

FELIPE VAZ ANDRADE

**ÁCIDOS ORGÂNICOS E SUA RELAÇÃO COM ADSORÇÃO,
FLUXO DIFUSIVO E DISPONIBILIDADE DE
FÓSFORO EM SOLOS PARA PLANTAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2005

FELIPE VAZ ANDRADE

**ÁCIDOS ORGÂNICOS E SUA RELAÇÃO COM ADSORÇÃO,
FLUXO DIFUSIVO E DISPONIBILIDADE DE
FÓSFORO EM SOLOS PARA PLANTAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 20 de abril de 2005.

Prof. Ivo Ribeiro da Silva
(Conselheiro)

Prof. Teógenes Senna de Oliveira
(Conselheiro)

Prof. Roberto Ferreira de Novais

Prof. Paulo Roberto G. Pereira

Prof. Eduardo de Sá Mendonça
(Orientador)

A Deus, pelo encanto da vida.

Aos meus pais, Aliraldo (*in memoriam*) e Vilma, por tudo e por tanto.

Aos meus sogros, Antonio Carlos e Maria das Graças. Muito obrigado!

A Saul, meu irmão... meu amigo.

À minha esposa Karina, por todo amor e compreensão.

Ao meu filho Víctor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que nos dá força para enfrentar todos os nossos desafios.

Ao povo brasileiro que, por meio de seus impostos, financiou meus estudos, através do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos, pela oportunidade de realização deste curso.

Ao professor e orientador Eduardo de Sá Mendonça, pela amizade, confiança e dedicação durante os momentos decisivos da realização deste trabalho.

Ao professor Ivo Ribeiro da Silva, pela atenção, pelas sugestões, e pela disponibilidade de sempre ajudar e ensinar.

Ao professor Roberto Ferreira de Novais, pelas valiosas críticas e sugestões que permitiram o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos professores Teógenes Senna de Oliveira e Paulo Roberto G. Pereira, pelas sugestões e críticas apresentadas.

Aos funcionários do Departamento de Solos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, particularmente a Zélia, Jorge, Carlos Fonseca.

Ao estudante de graduação Renato Faria Mateus, pela amizade e pela sua contribuição valiosa no decorrer da tese.

Aos sempre amigos Guilherme Donagemma, José Augusto, Agna Menezes, Mauricio Leal, Marcelo Metri, Eduardo Mattos e Ronessa Bartolomeu, pela amizade, pelo companheirismo e apoio nos momentos certos.

Aos amigos Rodinei e Fabrício, pelas conversas de corredores e pelas ajudas nas análises.

A todos que não foram citados, nominalmente, mas que contribuíram para que o meu objetivo fosse alcançado.

BIOGRAFIA

FELIPE VAZ ANDRADE, filho de Aliraldo Santos Andrade e Vilma Vaz Andrade, nasceu em 1^o de janeiro de 1974, na cidade de Niterói, Estado do Rio de Janeiro.

Em 1992, iniciou o Curso de Agronomia, na universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, graduando-se em 1997. Durante a graduação, foi bolsista de iniciação científica do CNPq, no Departamento de Solos.

No período de janeiro de 1998 a março de 1999, foi bolsista de aperfeiçoamento do CNPq.

Em abril de 1999, iniciou o Programa de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em 12 de março de 2001.

Em abril de 2001 iniciou o curso de doutorado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa. Em maio de 2005 defendeu tese cumprindo parte das exigências para obtenção do título de *Doctor Scientiae* em Solos e Nutrição de Plantas.

CONTEÚDO

	Página
RESUMO	viii
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO GERAL	1
1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	3
CAPITULO 1	
ADSORÇÃO E MINERALIZAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS EM LATOSSOLOS COM DIFERENTES TEXTURAS	
1. RESUMO	5
2. SUMMARY	6
3. INTRODUÇÃO	7
4. MATERIAL E MÉTODOS	8
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
6. CONCLUSÕES.....	23
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24
APÊNDICE	29
CAPITULO 2	
PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA E ACÚMULO DE FÓSFORO POR PLANTAS DE MILHO EM RESPOSTA À ADIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE LATOSSOLOS	
1. RESUMO	35
2. SUMMARY	36
3. INTRODUÇÃO	37
4. MATERIAL E MÉTODOS	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41

	Página
6. CONCLUSÕES.....	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
APÊNDICE	52
 CAPITULO 3	
ÁCIDOS ORGÂNICOS E FLUXO DIFUSIVO DE FÓSFORO EM AMOSTRAS DE LATOSSOLO	
1. RESUMO	57
2. SUMMARY	58
3. INTRODUÇÃO	59
4. MATERIAL E MÉTODOS	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
6. CONCLUSÕES.....	69
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
APÊNDICE	74
 CAPITULO 4	
FLUXO DIFUSIVO DE FÓSFORO ORGÂNICO E INORGÂNICO EM LATOSSOLOS SOB INFLUÊNCIA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS	
1. RESUMO	76
2. SUMMARY	77
3. INTRODUÇÃO	78
4. MATERIAL E MÉTODOS	79
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
6. CONCLUSÕES	91
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
APÊNDICE	96

	Página
CAPITULO 5	
FRAÇÕES DE FÓSFORO EM SOLO COM AGRICULTURA ORGÂNICA SOB INFLUÊNCIA DA ADUBAÇÃO VERDE	
1. RESUMO	100
2. SUMMARY	101
3. INTRODUÇÃO	102
4. MATERIAL E MÉTODOS	103
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	107
6. CONCLUSÕES	116
7. AGRADECIMENTOS	116
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
CONCLUSÕES GERAIS	121
APÊNDICE	122

RESUMO GERAL

ANDRADE, Felipe Vaz, D.S., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2005. **Ácidos orgânicos e sua relação com adsorção, fluxo difusivo e disponibilidade de fósforo em solos para plantas.** Orientador: Eduardo de Sá Mendonça. Conselheiros: Ivo Ribeiro da Silva e Teógenes Senna de Oliveira.

Os ácidos orgânicos (AO) podem exercer importante papel na disponibilidade de P nos solos tropicais, que são caracterizados pelo acentuado grau de intemperismo, de natureza predominantemente oxídica, o que lhes confere grande capacidade de adsorção aniônica, promovendo baixa concentração de P na solução do solo. Esses ácidos atuam sobre a adsorção, diminuindo-a, podendo tornar este elemento mais disponível para as plantas. Entretanto, o conhecimento sobre a dinâmica desses ácidos orgânicos presentes no solo, a sua capacidade em aumentar o fluxo difusivo de P e, conseqüentemente, torná-lo mais disponível para as plantas é essencial para o entendimento do efeito dos AO na disponibilidade de P nesses solos. O presente trabalho foi conduzido com o objetivo de avaliar o efeito da adição de AO na sua mineralização e na sua adsorção ao solo, no fluxo difusivo e na disponibilidade de P em amostras de dois Latossolos com texturas distintas; assim como quantificar os diferentes compartimentos das frações de P e sua distribuição ao longo do perfil do solo, sob condições diferenciadas de aporte orgânico. Para tal, foram montados cinco experimentos, além da coleta de amostras de solos em experimento de campo sob condições diferenciadas de aporte orgânico. Para o estudo da mineralização, adicionaram-se doses crescentes de ácido acético (AA), cítrico (AC) e húmicos (AH) (0; 1; 2; 4 e 8 mmol dm⁻³ para AA e AC; e 0,0; 1,5; 3,0; 6,0 e 12 g kg⁻¹ para AH) em amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo textura média (LVA) e um Latossolo Vermelho textura argilosa (LV). Para o estudo de adsorção adotou-se o mesmo procedimento em relação ao de mineralização, utilizando somente o AA e AC. A quantificação do C mineralizável foi realizada por meio da evolução de CO₂ e a adsorção avaliada por meio de extração dos ácidos orgânicos aplicados, com água ultrapura (Milli-Q) e solução de NaOH (25 mmol L⁻¹), sendo os teores de ácidos orgânicos dosados por cromatografia de íons. Para avaliar o efeito da aplicação de ácidos orgânicos na disponibilidade de P para as plantas de milho realizou-se experimento, em casa de vegetação, adicionando-se às amostras de solo (LVA e LV), doses crescentes de ácidos orgânicos (AA, AC e AH), em diferentes épocas

(aplicação do ácido orgânico antes – EPA - e junto do fósforo - EPJ) e doses (0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 mmol dm⁻³ para AA e AC; e 0,0; 0,75; 1,5; 3,0; 6,0 e 12,0 g kg⁻¹ para AH), e dose constante de P para cada solo. Para o estudo do efeito da aplicação de AO no fluxo difusivo de P, foram montados dois experimentos com câmaras de difusão. No primeiro, adicionaram-se doses crescentes de ácidos orgânicos (0; 1; 2; 4 e 8 mmol dm⁻³ para AA e AC; e 0,0; 1,5; 3,0; 6,0 e 12 g kg⁻¹ para AH) e dose constante de P (350 mg dm⁻³), em amostras do LVA e LV. No segundo, adicionaram às amostras de solo (LVA e LV), dose constante de AC (4 mmol dm⁻³) e AH (6,0 g kg⁻¹), duas fontes de P (inorgânico e orgânico), com diferentes períodos de incubação (2, 4, 6 10 e 15 dias). Em experimento de campo foram avaliados os diferentes compartimentos das frações de P e sua distribuição ao longo do perfil do solo, sob condições diferenciadas de manejo, foram coletadas amostras de um Neossolo Quartzarênico órtico onde se desenvolve sistema orgânico de produção de acerola. A coleta das amostras do solo foi realizada em áreas com prévia incorporação da adubação verde (leguminosas/gramíneas), na linha (ACAV_L) ou na entrelinha (ACAV_{EL}) de plantio; em áreas que não receberam adubação verde, na linha (ASAV_L) e na entrelinha (ASAV_{EL}) de plantio, além de área sob vegetação nativa (M), em cinco profundidades (0-5; 5-10; 10-20; 20-40 e 40-60 cm). Realizou-se o fracionamento de P proposto por Hedley et al. (1982), modificado. Os resultados indicaram que a aplicação de ácidos orgânicos aos solos promoveu aumento na evolução de CO₂ (AC>AA>AH), sendo que a capacidade de adsorção pelo solo pode constituir um importante mecanismo na redução da mineralização desses ácidos. O AC possui maior afinidade pelos sítios de adsorção dos solos em relação ao AA. Os ácidos orgânicos aplicados acarretaram aumento na disponibilidade de P para as plantas de milho, na seguinte ordem de eficiência: AH > AC > AA. A aplicação dos ácidos orgânicos antes da aplicação de fosfato ocasionou maior aumento da produção de matéria seca da parte aérea e raiz, e acúmulo de P, tanto na parte aérea e na raiz das plantas de milho. Os resultados do efeito da adição dos ácidos orgânicos no fluxo difusivo de P no solo indicaram que o aumento das doses dos ácidos orgânicos acarretou aumento no fluxo difusivo de P. A aplicação de ácidos orgânicos antes da aplicação de P acarretou maior fluxo difusivo de P comparativamente a aplicação de ácidos orgânicos junto à aplicação de P, em ambos os solos. O período de incubação influenciou o fluxo difusivo de P, ocorrendo aumento inicial no fluxo difusivo de P, seguido de seu decréscimo. A amplitude desse efeito variou conforme o solo utilizado. A aplicação de AC aumentou o fluxo

difusivo de P aplicado na forma inorgânica. Os AH foram mais eficientes em aumentar o fluxo difusivo de P quando este foi aplicado na forma orgânica. Para os resultados de campo, a incorporação prévia da adubação verde exerceu influência sobre as frações de P estudadas entre as áreas de manejo orgânico, promovendo incremento no compartimento lábil de P, assim como aumento dos teores de P em profundidade. O compartimento orgânico total representou cerca de 55,79% para área M; 58,91% para ASAV_L e 58,85% para ASAV_{EL}; 64,16% para ACAV_L e 61,12% para ACAV_{EL}.

ABSTRACT

ANDRADE, Felipe Vaz, D.S., Universidade Federal de Viçosa, April 2005. **Organic acids and the relationship with adsorption, diffusive flux and phosphorus availability in soils for plants.** Adviser: Eduardo de Sá Mendonça. Committee Members: Ivo Ribeiro da Silva and Teógenes Senna de Oliveira.

