação solo:solução 1:10.

Quadro 4. Contrastes médios das médias das doses e das formas de aplicações de fósforo e ácidos orgânicos, dentro dos solos estudados (LV e LVA), para fósforo total (Pt), fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po)

Variável	LV			LVA		
	AC vs AO	AH vs AS	AO vs AH + AS	AC vs AO	AH vs AS	AO vs AH + AS
	mg L ⁻¹					
Pt	2,79**	0,74**	2,94**	4,77**	2,02**	8,02**
Pi	2,36**	1,40**	2,97**	4,54**	2,71**	5,17**
Po	0,43**	-0,66**	-0,03	0,23**	-0,69	2,85**

AC = ácido cítrico; AO = ácido oxálico; AH = ácidos húmicos; AS = ácido salicílico. ** Significativos a 1 %.

Quadro 5. Concentração de ferro e alumínio na solução de equilíbrio após a agitação com diferentes ácidos orgânicos, em diferentes relações molares e dose constante de fósforo, em diferentes formas de aplicação para o LV e para o LVA

Relação molar ⁽¹⁾	AC			AO			AH			AS		
	FAA	FJA	FDA	FAA	FJA	FDA	FAA	FJA	FDA	FAA	FJA	FDA
	mg L ⁻¹											
	Fe-LV											
0,00: 1,0	2,55	0,44	0,38	2,67	0,55	0,39	2,44	0,49	0,43	2,65	0,53	0,41
0,50: 1,0	16,99	17,53	59,77	15,07	11,71	10,75	7,02	0,42	19,06	0,32	0,55	0,06
0,75: 1,0	24,45	27,93	55,75	22,38	23,74	51,35	6,63	0,52	20,20	0,34	0,82	5,13
1,00: 1,0	23,06	34,32	46,56	26,61	41,07	59,39	6,89	0,63	22,04	0,40	0,69	4,60
1,50: 1,0	31,25	39,41	49,35	32,07	61,29	63,63	8,16	1,01	22,75	0,50	0,58	1,81
2,00: 1,0	38,16	50,10	71,08	38,70	77,14	67,75	10,67	1,37	23,69	0,55	0,50	6,70
\bar{X} forma aplicação	22,74	28,29	47,15	22,92	35,92	42,21	6,97	0,74	18,03	0,79	0,61	3,12
\bar{X} ácido orgânico			32,73			33,68			8,58			1,51
	Al-LV											
0,00: 1,0	1,19	1,03	1,06	1,39	1,15	0,89	1,23	1,22	1,05	1,05	1,07	1,02
0,50: 1,0	14,07	13,65	18,23	7,30	5,39	6,25	0,66	0,79	3,42	0,58	1,71	1,02
0,75: 1,0	19,68	25,85	25,06	10,28	6,68	12,94	0,62	0,58	3,59	0,76	1,42	2,07
1,00: 1,0	34,00	12,79	30,59	14,93	10,51	17,69	0,85	0,60	3,87	0,95	1,80	3,32
1,50: 1,0	36,62	24,02	50,16	20,68	16,13	24,38	0,73	0,77	3,97	2,04	2,90	4,18
2,00: 1,0	48,32	44,52	62,31	25,52	18,80	30,41	0,81	0,94	3,05	3,07	3,58	5,51
\bar{X} forma aplicação	25,65	20,31	31,24	13,35	9,78	15,43	0,82	0,82	3,16	1,41	2,08	2,85
\bar{X} ácido orgânico			25,73			12,85			1,60			2,11
	Fe-LVA											
0,00: 1,0	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	nd	nd
0,50: 1,0	2,86	2,67	4,57	0,87	1,02	0,57	nd	nd	0,15	0,08	0,03	0,01
0,75: 1,0	4,54	4,73	6,41	3,21	2,83	7,39	nd	nd	0,24	0,08	0,04	0,02
1,00: 1,0	5,42	6,15	6,00	8,44	5,40	8,97	0,38	nd	0,74	0,11	0,06	0,03
1,50: 1,0	7,25	8,67	8,06	12,12	9,48	10,10	0,51	0,01	1,03	0,16	0,09	0,06
2,00: 1,0	8,81	10,42	9,17	13,35	15,11	24,61	1,27	0,04	2,36	0,27	0,12	0,08
\bar{X} forma aplicação	4,82	5,44	5,70	6,33	5,64	8,61	0,36	0,01	0,75	0,12	0,06	0,03
\bar{X} ácido orgânico			5,32			6,86			0,37			0,07
	Al-LVA											
0,00: 1,0	0,20	1,21	0,29	0,29	1,58	0,23	0,17	1,63	0,35	0,24	1,45	0,31
0,50: 1,0	10,89	8,78	9,97	1,12	1,65	0,57	0,33	0,38	0,41	0,37	1,58	2,69
0,75: 1,0	11,72	13,07	13,22	2,31	2,30	2,01	0,38	0,39	0,44	0,69	2,29	1,85
1,00: 1,0	12,30	15,69	18,31	3,84	3,61	3,21	0,49	0,32	0,50	1,24	2,69	2,26
1,50: 1,0	11,71	18,12	22,95	5,75	6,28	7,51	0,35	0,28	0,46	2,58	3,12	3,51
2,00: 1,0	10,61	18,84	28,13	15,20	14,50	11,70	0,31	0,34	1,11	4,58	3,74	4,13
\bar{X} forma aplicação	9,57	12,62	15,48	4,75	4,99	4,21	0,34	0,56	0,55	1,62	2,48	2,46
\bar{X} ácido orgânico			12,56			4,65			0,48			2,18