Organic acids (OA) play an important role on phosphorus (P) availability in highly weathered tropical soils. Organic acids may reduce the magnitude of P adsorption, increasing P availability to plants. The knowledge of OA dynamics in soil, their capacity to increase P diffusion is essential to understanding the OA effect in P availability in tropical soils. The aim of this study was to evaluate the effect of OA addition on the dynamics of their mineralization and adsorption, on the diffusive flux of P and the P availability to plants, in two contrasting Oxisols. It was also determined the effect of cultivating green manure species on P fractions of a soil organically farmeg at different depths. The mineralization experiment was set up in a 2x3x5 factorial arrangement, with factors consisting of two soils (LV - Rhodic Haplustox and LVA - Typic Haplustox) x three OA (acetic - AA, citric - CA and humics acids - HA) x five OA doses (0, 1, 2, 4 and 8 mmol dm⁻³ soil for AA and CA and 0, 1.5, 3, 6 and 12 g kg⁻¹ for HA). The organic acids adsorption experiment was arranged in a 2 x 2 x 5 x 5 factorial design, in which the factors and their levels were: two soils (LV and LVA); two organic acids (AA and CA); five OA doses (0, 1, 2, 4 and 8 mmol dm⁻³ soil) and five adsorption times (6; 24; 48 e 72 h). Organic carbon mineralization from soil samples was measured by CO₂ efflux, during 96 h (short-term experiment), and 30 days (long-term experiment). Organic acids adsorption from soil samples was measured by OA extraction (water and NaOH 25 mmol L⁻¹) and detection by ion chromatography. To evaluate the effect of OA addition on P availability to corn plants, soil samples (LV and LVA) were accommodated in plastic pots located in a greenhouse. Phosphorus (K₂HPO₄) and/or organic acids were applied at different timing (organic acid added before (EPB) or simultaneously (EPJ) to the phosphate application). The OA doses ranged from 0.0 to 8.0 mmol L⁻¹. The doses of humics acids ranged from 0.0 to 12 g dm⁻³ and were equivalent to an organic manure addition of 0 to 80 t ha⁻¹. In order to evaluate the effects of OA and P sources on P diffusive flux, two experiments were carried out with diffusion chambers. The first experiment was arranged in 2x2x2x5 factorial, in which the factors and their levels

were: two Oxisols (LV and LVA); two organic acids (CA and HA); two timings of application (organic acid added before - EPB or at same time - EPJ of P application) and five doses of OA (0; 1; 2; 4 and 8 mmol dm⁻³ soil for AA and CA and 0; 1,5; 3, 6 and 12 g kg⁻¹ for HA). The second experiment consisted of a 2x2x2x2x5 factorial combination of two soils (LV and LVA), two organic acids (CA and HA), two phosphorus sources (KH₂PO₄ - KP and inositol hexaphosphate - IHP) either in the absence or presence of thermal treatment of the soil and five incubation periods. The diffusion chambers were disassembled at five periods (2, 4, 6, 10 and 15 days) after starting the experiment. In a field experiment it was determined the effect of cultivating green manure species on P fractions at different depths of a soil organically farmed. Soil samples (4 replicates) were collected from plots that had not been cultivated with green manures (control - ASAV) and from plots that were cultivated with a mix of green manures (ACAV). Samples were collected in the 0-5; 5-10; 10-20; 20-40; 40-60 cm soil layers, both in between plant rows (ACAV_{EL} or ASAV_{EL}) or in the plant row (ASAV_L or ACAV_L). For comparison purposes the same soil under native vegetation (M) was also sampled. Soil P fractions were determined through the sequential extraction technique (Hedley et al., 1982), modified. The results indicated that CA promoted larger amount of CO₂ production, followed by AA and HA. Citric acid presented greater affinity for soil adsorption sites, followed by AA and AH. The addition of OA influenced dry matter production and P uptake by corn plants in both soils. The effectiveness of organic acids for increasing P uptake and dry matter production of corn plants followed the order: humics acids > citric acid > acetic acid. In both soils the greatest dry matter production and P uptake were obtained when organic acids were applied to the soil before P was added (EPB). The application of OA increased the P diffusive flux. It was observed that, in general, the diffusive flux of P was superior in the soil treated with CA in comparison to the one that received HA. The timing of organic acids application to the soils also influenced the diffusive flux of P; the application of organic acids before P application resulted in a larger diffusive flux of P. Citric acid was more effective in increasing the diffusive flux of P when P was supplied as KP, whereas HA was the organic ligand that promoted a larger diffusive flux of P when the source was IHP. The organic management increased soil labile P pools in the plant row at a greater extent when compared to that between rows. There was also a substantial increase in P transport to deeper soil layers, with a more pronounced movement in the soil

previously cultivated with green manures. The total organic P pool represented 55,79% in area M; 58,91% in ASAV_L and 58,85% for ASAV_{EL}; 64,16% for ACAV_L and 61,12% for ACAV_{EL}.

INTRODUÇÃO GERAL

Nos solos tropicais, especificamente para os Latossolos, o P é considerado um dos nutrientes mais limitantes para a produção agrícola. Esses solos, além de serem bastante representativos, totalizando uma superfície de, aproximadamente, 40% do território brasileiro, caracterizam-se pelo acentuado grau de intemperismo, predominando os minerais de argila 1:1 e óxidos de Fe e Al. Esta condição lhes confere grande capacidade de adsorção aniônica, principalmente para P ocasionando sua baixa disponibilidade na solução do solo (Novais & Smyth, 1999). Ressalta-se que o termo adsorção é aqui empregado englobando os fenômenos de adsorção e de precipitação, como tem sido mais usado na literatura (Gonçalves et al., 1985; Silva et al., 1997; Novais & Smyth, 1999).

Estudos realizados têm mostrado que ânions orgânicos, como citrato e oxalato, produzidos nos solos pela decomposição da matéria orgânica, metabolismo de microrganismos e exsudação radicular (Lundström et al., 2000), atuam competindo pelos mesmos sítios de adsorção de P (Haynes, 1984), reduzindo-a (Sibanda & Young, 1986; Lopez-Hernandes et al., 1986; Violante & Gianfreda, 1993; Andrade et al., 2003). Esses ácidos orgânicos também podem formar complexos orgânico-metálicos estáveis com Fe e, ou, Al (Sposito, 1989), reduzindo a adsorção de P.

À medida que os ácidos orgânicos promovem redução na adsorção aniônica, interfere no fluxo difusivo de P, propiciando-lhe maior mobilidade no solo e aumento de sua disponibilidade para as plantas. A eficiência desses ácidos em melhorar a disponibilidade de P para as plantas depende, dentre outros fatores, do pH do solo, da persistência deles quando liberados no solo (Stevenson, 1986; Kirk, 1999), da afinidade pelos sítios de adsorção (Strom et al., 2002).

Para Lündstrom (2000), esses ácidos orgânicos quando presentes na solução do solo podem ser mineralizados rapidamente por microrganismos. Nesse sentido, o papel desses ácidos na redução da adsorção aniônica é de difícil estabelecimento pelo fato de não somente reações de superfície estarem envolvidas no decréscimo da concentração do ácido orgânico na solução, subestimando seus efeitos. Entretanto, a taxa de mineralização pode ser afetada por vários fatores, como a facilidade de decomposição (Jones & Edwards, 1998), formação de complexos organometálicos (Marschner & Kalbitz, 2003) e reações de adsorção no solo (van Hees et al., 2002).

A adsorção reduz significativamente as taxas de decomposição dos ácidos orgânicos (Boudot, 1992; Jones & Edwards, 1998), sendo considerado um dos mais importantes processos de estabilização desses compostos no solo (Marschner & Kalbitz, 2003).

A aplicação de uma fonte de material orgânico (esterco de curral, dejetos de suínos, vermicomposto, dentre outros) como reposição contínua de ácidos orgânicos, a exsudação de raízes e o metabolismo de microrganismos como fonte natural de ácidos mantêm esse processo de bloqueio dos sítios de adsorção de P de maneira mais contínua e, portanto, mais efetiva (Novais & Smyth, 1999), ocasionando aumento no fluxo difusivo e, por conseguinte, na disponibilidade deste nutriente para as plantas.

Entretanto, o uso indiscriminado de adubos orgânicos, a grande quantidade aplicada e pequenos intervalos entre aplicações têm sido sugerido como possíveis causas de contaminação de águas sub e superficiais (Hodgkinson et al., 2002), principalmente no que diz respeito ao P. A utilização sistemática e intensa de esterco e outras fontes orgânicas de P, poderá fazer com que a eutroficação de águas, com todos os seus inconvenientes ambientais, de difícil solução, se estabeleça (Novais & Smyth, 1999).

O presente trabalho teve como objetivos avaliar: *(i)* o efeito dos processos de mineralização e de adsorção na dinâmica de ácidos orgânicos adicionados em amostras de Latossolos com texturas distintas; *(ii)* o efeito da adição de ácidos orgânicos no fluxo difusivo e na disponibilidade de P para as plantas, em amostras de Latossolos; e *(iii)* quantificar as diferentes frações de P ao longo do perfil do solo, e avaliar a movimentação de P em profundidade, sob condições diferenciadas de aporte de material orgânico.

1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andrade, F.V.; Mendonça, E.S.; Alvarez V., V.H. & Novais, R.F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:1003-1011, 2003.
- Boudot, J.P. Relative efficiency of complexed aluminium, noncrystalline Al hydroxide, allophane and imogolite in retarding the biodegradation of citric acid. *Geoderma* 52:29-39, 1992.
- 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.
- Haynes, R.J. Lime and phosphate in the soil plant system. *Adv. Agron.*, 37:249-315, 1984.
- Hodgkinson, R.A.; Chambers, B.J.; Withers, P.J.A. & Cross, R. Phosphorus losses to surface waters following organic manure applications to a drained clay soil. *Agric. Water Manag.*, 57:155-173, 2002.
- Jones, D.L. & Edwards, A.C. Influence of sorption on the biological utilization of two simple carbon substrates. *Soil Biol. Biochem.*, 30:1895-1902, 1998.
- Kirk, G.J.D. A model of phosphate solubilization by organic anion excretion from plant roots. *Eur. J. Soil Sci.*, 50:369-378, 1999.
- Lopez-Hernandes, 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.
- Lundström, U.S.; Van Breemen, N. & Bain, D. The podzolization process. A review. *Geoderma*, 94:91-107, 2000.
- Marschner, B. & Kalbitz, K. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. *Geoderma*, 113:211-235, 2003.
- Novais, R.F. & Smyth, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.

- 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.
- Stevenson, F.J. Cycles of: Carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients. New York, John Wiley & Sons, 1986. 380p.
- Sposito, G. The chemistry of soil. New York: Oxford University, 1989. 277p.
- Strom, L.; Owen, A.G.; Godbold, D.L. & Jones, D.L. Organic acid mediated P mobilization in the rhizosphere and uptake by maize roots. *Soil Biol. Biochem.*, 34:703-710, 2002.
- van Hees, P.A.W.; Jones, D.L. & Godbold, D.L. Biodegradation of low molecular weight organic acids in forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, 34:1261-1272, 2002.
- 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.

CAPÍTULO 1

ADSORÇÃO E MINERALIZAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE LATOSSOLOS COM DIFERENTES TEXTURAS

1. RESUMO

Ácidos orgânicos (AO) provenientes da decomposição da matéria orgânica, da exsudação radicular e do metabolismo de microrganismos possuem papel importante na melhoria das condições nutricionais para as plantas. Entretanto sua eficiência está relacionada a mineralização e a adsorção pelos colóides do solo. O presente trabalho foi conduzido com o objetivo de avaliar o efeito da mineralização e da adsorção na dinâmica de ácidos orgânicos (ácidos acético, cítrico e húmicos) adicionados ao solo. Foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho textura muito argilosa - (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo textura franco-argilo-arenosa - (LVA). O experimento de mineralização seguiu esquema fatorial $2 \times 3 \times 5$, em que os fatores em estudo foram, respectivamente: dois solos (LV e LVA) x três ácidos (ácido acético - AA, ácido cítrico - AC e ácidos húmicos - AH) x cinco doses (0; 1; 2; 4 e 8 mmol dm⁻³ para o AA e AC, e 0; 1,5; 3; 6 e 12 g kg⁻¹ para o AH). A quantificação do carbono mineralizável foi realizado por meio da evolução de CO₂ produzido pela atividade microbiana, nos períodos de 24, 48, 72 e 96 h (curta duração) e 4, 8, 12, 21 e 30 dias (longa duração). O experimento de adsorção seguiu esquema fatorial $2 \times 2 \times 5 \times 4$, onde os fatores em estudos foram, respectivamente: solos (LV e LVA) x dois ácidos (ácido acético - AA e cítrico - AC) x cinco doses (0; 1; 2; 4 e 8 mmol dm⁻³) x quatro períodos de incubação (6; 24; 48 e 72 h). Os resultados indicaram que o AC promoveu maior evolução de CO₂, seguido do AA e AH. As diferenças de labilidade entre os ácidos foram mais evidentes para o experimento de curta duração, o que reflete sua dinâmica no solo. Para o experimento de adsorção, o AC apresentou maior afinidade pelos sítios de adsorção. A grande afinidade do AC pelos sítios de adsorção foi evidenciada pelo aumento da concentração de P em solução com o aumento da dose de AC. A adsorção dos ácidos orgânicos pela fração mineral do solo pode se tornar importante mecanismo pelo qual a biodisponibilidade e a capacidade de biodegradação pela atividade microbiana pode ser reduzida. A escala de tempo do processo de proteção é dependente das propriedades do solo e características dos ácidos.

Termos de indexação: mineralização, ácido cítrico, ácido acético, ácidos húmicos, sorção

CHAPTER 1

ORGANIC ACIDS ADSORPTION AND MINERALIZATION IN LATOSOLS WITH DIFFERENT TEXTURES

2. ABSTRACT

Organic acids (OA) originating from the decomposition of organic matter, root exudation and microorganism metabolism play an important role in improving the nutritional conditions for plants. However, their efficiency is conditioned by the mineralization and adsorption by soil colloids. The present study was carried with the objective of evaluating the dynamics of mineralization and adsorption of OA (acetic - AA, citric - CA and humic acids - HA) added to soil. Samples of two Oxisols were used: a clayey Red Latosol - LV (Rhodic Haplustox) and a sandy-loam Red-Yellow Latosol -LVA (Typic Haplustox). The mineralization experiment was set up in a 2x3x5 factorial arrangement, with factors consisting of two soils (LV and LVA) x three OA (AA, CA and HA) x five OA doses (0, 1, 2, 4 and 8 mmol dm⁻³ soil for AA and AC and 0, 1.5, 3, 6 and 12 g kg⁻¹ for HA). Organic carbon mineralization from samples was measured by CO₂ efflux, produced by the microbial activity, for 24, 48, 72 and 96 h (short-term experiment), and 4, 8, 12, 21 and 30 days (long-term experiment). The organic acids adsorption experiment was arranged in a 2 x 2 x 5 x 5 factorial design, in which the factors and their levels were: two soils (LV and LVA); two organic acids (AA and CA); five OA doses (0, 1, 2, 4 and 8 mmol dm⁻³ soil) and five adsorption times (6; 24; 48 e 72 h). The results indicated that CA promoted larger amount of CO₂ production, followed by AA and HA. The differences of lability among the acids were more evident in the short duration experiment, which reflects the organic acid dynamics in soils. In the adsorption experiment, CA presented greater affinity for soil adsorption sites. This result was further evidenced by the increase of P concentration in soil solution with the increase in CA doses. The organic acids adsorption by soils can be an important mechanism by which bioavailability and mineralization capacity by microbial activity can be reduced. The timescale of protection process is totally dependent on soil properties and acids characteristics.

Index terms: mineralization, citric acid, acetic acid, humics acids, sorption

3. INTRODUÇÃO

Ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) como málico, cítrico, acético e oxálico, estão diretamente envolvidos em vários processos como, podzolização (Lundstrom, 2000), diminuição da toxidez por alumínio (Jones, 1998; Silva et al., 2001; Jones et al., 2003), aumento da disponibilidade de nutrientes como P (Gahoonia et al., 2000; Andrade, 2003), Ca e Mg (Jones & Brassington, 1998), Mn e Fe (Jones, 1998).

Os AOBPM também constituem importante fonte de C lábil para os microrganismos (Boudot, 1992; Jones & Darrah, 1994; van Hees et al., 2002), conduzindo ao aumento da biomassa microbiana (Strom et al. 2001), diminuindo seu tempo médio de residência no solo. Os AOBPM são rapidamente degradados no solo, com tempo de meia vida variando de 0,5 a 12 h (van Hees et al., 2005). Todavia, a taxa de mineralização pode ser afetada por vários fatores, tais como facilidade de decomposição (Jones & Edwards, 1998), formação de complexos organometálicos (Marschner & Kalbitz, 2003) e reações de adsorção no solo (van Hees et al., 2002). A adsorção reduz significativamente a taxa de decomposição dos AOBPM (Boudot, 1992; Jones & Edwards, 1998), sendo considerado um dos mais importantes processos de estabilização desses compostos no solo (Marschner & Kalbitz, 2003).

A mineralização dos compostos orgânicos presentes e, ou, adicionados ao solo pode ser estimada por métodos simples. A medida da taxa respiratória ou atividade microbiana, determinada pela evolução de CO₂ oriundo da respiração de microrganismos aeróbios, é uma das mais utilizadas (Kennedy & Smith, 1995). A qualidade do material orgânico adicionado ao solo exerce grande influência sobre a mineralização. Entretanto, outras características relacionadas à comunidade microbiana e sua taxa de crescimento, além das propriedades físicas e químicas do solo, também podem interagir aumentando a variabilidade das mensurações realizadas (Raich & Tufekcioglu, 2000).

Nesse sentido, o papel dos AOBPM nesses processos é de difícil estabelecimento devido aos muitos fatores envolvidos que influenciam sua concentração no solo, subestimando seus efeitos. Além disso, a mineralização pode ser reduzida pela restrição do acesso ao substrato devido a restrições físicas, como inacessibilidade dos microrganismos aos AOBPM em poros muito pequenos,

presença de agregados estáveis, ou ainda pela escassez de umidade, diminuindo o processo de transporte desses ácidos (Marschner & Kalbitz, 2003). Este trabalho foi conduzido com o objetivo de avaliar o efeito da mineralização e da adsorção na dinâmica de ácidos orgânicos adicionados a amostras de dois Latossolos com texturas distintas.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Utilizaram-se amostras superficiais (0 - 20 cm) de um Latossolo Vermelho textura muito argilosa (LV), coletado na região de Sete Lagoas - MG, e de um Latossolo Vermelho-Amarelo textura franco-argilo-arenosa, (LVA) coletado na região de João Pinheiro - MG (Quadro 1). As amostras de solo foram coletadas, secadas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de 2 mm.

As amostras de solo receberam calcário calcítico comercial acrescido de $MgCO_3$ (relação Ca:Mg, 4:1). Em seguida, a umidade foi ajustada para 80% da capacidade de campo determinada com base no equivalente de umidade (Ruiz et al., 2003). Após 15 dias de incubação em sacos de polietileno, os solos foram secos ao ar e passados em peneira de 1 mm.

As amostras dos solos foram separadas em subamostras de 50 g, acomodadas em potes plásticos com tampas, e os tratamentos aplicados conforme cada ensaio. O teor de água no solo foi elevado para 80% da capacidade de campo mediante a aplicação das soluções de macro e micronutrientes (Novais et al., 1991) (Quadro 2), juntamente com a aplicação das doses de 0; 1; 2; 4 e 8 $mmol\ dm^{-3}$ dos ácidos orgânicos (ácido acético - AA; ácido cítrico - AC). Para os ácidos húmicos, por serem polímeros de massa molecular indefinida, suas doses foram de 0,0; 1,5; 3,0; 6,0 e 12 $g\ kg^{-1}$, correspondendo à aplicação de 0; 10; 20; 40 e 80 $t\ ha^{-1}$ de composto orgânico, com 400 $g\ kg^{-1}$ de água. Os ácidos húmicos utilizados continham 568,9 $g\ kg^{-1}$ de carbono e 31,2 $g\ kg^{-1}$ de N. Para efeito de padronização, as doses dos ácidos orgânicos foram denominadas de 0, 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Os estudos foram realizados em condições de laboratório, com temperatura controlada a $25^\circ \pm 2\ C$.

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

Característica	LV	LVA
Argila (g kg ⁻¹) ^{1/}	730	190
Silte (g kg ⁻¹) ^{1/}	110	70
Areia grossa (g kg ⁻¹) ^{1/}	120	270
Areia fina (g kg ⁻¹) ^{1/}	40	470
C.O. (g kg ⁻¹) ^{2/}	45	12
pH-H ₂ O ^{3/}	5,7	4,8
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	0,0	0,2
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	3,09	0,37
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	0,54	0,09
K ⁺ (mg dm ⁻³) ^{5/}	99	29
P (mg dm ⁻³) ^{5/}	3,1	0,6
P-rem (mg L ⁻¹) ^{6/}	11,0	25,6
CMAP (mg cm ⁻³) ^{7/}	1,2	0,7

^{1/} Método da pipeta; ^{2/} Yeomans & Bremner (1988) ^{3/} Relação solo-água 1:2,5; ^{4/} Extrator KCl 1 mol/L; ^{5/} Extrator Mehlich-1; ^{6/} Fósforo remanescente (Alvarez V. et al., 2000); ^{7/} Capacidade máxima de adsorção de P (Olsen & Watanabe, 1957).

Quadro 2 - Doses e fontes de macro e micronutrientes aplicados aos solos¹

Nutriente	Dose	Fonte
	mg dm ⁻³	
Fósforo - LVA	50	KH ₂ PO ₄
Fósforo - LV	100	KH ₂ PO ₄
Nitrogênio	100	(NH ₄) ₂ NO ₃
Enxofre	65	ZnSO ₄ .7H ₂ O/
Potássio	125	KCl
Boro	0,81	H ₃ BO ₃
Manganês	3,66	MnCl ₂ .4H ₂ O
Zinco	4,00	ZnSO ₄ .7H ₂ O
Cobre	1,33	CuSO ₄ .5H ₂ O
Ferro	1,53	FeCl ₃ .6H ₂ O
Molibdênio	0,15	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O

¹ Novais et al. (1991), modificado.

4.1 Experimento de mineralização dos ácidos orgânicos

O experimento seguiu esquema fatorial 2 x 3 x 5, em que os fatores em estudo foram, respectivamente: dois solos (LV e LVA) x três ácidos (ácido cítrico - AC, ácido acético - AA e ácidos húmicos - AH) x cinco doses. Os tratamentos foram dispostos em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições.

A quantificação do C mineralizável foi realizada por meio da evolução de CO₂, capturado em solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ seguindo método de Anderson (1982), adaptado. Os potes plásticos receberam 10 mL da solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ acondicionada em copos plásticos de 50 mL. Em seguida, foram hermeticamente fechados para a captura do CO₂ liberado, sendo abertos somente por ocasião das trocas das soluções de NaOH, realizadas a intervalos de 4, 8, 12, 21 e 30 dias (experimento de longa duração).

Para a quantificação do CO₂ liberado, as soluções de NaOH foram transferidas para erlenmeyer de 125 mL, o qual recebeu 10 mL da solução de BaCl₂ 0,25 mol L⁻¹ e duas a três gotas de fenolftaleína 1%. A titulação foi realizada com solução de HCl 0,5 mol L⁻¹.

Em virtude dos elevados valores de CO₂ encontrados nos primeiros quatro dias de incubação, realizou-se um novo experimento, semelhante ao anterior, sendo as trocas das soluções de NaOH realizadas a intervalos menores (24, 48, 72 e 96 h) (experimento de curta duração).

Os resultados foram submetidos à análise de variância, sendo que os efeitos dentro dos fatores qualitativos foram desdobrados em contrastes e a curva de evolução de CO₂ (produção acumulada de CO₂) com o período de incubação, foram ajustados a equações logísticas $y = a/(1 + e^{-(b+cx)})$ (Passos, 2000), em que o coeficiente a é a saturação da curva, associada à máxima evolução de CO₂ e indica a quantidade de C mais facilmente mineralizável; o b indica o deslocamento da curva horizontalmente e quanto maior o seu valor, maior é o tempo para atingir a saturação; e o coeficiente c está relacionado com a taxa de crescimento da função, diretamente associado à labilidade do C na matéria orgânica. Por intermédio desses coeficientes foi possível estimar o tempo necessário para atingir a metade da produção máxima de CO₂ (t_{1/2}); seu valor permite que se faça uma inferência sobre a velocidade de mineralização da matéria orgânica do solo e, conseqüentemente, sobre sua labilidade.

4.2 Experimento de adsorção dos ácidos orgânicos

O experimento seguiu esquema fatorial 2 x 2 x 5 x 4, em que os fatores em estudo foram, respectivamente: dois solos (LV e LVA) x dois ácidos (ácido acético - AA e ácido cítrico - AC) x cinco doses x quatro períodos de incubação (6; 24; 48 e 72 h), dispostos em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições.