⁽¹⁾ Relação molar ácido orgânico:P; FAA = aplicação de P antes da aplicação do ácido; FJA = aplicação de P e ácido juntos; FDA = aplicação de P depois da aplicação do ácido; AC = ácido cítrico; AO = ácido oxálico; AH = ácidos húmicos; AS = ácido salicílico; nd = não-detectável; Relação solo:solução 1:10.

orgânicos, reduzindo a superfície de adsorção do solo para o fosfato. Entretanto, a presença de Fe e Al em grandes concentrações na solução (Quadro 5) pode levar à formação de compostos insolúveis com fosfato, diminuindo a concentração de fosfato em solução, como observado por Traina et al. (1986). A presença de ácidos orgânicos como o AC na solução, podendo formar de cinco a seis ligações com o Al (Hue et al., 1986), aumenta a formação do complexo Al-citrato. Quanto maior a afinidade do ácido orgânico por Al, mais eficiente a ocupação dos sítios de ligação e, conseqüentemente, mais eficiente deverá ser a inibição à formação de polímeros de hidróxi-alumínio (Huang & Violante, 1986), que proporcionam maior A/PP.

O efeito de formas de aplicação dos ácidos orgânicos em relação ao P foi analisado por meio de comparação de médias por contraste. Para cada ácido, observou-se que a aplicação de P depois da aplicação do ácido orgânico (FDA), quando comparada à sua aplicação antes do ácido (FAA), acarretou maiores concentrações das formas de P em solução (Quadro 6). Este resultado assemelha-se aos obtidos por Lopez Hernandez et al. (1986), Morelli & Bortoluzzi (1992) e Violante & Gianfreda (1993), os quais observaram a máxima redução na adsorção de fosfato, quando o fosfato foi aplicado depois do ácido orgânico ou quando ácido orgânico e fosfato foram aplicados juntos.

Observaram-se resultados diferenciados ao se testar o contraste FJA vs FDA (Quadro 6). Para o LV, considerando o teor de Pt, a aplicação de P junto com ácidos orgânicos ou ácidos húmicos (FJA) acarretou maior redução na A/PP que a aplicação de P depois dos ácidos orgânicos ou ácidos húmicos (FDA). A FJA resultou no aumento na concentração de P na solução de equilíbrio de 32,6 % para AC,

41 % para AO, 39 % para AH e 47 % para AS, quando comparada ao da FDA (Quadro 3). Tal fato não sustenta a possibilidade levantada de que uma possível dissolução dos minerais, provocada pelos ácidos orgânicos, poderia estar interferindo nos resultados. Caso fosse verdadeira, a aplicação de P depois da aplicação do ácido orgânico deveria proporcionar teores superiores de Pt à aplicação de ácido e P juntos, em razão do maior tempo de contato da FDA em relação a FJA, o que acarretaria a redução da superfície de adsorção, pela dissolução dos minerais (Sposito, 1989).

Por apresentar elevados teores de argila e, conseqüentemente, grande superfície de adsorção, os ácidos orgânicos aplicados podem não ter sido suficientes para bloquear os sítios de adsorção do LV. Desta forma, a maneira mais eficiente de reduzir a A/PP neste solo é pela ligação, por meio da troca de ligantes, entre P e ácidos orgânicos ou ácidos húmicos. Observou-se, na FJA, para o Pt, redução máxima na A/PP de 36,6 % para o AC, 26,2 % para o AO, 10,4 % para o AH e 6,9 % para o AS.

Para o LVA, a aplicação de P depois da aplicação de ácidos orgânicos ou ácidos húmicos (FDA) acarretou maiores concentrações de P solúvel, quando comparada à aplicação de P junto da aplicação de ácidos orgânicos ou ácidos húmicos (FJA) (Quadro 6). No LVA, por apresentar menores teores de argila que o LV (Quadro 1) e, conseqüentemente, menor superfície de adsorção, a presença dos ácidos orgânicos foi mais eficiente em bloquear os sítios de adsorção e promover menor adsorção de fosfato. Observou-se, na FDA, para o Pt, redução máxima na A/PP de 100 % para o AC, 96,8 % para o AO, 69,4 % para o AH e 39,4 % para o AS.