Este experimento foi conduzido paralelamente ao descrito anteriormente, sendo o período de incubação (6; 24; 48 e 72 h após o início do experimento) relacionados à troca das soluções de NaOH, na tentativa de verificar a dinâmica da mineralização dos ácidos orgânicos em um período menor de tempo.

Para extração dos ácidos orgânicos, após cada período de incubação, utilizou-se água ultrapura (Milli-Q) e solução de NaOH (25 mmol L⁻¹), que representam as frações na solução do solo e fracamente adsorvida (lábil), respectivamente. Cinco gramas de solo foram acondicionadas em tubos de centrífuga, adicionando-se em seguida 10 mL de solução extratora (H₂O e NaOH), sendo agitados por 16 h a 110 rpm (4° C). Após esse período o material foi centrifugado a 3000 rpm por 15 min, sendo o sobrenadante filtrado em membrana de 0,45 µm de abertura e os teores de ácidos orgânicos e P, dosados por cromatografia de íons (Silva et al., 2001).

Os dados foram submetidos à análise de variância, utilizando o programa estatístico SAEG e, quando pertinente, foram realizadas análises de regressão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Experimento de mineralização de longa duração

Observou-se grande variação na quantidade acumulada de CO₂, durante o período de incubação (30 dias), evidenciando diferenças entre solos (LVA e LV) e ácidos orgânicos (AA, AC e AH) (Quadro 3).

Nos dois solos, pelo contraste AC vs AA, que compara os ácidos orgânicos de maior labilidade, observou-se que as quantidades acumuladas de CO₂ foram superiores para o AC (Quadro 4). Este resultado pode estar relacionado à maior quantidade de carbono na molécula do AC (6) frente ao AA (2), correspondendo a maior quantidade de carbono lábil, possibilitando maior incremento na atividade microbiana; à adsorção de AC pelos colóides do solo promovendo deslocamento para a solução de frações lábeis de C, anteriormente adsorvidas ou à toxicidade do ácido acético, limitando sua biodegradação. Para Kwon et al. (1997) ácidos orgânicos

Quadro 3 - Evolução acumulada de CO₂, em 30 dias, para o ácido acético (AA), cítrico (AC) e húmicos (AH) e suas doses, para o Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e o Latossolo Vermelho (LV)

Dose ⁽¹⁾	AA	AC	AH	AA	AC	AH
	----- g kg ⁻¹ de solo -----					
	LVA			LV		
0	3,13	2,88	3,11	5,70	6,16	5,68
1	3,50	3,33	3,20	6,33	7,28	5,91
2	3,59	3,97	3,32	6,41	7,26	6,03
3	3,70	4,72	3,50	6,40	7,93	6,20
4	3,66	5,79	3,64	6,58	9,25	6,86
\bar{x} ácido	3,52	4,14	3,35	6,28	7,58	6,14

⁽¹⁾ As doses 0, 1, 2, 3 e 4 correspondem a 0; 1; 2; 4 e 8 mmol dm⁻³ para o AA e AC e 0; 1,5; 3; 6 e 12 g kg⁻¹ para o AH, respectivamente.

Quadro 4 - Contraste das doses e dos períodos de incubação, dentro de cada solo (LV e LVA) para a produção acumulada de CO₂, em 30 dias

Contraste	LVA	LV
C1	0,62**	1,30**
C2	0,17*	0,14*

C1 = AC - AA; C2 = AA - AH; AA = ácido acético; AC = ácido cítrico; AH = ácidos húmicos; LVA = Latossolo Vermelho Amarelo; LV = Latossolo Vermelho

**, * significativo a 1 e 5%, respectivamente.

monocarboxílicos, como acético e propiônico, podem exercer efeito negativo (tóxico) especialmente em altas concentrações.

Para Marschner & Kalbitz (2003) poderia se esperar, considerando o mecanismo de absorção microbiana, que moléculas menores seriam mineralizadas preferencialmente. Entretanto, para esses autores, outras características devem ser consideradas, tais como: estrutura química, grau de toxicidade, poder de complexação, inibição enzimática, além das características do solo, como capacidade de adsorção, textura e pH. Nesse sentido, Strom et al. (2001), trabalhando com solo calcário, observaram maior resistência à biodegradação do ácido oxálico frente ao ácido cítrico e málico, pela formação do precipitado oxalato de Ca, o que lhe conferia maior proteção contra a atuação microbiana.

No contraste C2 (AA vs AH, Quadro 4), observam-se valores superiores de produção acumulada de CO₂ para o AA, tanto para o LVA como o LV, refletindo sua

maior labilidade em relação ao AH. Segundo Qualls (2004), da quantidade de ácidos húmicos aplicada ao solo somente 12,7% foi mineralizada em período de um ano, com tempo de meia-vida de 10 anos. Características como composição química, quantidade e qualidade dos grupamentos funcionais e conformação molecular conferem aos AH sua inerente resistência à biodegradação.

As diferenças na produção acumulada de CO₂ entre o AA e AH não se mostraram tão evidentes quanto a grande diferença de labilidade existente entre eles. O longo período de incubação (30 dias) contribuiu para a diluição do efeito do AA frente ao AH, conforme demonstrado pelo experimento de curta duração. Para van Hees et al. (2005) ácidos orgânicos de cadeia simples podem ser rapidamente mineralizados, com tempo de meia vida variando de 0,5 a 12 h. Esses resultados reforçam a possibilidade do efeito de diluição da produção de CO₂ nos tratamentos com AA, ao longo do tempo.

Observou-se a seguinte ordem para o aumento da produção de CO₂ nos solos estudados: AC > AA > AH.

A produção acumulada de CO₂ ajustou-se adequadamente à função logística de crescimento, para todos os tratamentos (P<0,01) (Quadro 5). Os maiores valores para saturação na evolução de CO₂ (coeficiente a) foram observados para o ácido cítrico, indicando que este possui características qualitativas que favoreceram sua decomposição e, ou, maior proporção de C facilmente mineralizável, tanto no LVA como no LV. Nesse sentido, o AA se mostrou superior ao AH.

Observam-se, para o LVA, maiores valores do coeficiente b (maior tempo para atingir a saturação de CO₂) para o tratamento com AH, refletindo sua maior recalcitrância. Este fato não foi observado no LV. A manipulação das amostras pode estar relacionada aos resultados encontrados. Assim, o fato de se utilizar amostras de solo passadas em peneira de 1 mm acarretou a quebra dos macroagregados, expondo grande quantidade de material orgânico protegido química e fisicamente (Oades, 1984; Van Veen et al., 1985; Ladd et al., 1993; Hassink & Whitmore, 1997), nivelando os valores do coeficiente b. Esse efeito somente foi verificado para o LV em virtude dos valores superiores de C orgânico em comparação ao LVA (Quadro 1). Não se observou diferença entre o AA e AC para este coeficiente. O longo período de incubação pode ter minimizado as diferenças existentes.

Quadro 5 - Coeficientes da equação logística, coeficientes de determinação e tempo estimado para atingir a metade da produção máxima de CO₂ ($t_{1/2} = -b/c$) para os diferentes ácidos orgânicos (AA, AC e AH) no Latossolo Vermelho (LV) e no Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) em período de 30 dias

Dose ⁽¹⁾	a ⁽²⁾			b ⁽²⁾			c ⁽²⁾			R ²	t ½ (dia)		
	AA	AC	AH	AA	AC	AH	AA	AC	AH		AA	AC	AH
LVA													
0	3,45	3,29	3,40	-0,31	-0,37	-0,41	0,07	0,06	0,07	0,99	4,43	6,17	5,86
1	3,78	4,23	3,38	-0,17	-0,10	-0,44	0,08	0,06	0,09	0,99	2,13	1,67	4,89
2	4,03	4,61	3,56	-0,05	-0,01	-0,38	0,07	0,05	0,08	0,99	0,71	0,14	4,75
3	4,21	4,22	3,98	-0,11	-0,19	-0,25	0,07	0,07	0,07	0,98	0,14	2,71	3,57
4	3,87	5,08	4,02	-0,07	-0,16	-0,27	0,09	0,12	0,06	0,99	0,78	1,33	4,50
LV													
0	6,10	6,83	6,05	-0,26	-0,22	-0,17	0,10	0,10	0,10	0,99	2,60	2,20	1,70
1	6,76	8,54	6,24	-0,30	-0,46	-0,33	0,10	0,08	0,11	0,98	3,00	5,75	3,00
2	6,71	8,22	6,42	-0,35	-0,37	-0,36	0,12	0,09	0,11	0,98	2,92	5,22	3,27
3	6,66	9,06	6,61	-0,31	-0,33	-0,41	0,12	0,09	0,11	0,99	2,58	5,44	3,73
4	6,73	9,96	7,36	-0,38	-0,41	-0,52	0,14	0,10	0,11	0,99	2,71	4,10	4,72

⁽¹⁾ As doses 0, 1, 2, 3 e 4 correspondem a 0; 1; 2; 4 e 8 mmol dm⁻³ para o AA e AC e 0; 1,5; 3; 6 e 12 g kg⁻¹ para o AH, respectivamente. ⁽²⁾ Equação logística $y = a/(1+e^{-(b+cx)})$; AC = ácido cítrico; AH = ácidos húmicos; LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo; LV = Latossolo Vermelho

Houve pequena variação entre a taxa de crescimento da função (coeficiente c), tanto para o LVA como LV, sugerindo que esta foi pouco sensível às variações qualitativas entre os ácidos (Quadro 5). Este fato induziu, aparentemente, o mesmo padrão de crescimento da curva.

Os maiores dos valores de t ½ encontrados para o AH, no LVA confirmam a mineralização mais lenta desse material, dado o seu caráter mais recalcitrante. Entretanto, observou-se efeito diferenciado nos valores de t ½ ao analisar o LV. Maiores valores de t ½ foram encontrados para o AC, indicando que este ácido possui menor velocidade de mineralização e, conseqüentemente, menor labilidade. Entretanto, essa menor velocidade de mineralização pode estar relacionada à forte interação do AC com a fração mineral do solo, conforme demonstrado pelo experimento de adsorção, e não com a labilidade da molécula. A adsorção reduz significativamente as taxas de mineralização dos AOBPM (Boudot, 1992; Jones &

Edwards, 1998), sendo considerado um importante processo de estabilização desses ácidos no solo (Marschner & Kalbitz, 2003), conduzindo ao aumento do $t \frac{1}{2}$ para o AC. Por possuir baixa afinidade pelos sítios de adsorção no solo, não foi observado este efeito para o AA. Nesse sentido, van Hees et al. (2003b) observaram que cerca de 65% do ácido cítrico adicionado foi mineralizado, após 72 horas, quando adicionado a amostras do horizonte E, e somente 3% para amostras do horizonte B. Para esses autores a maior capacidade de adsorção do solo do horizonte B influenciou fortemente a taxa de mineralização do AC.

Não foi possível estabelecer relação direta entre a quantidade de ácidos orgânicos adicionados e a quantidade de CO₂ evoluída, tendo em vista que a quantidade de CO₂ evoluída sempre se mostrou superior a quantidade de C adicionada na forma de ácidos orgânicos. A adição dos ácidos orgânicos favoreceu a mineralização do carbono da matéria orgânica do solo (efeito priming) (Kuzyakov et al., 2000; Kalbitz et al., 2005). Relações diretas somente seriam possíveis com o uso, por exemplo, de técnicas radioisotópicas, utilizando ácidos orgânicos marcados (van Hees et al., 2003).

5.2 Experimento de mineralização de curta duração

Observou-se grande semelhança com os resultados apresentados para o experimento de longa duração (Quadro 6). Entretanto, as diferenças de labilidade entre os ácidos orgânicos mostraram-se mais evidentes. O curto período de incubação possibilitou melhor relacionamento das diferenças de labilidade entre os ácidos estudados (AA e AC vs AH), principalmente para o LVA (Quadro 6).

No LV, em virtude de ser um solo de textura argilosa e elevado teor de matéria orgânica (Quadro 1), acredita-se que o destorroamento da amostra (peneira de 1 mm) e conseqüente liberação da matéria orgânica protegida (Hassink & Whitmore, 1997; Ladd et al., 1993; Conteh & Blair, 1998) contribuiu para mascarar o efeito dos ácidos utilizados. Este efeito não foi observado para o LVA, em virtude do seu baixo teor de matéria orgânica (Quadro 1).

A seqüência para o aumento da produção de CO₂ nos solos (AC > AA > AH) não diferiu dos resultados encontrados para o experimento de longa duração (Quadro 7).

Quadro 6 - Evolução acumulada de CO₂, em 96 horas, para o ácido acético (AA), cítrico (AC) e húmicos (AH) e suas doses, para o Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho (LV)

Dose ⁽¹⁾	AA	AC	AH	AA	AC	AH
----- g kg ⁻¹ de solo -----						
	LVA			LV		
0	1,23	1,03	1,09	2,89	3,21	3,02
1	1,38	1,79	0,74	3,15	4,02	3,25
2	1,10	2,56	0,79	3,31	4,82	3,00
3	1,43	2,29	0,73	3,29	5,45	2,55
4	2,29	3,65	0,81	3,38	6,61	2,63
\bar{x} ácido	1,47	2,26	0,71	3,20	4,82	2,89

⁽¹⁾ As doses 0, 1, 2, 3 e 4 correspondem a 0; 1; 2; 4 e 8 mmol dm⁻³ para o AA e AC e 0; 1,5; 3; 6 e 12 g kg⁻¹ para o AH, respectivamente.

Quadro 7 - Contraste das doses e dos períodos de incubação, dentro dos solos estudados (LV e LVA) para a produção acumulada de CO₂, em 96 horas

Contraste	LVA	LV
C1	0,79**	1,62**
C2	0,76**	0,31**

C1 = AC - AA; C2 = AA - AH; AA = ácido acético; AC = ácido cítrico; AH = ácidos húmicos; LVA = Latossolo Vermelho Amarelo; LV = Latossolo Vermelho
 ** significativo a 1%, pelo teste F.

A produção acumulada de CO₂ ajustou-se, também para este experimento, adequadamente à função logística de crescimento, para todos os tratamentos (P<0,01) (Quadro 5). Conforme resultados do experimento de longa duração, os maiores valores para saturação na evolução de CO₂ (coeficiente a) foram observados para o AC, seguido pelo AA e AH, tanto para o LVA como o LV (Quadro 8).

As maiores diferenças entre os dois experimentos estão relacionadas aos coeficiente b e c (Quadros 5 e 8). O menor período de tempo entre as medições de produção de CO₂ para o experimento de curta duração (24 h), em relação ao de longa duração (30 dias), possibilitou maior sensibilidade para a avaliação das características de labilidade existente entre os ácidos (coeficiente b e c, Quadro 8).

Quadro 8 - Coeficientes da equação logística, coeficientes de determinação e tempo necessário para atingir a metade da produção máxima de CO₂ ($t_{1/2} = -b/c$) para os diferentes ácidos orgânicos (AA, AC e AH) para o Latossolo Vermelho (LV) e o Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) em um período de 96 horas

Dose ⁽¹⁾	a ⁽²⁾			b ⁽²⁾			c ⁽²⁾			R ²	t ½ (h)		
	AA	AC	AH	AA	AC	AH	AA	AC	AH		AA	AC	AH
	---- g kg ⁻¹ ----												
	LVA												
0	1,28	1,11	1,01	-4,07	-3,67	-4,11	0,08	0,08	0,06	0,99	50,88	45,88	58,71
1	1,45	1,80	0,85	-5,10	-3,24	-7,93	0,08	0,14	0,05	0,99	63,75	23,14	158,6
2	1,16	2,65	0,91	-4,81	-3,95	-6,46	0,08	0,10	0,05	0,98	60,13	39,50	129,2
3	1,49	2,70	0,84	-5,31	-3,47	-5,53	0,09	0,09	0,05	0,99	59,00	38,56	110,6
4	2,68	4,21	0,95	-4,75	-3,38	-4,54	0,08	0,07	0,05	0,99	59,38	48,29	90,80
	LV												
0	3,35	3,66	3,19	-4,12	-4,05	-4,20	0,07	0,06	0,07	0,99	58,86	67,50	60,00
1	4,06	4,49	3,47	-3,65	-4,23	-4,02	0,06	0,07	0,05	0,99	60,83	60,43	80,40
2	3,99	5,55	3,72	-3,30	-3,82	-4,34	0,06	0,08	0,05	0,99	55,00	47,75	86,80
3	3,84	5,83	3,70	-4,31	-3,93	-5,17	0,08	0,07	0,05	0,99	53,88	56,14	103,4
4	3,69	7,02	3,67	-4,57	-3,89	-5,15	0,08	0,08	0,05	0,99	57,13	48,63	103,0

⁽¹⁾ As doses 0, 1, 2, 3 e 4 correspondem a 0; 1; 2; 4 e 8 mmol dm⁻³ para o AA e AC e 0; 1,5; 3; 6 e 12 g kg⁻¹ para o AH, respectivamente. ⁽²⁾ Equação logística $y = a/(1+e^{-b+cx})$; AC = ácido cítrico; AH = ácidos húmicos; LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo; LV = Latossolo Vermelho

O coeficiente b, que se relaciona diretamente com tempo necessário para atingir a saturação de CO₂, mostrou-se consistentemente superior para o AH, tanto no LVA como no LV, reafirmando sua característica recalcitrante em relação aos demais ácidos (Quadro 8). Para o grupo de maior labilidade (AA e AC), o AC apresentou os menores valores para este coeficiente.

O curto período de incubação deste experimento proporcionou variação na taxa de crescimento da função (coeficiente c) (Quadro 8), fato não observado para o experimento de longa duração. Essas variações foram mais marcantes para o LVA em relação ao LV, possivelmente pelo menor efeito do destorroamento e liberação da matéria orgânica protegida, conforme já discutido.

O AC apresentou maiores valores do coeficiente c em relação aos demais ácidos, indicando sua maior labilidade, fato este reforçado pelos menores valores de $t^{1/2}$, tanto para o LVA como para o LV. Os AH apresentaram os menores valores para o coeficiente c e os maiores valores para $t^{1/2}$, reafirmando sua mineralização mais lenta, relacionado a sua característica intrínseca, conforme já comentado.

5.3 Adsorção de ácidos orgânicos nos solos

A aplicação dos ácidos orgânicos nas diferentes doses e períodos de incubação influenciou, de maneira geral, as concentrações extraídas pela H_2O (fração solúvel) (Figura 1) e pelo NaOH (fração lábil) (Figura 2), assim como a concentração de P (Figuras 1 e 2), para os diferentes solos estudados.

Independente do extrator utilizado, os valores do AA foram superiores frente ao AC. Essas diferenças refletem as características dos ácidos orgânicos estudados. O AC possui maior quantidade de grupamentos carboxílicos que participam das reações de adsorção no solo, justificando as menores quantidades extraídas, tanto pela água como pelo NaOH. Nesse sentido, Jones & Edwards (1998), trabalhando com a adsorção e biodegradação de AC e glucose, observaram que a quantidade de AC adsorvida foi de 99%, 83% e 70% da quantidade adicionada ($500 \mu\text{mol L}^{-1}$) quando da utilização de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, caulinita e amostra do horizonte B, respectivamente. Em horizontes sub-superficiais, que continham maiores teores de óxidos de Fe e Al, a quantidade de ácidos orgânicos, como citrato, adsorvida à superfície dos minerais, pode ser 3000 vezes superior àquela presente na solução do solo (van Hees et al., 2003a). Dessa forma, a adsorção desempenharia efeito tampão, mantendo a baixa concentração desses ácidos na solução do solo. E isto pode explicar o fato do AC proporcionar maiores quantidades acumuladas na evolução de CO_2 no experimento de mineralização (Quadro 3 e 6), mesmo sendo, dentre os ácidos estudados, aquele que possui menor concentração na solução do solo (Figuras 1 e 2). A adsorção dos ácidos orgânicos é geralmente reversível, o que proporcionaria seu retorno gradativo à solução do solo, tornando-o novamente biodisponível (Marschner & Kalbitz, 2003). Esse fato pode ser observado pela diminuição da concentração de P fracamente adsorvido que provavelmente estaria passando para formas menos lábeis e com ligações mais estáveis com os colóides do solo (Gonçalves et al., 1985; Novais & Smyth, 1999), ao longo do período de incubação, mas sem o conseqüente aumento da concentração de AC na solução (Figuras 1 e 2). O P é readsorvido pelo

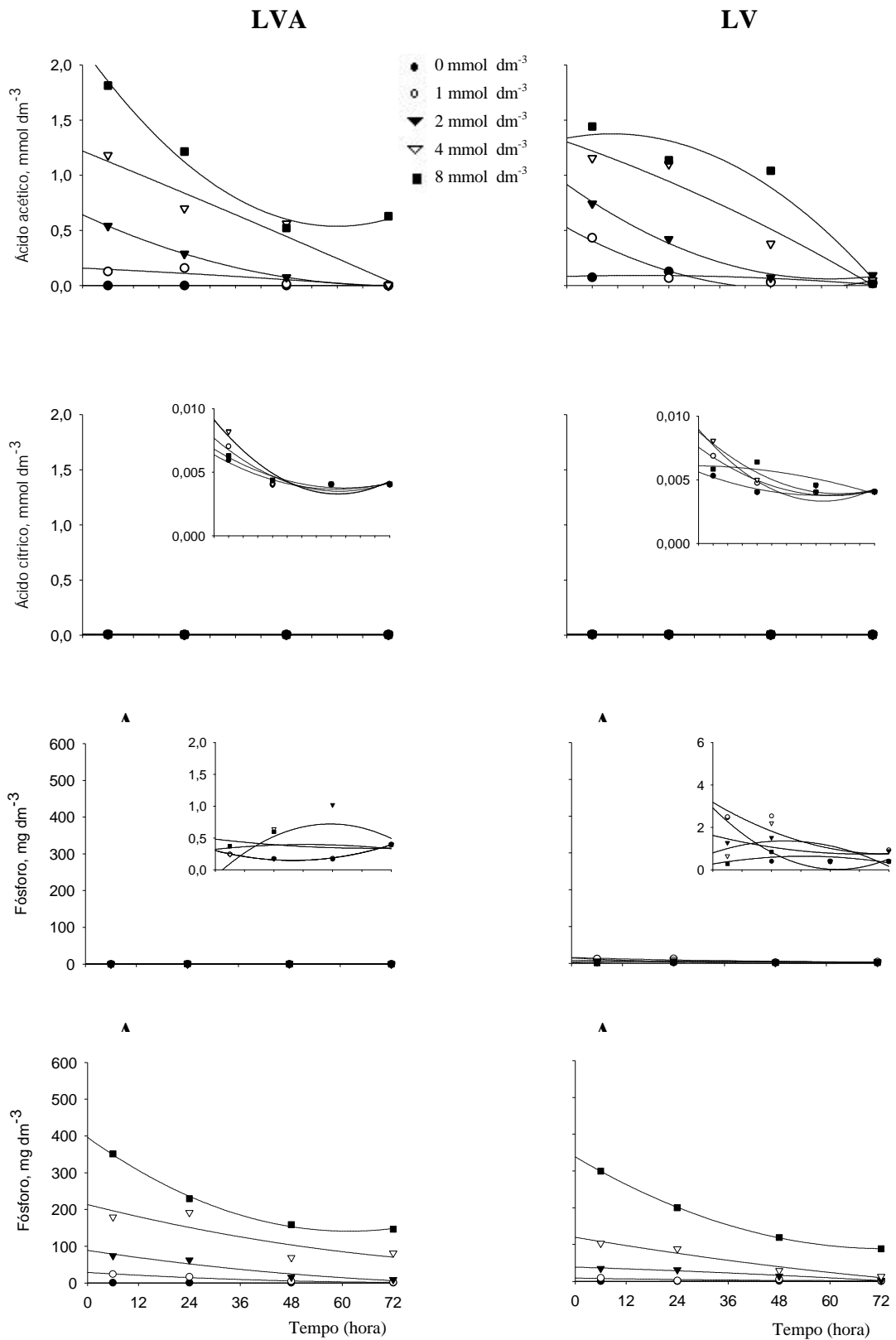


Figura 1 - Teores de ácido acético (AA) e cítrico (AC) e P, extraíveis por H₂O, influenciados pelo tempo de incubação (hora) e doses (0, 1, 2, 4 e 8 mmol dm⁻³) dos ácidos orgânicos, para o Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho (LV)