Os cálculos para máxima redução na A/PP foram obtidos em relação ao que foi adicionado de P e aos

Quadro 6. Contrastes médios das médias das doses de ácidos orgânicos, das formas de aplicação de fósforo e ácidos orgânicos, dentro dos diferentes solos (LV e LVA) para fósforo total (Pt), fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po) da solução de equilíbrio

Tratamento	Pt		Pi		Po	
	FDA vs FAA	FJA vs FDA	FDA vs FAA	FJA vs FDA	FDA vs FAA	FJA vs FDA
	mg L ⁻¹					
AC d\LV	3,82**	6,67**	3,37**	1,99**	0,45**	4,68**
AO d\LV	2,13**	7,21**	1,97**	1,30**	0,16**	5,91*
AH d\LV	0,67**	5,13**	0,62**	0,52**	0,05*	5,65**
AS d\LV	0,32**	6,07**	-2,27**	3,20**	2,59**	2,87**
AC d\LVA	20,77**	-2,94**	18,25**	-14,05**	2,52**	11,11**
AO d\LVA	17,34**	-0,99**	12,84**	-7,77**	4,50**	6,78**
AH d\LVA	14,20**	-6,71**	13,65**	-13,35**	0,55**	6,64**
AS d\LVA	12,56**	-2,43**	10,04**	-8,42**	2,51**	5,99**

FAA = aplicação de P antes da aplicação do ácido; FJA = aplicação de P e ácido juntos; FDA = aplicação de P depois da aplicação do ácido; AC = ácido cítrico; AO = ácido oxálico; AH = ácidos húmicos; AS = ácido salicílico; LV = Latossolo Vermelho; LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo. * e ** Significativos a 5 e 1 %, respectivamente.

valores da concentração final de Pt, para a relação molar 2,0:1,0, em ambos, subtraindo-se o efeito da testemunha (relação molar 0,0:1,0).

De modo geral, houve redução na A/PP com o aumento das doses de ácidos orgânicos e húmicos, tanto para o LV como para o LVA (Quadro 3). Quando se aumenta a dose de ácidos orgânicos ou ácidos húmicos, aumenta-se a competição pelos sítios de adsorção de fosfato e, ou, a formação de complexos ácido orgânico/ácidos húmicos-fosfato (Stevenson, 1994), o que reduz a adsorção de fosfato e promove maior concentração de fosfato na solução. Resultados semelhantes foram encontrados por Earl et al. (1979), Lopez Hernandez et al. (1986), Violante & Gianfreda (1993) e Bhatti et al. (1998). No LV, para as formas de aplicação dos ácidos húmicos, não se observou diferença entre as doses quando o Pi foi analisado. Entretanto, quando a fração orgânica de P é considerada (Quadro 3), reafirma-se a importância desta fração no resultado, demonstrado pelo Pt.

Para o LV, a aplicação da dose de P depois da aplicação das doses de AH e de AS (FDA) acarretou concentração semelhante de Pt em relação a FAA, indicando que, para o solo com maior CMAF, o P pode ser aplicado junto ou depois dos ácidos orgânicos.

CONCLUSÕES

1. O efeito dos ácidos estudados na redução da adsorção/precipitação de fosfato seguiu a seguinte ordem: cítrico > oxálico > húmicos > salicílico.

2. O aumento da relação molar ácido orgânico:P acarretou diminuição na adsorção de fosfato pelo solo, pela competição entre ácidos orgânicos e P pelos sítios de adsorção de P ou pelo prévio bloqueio dos mesmos.

3. A aplicação concomitante dos ácidos orgânicos ou ácidos húmicos e do fosfato no Latossolo Vermelho textura muito argilosa - (LV) e do fosfato depois dos ácidos orgânicos ou ácidos húmicos no Latossolo Vermelho-Amarelo textura franco-argilo-arenosa - (LVA) ocasionou menor adsorção/precipitação de fosfato comparativamente às demais formas de aplicações dos ácidos orgânicos ou ácidos húmicos em ambos os solos.