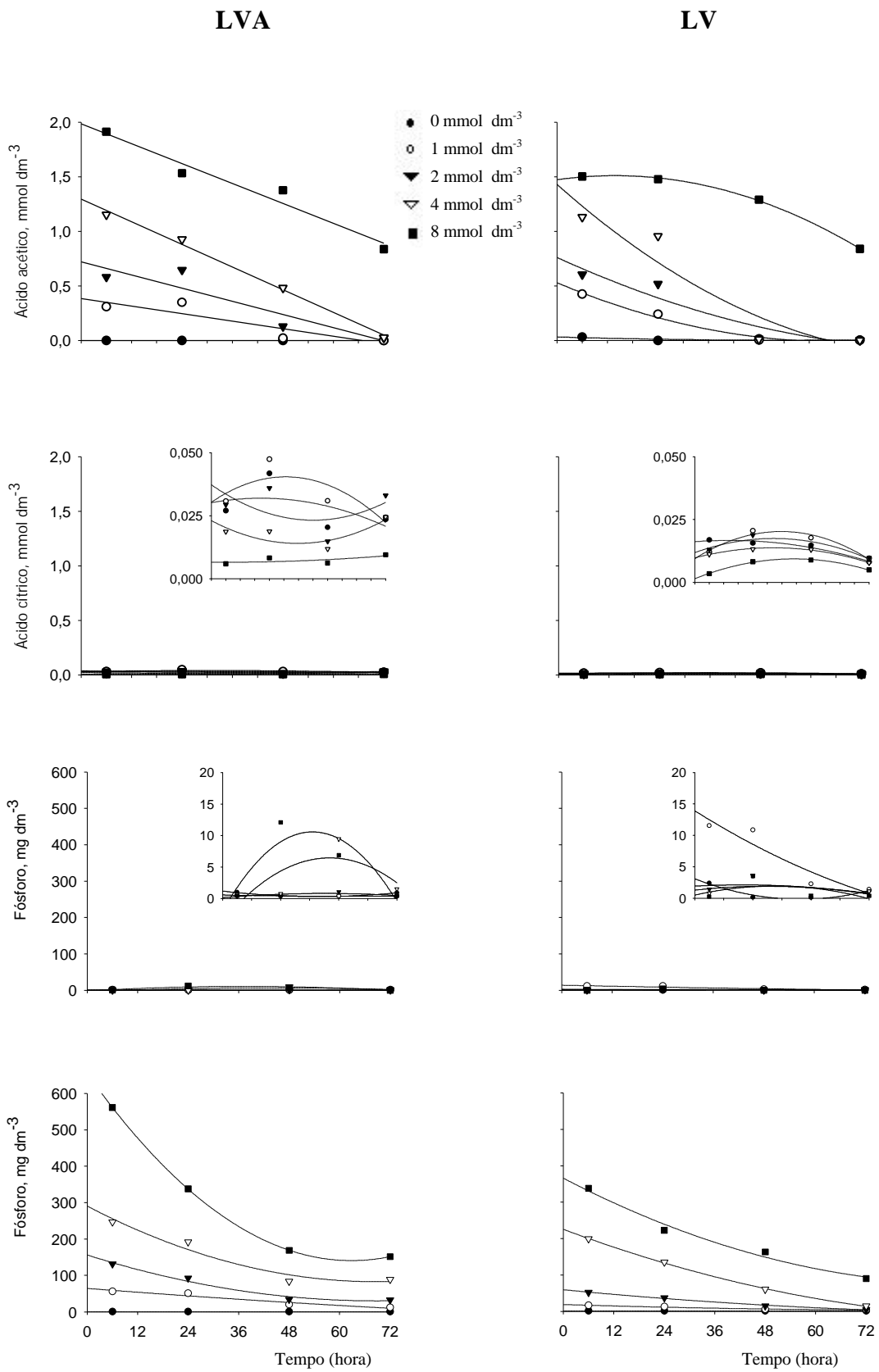


Figura 2 - Teores de ácido acético (AA) e cítrico (AC) e P, extraíveis por NaOH, influenciados pelo tempo de incubação (hora) e doses (0, 1, 2, 4 e 8 mmol dm⁻³) dos ácidos orgânicos, para o Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e o Latossolo Vermelho (LV)

solo, deslocando o AC, que passa para a solução, sendo então biodegradado, o que não geraria aumento de sua concentração na solução.

A menor afinidade do AA pelos sítios de adsorção no solo pode ser verificada pelo comportamento semelhante quando da utilização dos extratores, ao longo do período de incubação (Figuras 1 e 2). Os valores extraídos pela H₂O (fração hidrossolúvel), não diferem dos valores extraídos pelo NaOH, que retira o ácido presente na solução mais a fração fracamente adsorvida à superfície do solo. Para o AC, os maiores valores para o extrator NaOH indica sua interação mais íntima com o solo

O efeito de degradação microbiana do AC, conforme visto no experimento de mineralização, poderia estar atuando no sentido de diminuir a quantidade de AC extraída, mascarando os resultados encontrados. Os menores valores recuperados pelos extratores para o AC estariam associados a maior taxa de mineralização do mesmo. Entretanto, esta hipótese é descartada quando se observam os valores de P em solução, quando da utilização dos extratores.

A grande afinidade do AC pelos sítios de adsorção do solo é evidenciada pelo aumento da concentração de P em solução com o aumento da dose de AC (Figura 1 e 2). Quando se aumenta a dose de AC, aumenta-se a competição pelos sítios de adsorção (Stevenson, 1994), o que promove a dessorção de P, e seu conseqüente aumento na solução. Nesse sentido, Andrade et al. (2003) avaliando o efeito da adsorção competitiva entre ácidos orgânicos e P em amostras de Latossolos, para um período de 16 h, observaram para o tratamento com AC redução máxima de 100 e 36% para o LVA e LV, respectivamente. Este resultado justifica os elevados valores de P extraídos por H₂O e NaOH (Figuras 1 e 2), principalmente para o período até 24 h. Para Earl et al. (1979) o ácido acético possui efeito desprezível na competição pelos sítios de adsorção no mineral e na eficiência de dessorção de P. A menor afinidade pelos sítios de adsorção do AA é condizente com os menores valores encontrados de P em solução (Figura 1 e 2).

É importante ressaltar o efeito dos ácidos orgânicos, como o AC, no aumento da biodisponibilidade de P para as plantas. Embora se observe grande redução na concentração de P ao longo das 72 h (Figuras 1 e 2), a presença desses ácidos na solução do solo, via aplicação de material orgânico, exudação de raízes e metabolismo de microrganismos mantêm esse processo de bloqueio dos sítios de adsorção de maneira mais contínua e, portanto, mais efetiva ocasionando aumento na disponibilidade de P

para as plantas.

Para os cálculos da taxa de recuperação dos ácidos, para as diferentes doses utilizadas, assim como a taxa de recuperação para dose de P, para o período de incubação no tempo “zero” (t_0) e para período de incubação no tempo de 6 h (t_6) (Quadro 9), admitiu-se que os efeitos da mineralização, neste curto período de incubação, seriam desprezíveis, e somente os fenômenos de adsorção estariam envolvidos no decréscimo da concentração dos ácidos orgânicos na solução. Verifica-se o caráter competitivo entre o AC e P, pelos mesmos sítios de adsorção no solo (Quadro 9). Quando se aumenta a dose do AC, maior é a quantidade de P na solução e menor é a taxa de recuperação do AC. Isto evidencia a competição pelos mesmos sítios de adsorção, conforme observado por vários autores (Lopez-Hernandes et al., 1986; Sibanda & Young, 1986; Violante & Gianfreda, 1993; Geelhoed et al., 1999; Andrade et al., 2003).

Para o AA não foi observado esse comportamento, possivelmente, pela falta de especificidade de sua interação com os sítios de adsorção, conforme verificado pelos altos valores para a taxa de recuperação, para os dois extratores, em relação ao AC (Quadro 9). Esta falta de especificidade é justificada pela característica química do AA. A presença um único grupamento carboxílico em sua molécula não permite a formação da ligação “bidentada”, que permite a maior interação com os sítios de adsorção na superfície do mineral (Haynes, 1984; Novais & Smyth, 1999), como o que acontece com P e o AC, este último com três grupamentos carboxílicos. Quanto maior a afinidade dos ácidos orgânicos pelos sítios de adsorção do solo, mais intenso e eficiente será o processo de adsorção (Schwertmann et al., 1986). Verificou-se a diminuição da concentração de AA, simultaneamente a do P, para ambos os períodos avaliados (Quadro 9).

A adsorção dos ácidos orgânicos pelo solo pode se tornar importante mecanismo pelo qual a biodisponibilidade e a capacidade de biodegradação pela atividade microbiana pode ser reduzida (Jones & Edwards, 1998). A escala de tempo do processo de proteção é totalmente dependente das características dos ácidos e propriedades do solo.

Quadro 9 - Taxa de recuperação relativa de ácidos orgânicos e P, para as diferentes doses de ácidos e dose de P, após os períodos de incubação de zero (t0) e seis horas (t6), para os diferentes extratores (H₂O e NaOH) utilizados para os solos LVA e LV

Ácido	Dose (mmol dm ⁻³)	Período de incubação									
		t0				t6					
		ácido		P		ácido		P			
H ₂ O		NaOH		H ₂ O		NaOH		H ₂ O		NaOH	
----- % -----											
LVA											
AA	0	0,00	0,00	2,87	4,83	0,00	0,00	0,48	0,79		
	1					27,0	30,9	0,48	0,89		
	2	25,29	69,07	30,98	33,70	25,4	29,1	0,47	0,89		
	3	21,79	55,92	5,98	7,33	22,7	28,8	0,74	0,89		
	4					12,6	23,9	0,48	1,05		
AC	0	0,00	0,00	2,37	5,63	0,00	0,00	0,56	0,98		
	1					0,70	3,08	48,3	112,3		
	2	0,77	8,59	93,55	102,98	0,41	1,47	148,8	263,4		
	3	0,51	3,23	295,70	297,07	0,20	0,47	359,2	494,5		
	4					0,01	0,07	702,9	1.122,4		
LV											
AA	0	0,00	0,00	1,43	3,41	0,00	0,00	0,72	2,10		
	1					42,32	43,2	2,49	11,56		
	2	36,96	81,24	26,91	23,51	30,26	37,2	1,27	1,42		
	3	26,22	51,22	6,66	13,05	28,29	28,9	0,64	0,79		
	4					16,67	18,0	0,28	0,26		
AC	0	0,00	0,00	1,13	3,81	0,00	0,00	0,94	1,85		
	1					0,69	1,21	9,1	16,5		
	2	1,17	7,85	30,40	31,69	0,40	0,65	35,0	52,2		
	3	0,50	2,93	76,04	84,46	0,20	0,28	103,7	199,4		
	4					0,07	0,04	300,5	338,1		

AA = ácido acético; AC = ácido cítrico; LVA = Latossolo Vermelho Amarelo; LV = Latossolo Vermelho

6. CONCLUSÕES

A aplicação de ácidos orgânicos aos solos promoveu aumento na evolução de CO₂, na seguinte ordem: AC>AA>AH. Esta ordem está relacionada às características intrínsecas de cada ácido, sendo o experimento de curta duração (96 h) o que melhor se relacionou com as diferenças de labilidade entre os ácidos.

A capacidade de adsorção pelo solo pode constituir um importante mecanismo na redução da mineralização desses ácidos, sendo o período de atuação desse mecanismo dependente das características do ácido e propriedades do solo. O AC possui maior afinidade pelos sítios de adsorção dos solos em relação ao AA.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarez V, V.H.; Novais, R.F.; Dias, L.E. & Oliveira, J.A. Determinação e uso de fósforo remanescente. *Boletim informativo SBCS, Viçosa*, 52:27-32, 2000.
- Anderson, J.P.E. Soil respiration. In: Page, A.L.; Miller, R.H. & Keeney, D.R. (eds.) *Methods of soil analysis. Part 2. 2 ed.* Madison, Wisconsin. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, 1982. p. 831-866.
- Andrade, F.V.; Mendonça, E.S.; Alvarez V., V.H. & Novais, R.F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:1003-1011, 2003.
- Boudot, J.P., Relative efficiency of complexed aluminium, noncrystalline Al hydroxide, allophane and imogolite in retarding the biodegradation of citric acid. *Geoderma* 52:29-39, 1992.
- Conteh, A. & Blair, G.J. The distribution and relative losses of soil organic carbon fractions in aggregate size fractions from cracking clay soil (Vertisols) under cotton production. *Aust. J. Res.*, 36:257-271, 1998.
- 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.
- Gahoonia, T.S.; Asmar, F.; Giese, H.; Gissel-Nielsen, G. & Nielsen, N.E. Root-released organic acids and phosphorus uptake of two barley cultivars in laboratory and field experiments. *Eur. J. Agr.*, 12:281-289, 2000.
- 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. *Eur. 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.
- Hassink, J. & Whitmore, A.P. A model of the physical protection of organic matter in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61:131-139, 1997.

- Haynes, R.J. Lime and phosphate in the soil plant system. *Adv. Agron.*, 37:249-315, 1984.
- Jones, D.L. & Darrah, P.R. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. *Plant Soil*, 166:247-257, 1994.
- Jones, D.L. Organic acids in the rhizosphere - A critical review. *Plant Soil*, 205:25-44, 1998.
- Jones, D.L. & Brassington, D.S. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. *Eur. J. Soil Sci.*, 49:447-455, 1998.
- Jones, D.L. & Edwards, A.C. Influence of sorption on the biological utilization of two simple carbon substrates. *Soil Biol. Biochem.*, 30:1895-1902, 1998.
- Jones, D.L.; Dennis, P.G.; Owen, A.G. & van Hees, P.A.W. Organic acid behavior in soils - misconceptions and knowledge gaps. *Plant Soil*, 248:31-41, 2003.
- Kalbitz, K.; Schwesig, D.; Rethemeyer, J. & Matzner, E. Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil. *Soil Biol. Biochem.*, 37:1319-1331, 2005.
- Kennedy, A.C. & Smith, K.L. Soil microbial diversity and the sustainability of agricultural soils. *Plant Soil*, 170:75-86, 1995.
- Kuzyakov, Y.; Friedel, J.K. & Stahr, K. Review of mechanisms and quantification of priming effects. *Soil Biol. Biochem.*, 32:1485-1498, 2000.
- Kwon, Y.M.; Salinas, J.R.; Durant, J.A.; Nisbet, D. J. & Ricke, S.C. Volatile fatty acid sensitivity of *Veillonella* CF3 from a continuous-flow probiotic culture. *J. Food Sci.*, 17:59-67, 1997.
- Ladd, J.N.; Foster, R.C. & Skjemstad, J.O. Soil structure: carbon and nitrogen metabolism. *Geoderma* 56:401-434, 1993.
- Lundstron, U.S.; van Breemen, N. & Bain, D. The podzolization process. A review. *Geoderma*, 94:91-107, 2000.

- Lopez-Hernandes, 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.
- Marschner, B. & Kalbitz, K. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. *Geoderma*, 113:211-235, 2003.
- Novais, R.F. & Smyth, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa-MG: UFV, 1999. 399p.
- Oades, J.M. Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. *Plant Soil*, 76:319-337, 1984.
- Passos, R.R. Carbono orgânico e nitrogênio em agregados de um Latossolo Vermelho sob duas coberturas vegetais. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2000. 109p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- Qualls, R.G. Biodegradability of humic substances and other fractions of decomposing leaf litter *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 68:1705-1712, 2004.
- Raich, J.W. & Tufekcioglu, A. Vegetation and soil respiration: correlations and controls. *Biogeochemistry*, 48:71-90, 2000.
- Ruiz, H.A.; Ferreira, G.B. & Pereira, J.B.M. Estimativa da capacidade de campo de Latossolos e Neossolos Quartzarênicos pela determinação do equivalente umidade. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:389-393, 2003.
- 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, I.R.; Smyth, T.J.; Raper, C.D.; Carter, T.E. & Ruffy, T.W. Differential aluminium tolerance in soybean: An evaluation of the role of organic acids. *Physiol. Plant.*, 112:200-210, 2001.
- Strom, L.; Owen, A.G.; Godbold, D. L. & Jones, D.L. Organic acids behaviour in a calcareous soil: sorption reactions and biodegradation rates. *Soil Biol. Biochem.*, 33:2125-2133, 2001.

- Strom, L.; Owen, A.G.; Godbold, D.L. & Jones, D.L. Organic acid mediated P mobilization in the rhizosphere and uptake by maize roots. *Soil Biol. Biochem.*, 34:703-710, 2002.
- Schwertman, U.; Kodama, H. & Fisher, W.R. Mutual interactions between organics and iron oxides. In: Huang, P.M., Schnitzer, M. (eds.) *Interaction of soil minerals with natural organics and microbes*. Madison: Soil Science Society of America, Spec. Publ. 17, WI. 1986. p.223-247.
- Stevenson, F.J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. New York. John Wiley & Sons, 1994.
- van Hees, P.A.W.; Jones, D.L. & Godbold, D.L., Biodegradation of low molecular weight organic acids in forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, 34:1261-1272, 2002.
- van Hees, P.A.W.; Vinogradoff, S.I.; Edwards, A.C.; Godbold, D.L. & Jones, D.L. Low molecular weight organic acid adsorption in forest soils: effects on soil solution concentrations and biodegradation rates. *Soil Biol. Biochem.*, 35:1015-1026, 2003a.
- van Hees, P.A.W.; Jones D.L. & Godbold, D.L. Biodegradation of low molecular weight organic acids in a limed forest soil. *Water, Air, and Soil Pollut. Focus*, 3:121-144, 2003b.
- van Hees, P.A.W.; Jones, D.L.; Finlay, R.; Godbold, D.L. & Lundstrom, U.S. The carbon we do not see - the impact of low molecular weight compounds on carbon dynamics and respiration in forest soils: a review. *Soil Biol. Biochem.*, 37:1-13, 2005.
- van Veen, J.A.; Ladd, J.N. & Amato, M. Turnover of carbon and nitrogen through the microbial biomass in a sandy loam and a clay soil incubated with [¹⁴C(U)]glucose and [¹⁵N](NH₄)₂SO₄ under different moisture regimes. *Soil Biol. Biochem.*, 17:747-756, 1985.
- 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.

APÊNDICE

Quadro 1A - Análise de variância dos resultados da evolução acumulada de CO₂, para o experimento de longa duração (30 dias), para amostras de solos que receberam doses crescentes de ácidos orgânicos (AA, AC e AH) em diferentes períodos de incubação

FV	GL	Quadrado Médio
Solo (S)	1	482,81**
Ácido (A)	2	19,15**
Período de incubação (T)	4	69,98**
Doses (D)	4	11,48**
S*A	2	2,82**
S*D	4	0,41**
A*D	8	3,77**
S*T	4	15,94**
A*T	8	0,41**
D*T	16	0,28**
S*A*D	8	0,23**
S*A*T	8	0,31**
S*D*T	16	0,04**
A*D*T	32	0,03*
S*A*D*T	32	0,01
Resíduo	300	0,01
CV (%)	2,28	

° e ** Significativos a 10 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

Quadro 2A - Análise de variância dos resultados da evolução acumulada de CO₂, para o experimento de curta duração (96 horas), para amostras de solos que receberam doses crescentes de ácidos orgânicos (AA, AC e AH) em diferentes períodos de incubação

FV	GL	Quadrado Médio
Solo (S)	1	385,21**
Ácido (A)	2	67,34**
Período de incubação (T)	3	153,16**
Doses (D)	4	10,92**
S*A	2	10,54**
S*D	4	0,17
A*D	8	6,73**
S*T	3	31,80**
A*T	6	4,15**
D*T	12	1,18**
S*A*D	8	1,20**
S*A*T	6	0,39**
S*D*T	12	0,04
A*D*T	24	0,47**
S*A*D*T	24	0,10
Resíduo	240	0,12
CV (%)	7,13	

** Significativos a 1%, pelo teste F.

Quadro 3A - Análise de variância dos teores de ácidos orgânicos extraíveis (H₂O e NaOH) após aplicação de doses crescentes de ácidos orgânicos (AA e AC) em diferentes períodos de incubação

FV	GL	Quadrado Médio			
		AA H ₂ O	AA NaOH	AC H ₂ O	AC NaOH
Solo (S)	1	78,96**	662,24**	0,00	172,51**
Ácido (A)	1	19532,67**	28297,57**	0,04	0,16
Doses (D)	4	4388,66**	6355,54**	0,13	56,76**
Período de incubação (T)	3	3124,45**	3908,73**	1,25**	13,10**
S*A	1	5,72	282,38**	0,04	0,07
S*D	4	69,68*	113,24**	0,18	14,80**
A*D	4	4631,03**	6916,20**	0,19	0,64
S*T	3	64,13*	23,81	0,07	4,81**
A*T	3	3029,20**	3199,40**	0,77*	0,81
D*T	12	395,04**	464,71**	0,35	1,91
S*A*D	4	64,98*	180,30**	0,32	0,47
S*A*T	3	69,07*	45,68°	0,27	2,64*
S*D*T	12	172,95**	96,04**	0,16	2,47*
A*D*T	12	447,27**	481,08**	0,19	1,61
S*A*D*T	12	117,60**	83,41*	0,25	1,25
Resíduo	220	21,31	27,52	0,21	0,92
CV (%)		25,04	21,29	17,05	21,14

** Significativos a 1%, pelo teste F.

Quadro 4A - Evolução acumulada de CO₂, para os períodos de incubação, ácidos orgânicos (AA, AC e AH) e doses, para o Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e o Latossolo Vermelho (LV), para o experimento de longa duração

Dose ⁽¹⁾	Período de incubação (dia)														
	4			8			12			21			30		
	AA	AC	AH	AA	AC	AH	AA	AC	AH	AA	AC	AH	AA	AC	AH
	----- g kg ⁻¹ -----														
	LVA														
0	2,24	2,29	2,30	2,42	2,42	2,45	2,55	2,52	2,57	3,01	2,92	3,05	3,13	2,88	3,11
1	2,36	2,45	2,35	2,62	2,71	2,55	2,82	2,92	2,73	3,33	3,66	3,16	3,50	3,33	3,20
2	2,34	2,55	2,41	2,63	2,79	2,61	2,80	3,02	2,77	3,32	3,83	3,24	3,59	3,97	3,32
3	2,39	2,82	2,39	2,67	3,06	2,59	2,88	3,28	2,76	3,41	3,91	3,34	3,70	4,72	3,50
4	2,54	3,34	2,40	2,83	3,85	2,68	3,03	4,23	2,84	3,55	4,96	3,47	3,66	5,79	3,64
\bar{X} ácido	2,37	2,69	2,37	2,63	2,97	2,58	2,82	3,19	2,73	3,32	3,86	3,25	3,52	4,14	3,35
\bar{X} período			2,48			2,73			2,91			3,48			3,50
	LV														
0	3,27	3,28	3,33	3,92	3,82	4,03	4,30	4,29	4,33	5,34	5,80	5,30	5,70	6,16	5,68
1	3,45	3,60	3,29	4,20	4,26	4,00	4,67	4,84	4,48	5,90	6,42	5,55	6,33	7,28	5,91
2	3,37	3,74	3,32	4,27	4,40	4,00	4,79	4,97	4,52	6,01	6,60	5,63	6,41	7,26	6,03
3	3,27	3,98	3,37	4,23	4,81	4,03	4,76	5,37	4,63	5,96	7,09	5,79	6,40	7,93	6,20
4	3,11	5,00	3,40	4,27	5,98	4,06	4,88	6,80	4,92	6,10	8,54	6,25	6,58	9,25	6,86
\bar{X} ácido	3,29	3,92	3,34	4,18	4,65	4,02	4,68	5,25	4,58	5,86	6,89	5,70	6,28	7,58	6,14
\bar{X} período			3,52			4,29			4,84			6,15			6,67

⁽¹⁾ As doses 0, 1, 2, 3 e 4 correspondem a 0; 1; 2; 4 e 8 mmol dm⁻³ para o AA e AC e 0; 1,5; 3; 6 e 12 g kg⁻¹ para o AH, respectivamente.