LITERATURA CITADA

- AFIF, E.; BARRÓN, V. & TORRENT, J. Organic matter delays but does not prevent phosphate sorption by cerrado soils from Brazil. *Soil Sci.*, 159:207-211, 1995.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso de fósforo remanescente. *Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, 52:27-32, 2000. (Boletim Informativo)
- BHATTI, J.S.; COMEFORD, N.B. & JOHNSTON, C.T. Influence of oxalate and soil organic matter on sorption and desorption of phosphate onto a Spodic horizon. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62:1089-1095, 1998.
- BRAGA, J.M. & DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *R. Ceres*, 21:73-85, 1974.
- EARL, K.D.; SYERS, J.K. & McLAUGHLIN, J.R. Origin of the effects of citrate, tartarate, and acetate on phosphate sorption by soils and synthetic gels. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:674-678, 1979.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Alumínio extraído em solo. Determinação espectrofotométrica pelo alaranjado de xilenol. Rio de Janeiro, 1982. (Boletim Técnico, 6)
- FERNANDEZ R., I.E.J. Reversibilidade de fósforo não-lábil em diferentes solos, em condições naturais e quando submetidos à redução microbiológica ou química. *Viçosa, Universidade Federal de Viçosa*, 1995. 94p. (Tese de Doutorado)
- FONTES, M.P.F. Interactions of goethite and humic acid in some Oxisols from Brazil. *Raleigh, North Carolina State University*, 1990. 75p. (Tese de Doutorado)
- GEELHOED, J.S.; van RIEMSDIJK, W.H. & FINDENEGG, G.R. Simulation of the effect of citrate exudation from roots on the plant availability of phosphate adsorbed on goethite. *Europ. J. Soil Sci.*, 50:379-390, 1999.
- GONÇALVES, J.L.M.; FIRME, D.J.; NOVAIS, R.F. & RIBEIRO, A.C. Cinética de adsorção de fósforo em solos de cerrado. *R. Bras. Ci. Solo*, 9:107-111, 1985.
- HAYES, M.H.B.; MacCARTY, P.; MALCOLN, R.L. & SWIFT, R.S. The search for the structure: setting the scene. In: HAYES, M.H.B.; MacCARTY, P.; MALCOLN, R.L. & SWIFT, R.S., eds. *Humic substances. II. In search for the structure*. Chichester, 1989. p.689-733.
- HAYNES, R.J. Lime and phosphate in the soil plant system. *Adv. Agron.*, 37:249-315, 1984.
- HUANG, P.M. & VIOLANT, A. Influence of organic acids on crystallization and surface properties of precipitation products of aluminium In: HUANG, P.M. & SCHNITZER, M., eds. *Interaction of soil minerals with natural organics and microbes*. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.159-221. (SSSA Special Publication, 17)
- HUE, N.V.; CRADDOCK, G.R. & ADAMS, F. Effect of organic acids on aluminium toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:28-34, 1986.
- JUO, A.S.R. & FOX, R.L. Phosphate sorption characteristics of some Bench-mark soils of West Africa. *Soil Sci.*, 724:370-376, 1977.
- KER, J.C. Mineralogia, sorção e desorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil. *Viçosa, Universidade Federal de Viçosa*, 1995. 181p. (Tese de Doutorado)

- KIEHL, E.J. Fertilizantes orgânicos. Piracicaba, Agronômica Ceres, 1985. 492p.
- KIRK, G.J.D. A model of phosphate solubilization by organic anion excretion from plant roots. *Europ. J. Soil Sci.*, 50:369-378, 1999.
- LOPEZ HERNANDEZ, D.; SIEGERT, G. & RODRIGUEZ, J.V. Competitive adsorption of phosphate with malate and oxalate by tropical soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57:1460-1462, 1986.
- MORELLI, M. & BORTOLUZZI, G. Efeito do humato e do poligalacturonato na sorção do fosfato pelo solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 16:373-377, 1992.
- NETTO, A.R. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiras. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1996. 144p. (Tese de Mestrado)
- NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 21:147-149, 1957.
- PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, 30:1-50, 1978.
- SIBANDA, H.M. & YOUNG, S.D. Competitive adsorption of humic acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils. *J. Soil Sci.*, 37:197-204, 1986.
- SILVA, M.L.N.; CURI, N.; BLANCANEAUX, P.; LIMA, J.M. & CARVALHO, A.M. Rotação adubo verde-milho e adsorção de fósforo em Latossolo Vermelho-Escuro. *Pesq. Agropec. Bras.*, 32:649-654, 1997.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York, Oxford University, 1989. 277p.
- STEVENSON, F.J. Cycles of carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients. New York, John Wiley & Sons, 1986. 380p.
- STEVENSON, F.J. & FITCH, A. Chemistry of complexation of metal ions with soil solution organics. In: HUANG, P.M. & SCHNITZER, M., eds. Interaction of soil minerals with natural organics and microbes. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.29-58. (SSSA Special Publication, 17)
- STEVENSON, F.J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. New York, John Wiley & Sons, 1994. 486p.
- TRAINA, S.J.; SPOSITO, G.; HESTERBERG, D. & KAFKAFI, U. Effects of pH and organic acids on orthophosphate solubility in an acidic montmorillonitic soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:45-51, 1986.
- VIOLANTE, A. & GIANFREDA, L. Competition in adsorption between phosphate and oxalate on aluminium hydroxide montmorillonite complex. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57:1235-1241, 1993.
- YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of carbon in soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 19:1467-1476, 1988.