Quadro 5A - Evolução acumulada de CO₂, para os períodos de incubação, ácidos orgânicos (AA, AC e AH) e doses, para o Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e o Latossolo Vermelho (LV), para o experimento de curta duração

Dose ⁽¹⁾	Período de incubação (h)											
	24			48			72			96		
	AA	AC	AH	AA	AC	AH	AA	AC	AH	AA	AC	AH
----- g kg ⁻¹ -----												
LVA												
0	0,14	0,14	0,11	0,54	0,30	0,29	1,07	0,84	0,38	1,23	1,03	1,09
1	0,09	0,10	0,08	0,38	0,33	0,31	1,08	1,56	0,52	1,38	1,79	0,74
2	0,10	0,17	0,10	0,32	0,67	0,37	0,88	2,06	0,55	1,10	2,56	0,79
3	0,14	0,14	0,05	0,27	0,64	0,29	1,09	1,50	0,49	1,43	2,29	0,73
4	0,12	0,11	0,09	0,26	0,94	0,34	1,25	2,34	0,58	2,29	3,65	0,81
\bar{X} ácido	0,11	0,13	0,07	0,35	0,58	0,31	1,07	1,66	0,50	1,47	2,26	0,71
\bar{X} período			0,11			0,41			1,08			1,49
LV												
0	0,14	0,12	0,12	0,95	1,01	0,97	2,11	2,15	2,05	3,02	3,21	2,89
1	0,15	0,33	0,11	0,94	1,51	1,03	2,01	2,89	2,21	3,25	4,02	3,15
2	0,03	0,53	0,22	0,76	1,94	1,17	1,69	3,44	2,32	3,00	4,82	3,31
3	0,02	0,09	0,16	0,55	1,90	1,14	1,64	3,91	2,27	2,55	5,45	3,29
4	0,05	0,09	0,14	0,11	2,15	1,30	1,57	4,80	2,42	2,63	6,61	3,38
\bar{X} ácido	0,08	0,23	0,15	0,66	1,70	1,12	1,80	3,44	2,25	2,89	4,82	3,20
\bar{X} período			0,15			1,16			2,50			3,64

⁽¹⁾ As doses 0, 1, 2, 3 e 4 correspondem a 0; 1; 2; 4 e 8 mmol dm⁻³ para o AA e AC e 0; 1,5; 3; 6 e 12 g kg⁻¹ para o AH, respectivamente.

PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA E ACÚMULO DE FÓSFORO POR PLANTAS DE MILHO EM RESPOSTA À ADIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE LATOSSOLOS

1. RESUMO

A matéria orgânica, por meio de sua decomposição, promove a liberação de ácidos orgânicos, que atuam sobre a adsorção de fosfato, através da competição pelos sítios de adsorção de P, aumentando a disponibilidade desse elemento para as plantas. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de diferentes fontes (AA – ácido acético; AC - ácido cítrico e AH – ácidos húmicos) e doses de ácidos orgânicos na disponibilidade de P para as plantas de milho. Foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho textura muito argilosa - (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo textura franco-argilo-arenosa - (LVA). Amostras de 2 dm³ de TFSA dos solos foram colocadas em vasos, em casa de vegetação, onde se adicionou P (K₂HPO₄) e/ou ácidos orgânicos, de acordo com a época de aplicação (aplicação do ácido orgânico antes e junto do fósforo) e nas doses variando de 0,0 a 8,0 mmol dm⁻³. As doses dos ácidos húmicos variaram de 0 a 12 g dm⁻³, correspondendo à adubação orgânica de 0 a 80 t ha⁻¹. A aplicação dos ácidos orgânicos influenciou a produção de matéria seca da parte aérea (MSPA) e da raiz (MSR), bem como o conteúdo de P parte aérea (PPA) e na raiz (PR) nas plantas de milho, tanto para o LVA como para o LV. A eficiência dos ácidos orgânicos em aumentar a MSPA e PPA seguiu a seguinte ordem: AH > AC > AA. A aplicação do ácido orgânico antes da aplicação de P (EPA), quando comparada à sua aplicação junto (EPJ), acarretou maior produção de MSPA e MSR, assim como maior conteúdo de P, tanto na parte aérea (PPA) quanto na raiz (PR).

Termos de indexação: ácido cítrico, ácido húmico, adsorção, disponibilidade de P

CHAPTER 2

LOW MOLECULAR WEIGHT AND HUMIC ACIDS INCREASE PHOSPHORUS UPTAKE AND CORN GROWTH IN OXISOLS

2. SUMMARY

The soil organic matter and organic acids originated from its decomposition may reduce the magnitude of phosphorus (P) adsorption through competition by adsorption sites, increasing P availability to plants. The aim of this study was to evaluate the effect of different sources (acetic acid - AA; citric acid - CA and humic acids - HA) and doses of organic acids on P uptake and dry matter production by corn plants grown in highly weathered soils. Samples (2 dm³) of a clayey Red Latosol – LV (Rhodic Haplustox) and a sandy-loam Red-Yellow Latosol - LVA (Typic Haplustox) were accommodated in plastic pots located in a greenhouse. Phosphorus (K₂HPO₄) and/or organic acids were applied at different timing (organic acid added before (EPB) or simultaneously (EPJ) to the phosphate application). The OA doses ranged from 0.0 to 8.0 mmol L⁻¹. The doses of humic acids ranged from 0.0 to 12 g dm⁻³ and were equivalent to an organic manure addition of 0 to 80 t ha⁻¹. The addition of organic acids influenced dry matter production and P uptake by corn plants in both soils. The effectiveness of organic acids for increasing P uptake and dry matter production of corn plants followed the order: humic acids > citric acid > acetic acid. In both soils the greatest dry matter production and P uptake were obtained when organic acids were applied to the soil before P was added (EPB).

Index terms: citric acid, acetic acids, humic acids, phosphorus adsorption

3. INTRODUÇÃO

A decomposição da matéria orgânica pode promover a liberação de ácidos orgânicos, que podem atuar sobre a adsorção de P no solo, diminuindo-a. Segundo Haynes (1984), o solo pode adsorver ácidos orgânicos, competindo com os sítios de adsorção de P e aumentando a disponibilidade deste elemento para as plantas.

A eficiência desses ácidos em aumentar a disponibilidade de P para as plantas depende, dentre outros fatores, do pH do solo, da persistência destes quando liberados no solo (Stevenson, 1986; Kirk, 1999) da afinidade pelos sítios de adsorção (Strom et al., 2002). Compostos orgânicos de cadeia mais simples são, normalmente, decompostos mais rapidamente (Iyamuremye & Dick, 1996; Geelhoed et al., 1999) e moléculas com maior número de grupos funcionais, como OH e COOH, são mais efetivas na competição pelos sítios de adsorção que aquelas com menor número (Schwertmann et al., 1986; Novais & Smyth, 1999).

Lopez-Hernandes et al. (1986), estudando a adsorção competitiva entre P, malato e oxalato concluíram que estes ânions orgânicos são mais rapidamente adsorvidos pela superfície do solo do que o P e que esses ânions, quando presentes na rizosfera, podem melhorar a disponibilidade de P no solo. A redução na adsorção de P, segundo esses autores, depende da concentração dos ligantes orgânicos, assim como a maneira com que o P e ânions orgânicos são adicionados. A máxima redução na adsorção ocorreu quando o P e o ânion orgânico foram adicionados conjuntamente, ou quando o P foi adicionado após a adição do ânion orgânico. Resultados semelhantes foram encontrados por Violante & Gianfreda (1993).

Na adsorção competitiva entre os ácidos húmicos e P em solos tropicais, ocorreu redução significativa na adsorção de P quando o conteúdo de ácido húmico foi elevado de 0,4 a 3,0 dag kg⁻¹, equivalendo a um aumento 0,72 a 5,2 dag kg⁻¹ de matéria orgânica (Sibanda & Young, 1986). Entretanto, para esses autores, essa eficiência não é atribuída exclusivamente à adsorção dos grupos carboxílicos pelos sítios de adsorção, como também ao grande poder de complexação de Fe e Al na solução do solo pelos ácidos húmicos, podendo reduzir a adsorção de P.

Borggaard et al. (2004), avaliando o efeito das substâncias húmicas na adsorção de P em óxidos Fe e Al, observaram que a adição de ácidos húmicos não promoveu diminuição da quantidade de P adsorvida, independente da ordem de adição dos compostos orgânicos e P. As contradições a respeito do efeito dos ácidos orgânicos na redução da adsorção de P estão relacionadas com o período de duração dos experimentos (Borggaard et al., 2004). Experimentos com períodos de duração de 1 a 2 dias (Bhatti et al., 1998; Lopez-Hernandes et al., 1986; Violant & Gianfreda, 1993; Andrade et al., 2003) parecem muito curtos para o estabelecimento do equilíbrio, resultando em grandes quantidades adsorvidas de ácidos e, conseqüentemente, maiores quantidades de P em solução.

Esta explicação confirma resultado encontrado por Afif et al. (1995). Segundo esses autores, o efeito da matéria orgânica no bloqueio dos sítios de adsorção de P é apenas transitório, devido à rápida mineralização de alguns ácidos orgânicos, liberando os sítios de adsorção. Contudo, experimentos têm mostrado que a adsorção de citrato pelo hidróxido de Fe diminui sua degradação (Boudot, 1992; Jones & Edwards, 1998; Geelhoed et al., 1999; Marschner & Kalbitz, 2003) sendo considerado um dos mais importantes processos de estabilização desses ácidos no solo (Marschner & Kalbitz, 2003). Isso indica que a adsorção dificulta o processo de mineralização desses ácidos e que o efeito no bloqueio dos sítios de adsorção pode ocorrer por um período maior do que aquele predito inicialmente.

Os diferentes sistemas de manejo a que o solo é submetido podem aumentar ou reduzir a adsorção de P, dependendo do grau de transformação e interação dos componentes adicionados pelo manejo e pela matriz do solo. A adoção de sistemas de manejo que propiciem um incremento no teor de matéria orgânica, por exemplo, possivelmente contribui para a redução da adsorção de P, por meio da formação de complexos que bloqueiam os sítios de adsorção de P na superfície dos minerais. O presente trabalho foi conduzido com o objetivo de avaliar o efeito da aplicação de ácidos orgânicos, em diferentes épocas e doses, na disponibilidade de P para as plantas.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os tratamentos foram dispostos em parcelas subdivididas, sendo a parcela principal caracterizada pela época de aplicação dos ácidos orgânicos, enquanto que solo (LVA e LV), tipo de ácido (ácido acético - AA; ácido cítrico - AC; ácidos

húmicos - AH) e doses caracterizaram as sub-parcelas. O experimento foi realizado em delineamento em blocos casualizado, com três repetições.

Utilizaram-se amostras superficiais (0 – 20 cm) de um Latossolo Vermelho textura muito argilosa (LV), coletado na região de Sete Lagoas - MG e um Latossolo Vermelho-Amarelo textura franco-argilo-arenosa (LVA), coletado na região de João Pinheiro - MG (Quadro 1).

As amostras de solo foram colocadas em sacos plásticos para realização da calagem (relação Ca:Mg, 4:1), pelo método Al^{3+} e $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ (Alvarez V. & Ribeiro, 1999), para a cultura do milho. Em seguida, a umidade dos solos foi ajustada para 80% capacidade de campo.

Após 15 dias de incubação, as amostras foram secadas ao ar e passadas por peneira de 2 mm (TFSA) e, posteriormente, acomodadas nos vasos, em casa de vegetação, de acordo com a época de aplicação dos ácidos.

Para atender a variável época de aplicação, os experimentos foram realizados da seguinte maneira: aplicação de ácido orgânico antes (sete dias) da aplicação de fosfato (EPA); aplicação de fosfato e ácido orgânico juntos (EPJ). As soluções de ácidos orgânicos tiveram seu valor de pH ajustados para a faixa de 4,8-5,0, por meio da adição de soluções de KOH e NH_4OH , de modo a ter as doses de K e N referentes à adubação básica (Quadro 2) aplicadas no mesmo momento das soluções dos ácidos orgânicos.

Adicionaram-se às amostras doses de ácidos orgânicos e dose constante de P para cada solo (Quadro 2). Como fonte de P utilizou-se fosfato monobásico de potássio (K_2HPO_4). Todos os ácidos foram reagentes p.a., com exceção dos ácidos húmicos que foram extraídos de um solo orgânico (turfa) pela técnica sugerida pela “International Humic Substances Society”, descrita por Hayes et al. (1989). As doses de ácidos acético e cítrico foram de 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 $mmol\ dm^{-3}$. Para os ácidos húmicos, por serem polímeros de massa molecular indefinida, suas doses foram de 0,0; 0,75; 1,5; 3,0; 6,0 e 12,0 $g\ kg^{-1}$ correspondente à aplicação de 0; 5; 10; 20; 40 e 80 $t\ ha^{-1}$ de composto orgânico, com 400 $g\ kg^{-1}$ de água. Os ácidos húmicos utilizados continham 568,9 $g\ kg^{-1}$ de carbono e 31,2 $g\ kg^{-1}$ de N.

Foram colocadas em cada vaso cinco sementes pré-germinadas de milho, a 2 cm de profundidade, deixando-se três plantas mais uniformes e mais bem distribuídas. A aplicação de micronutrientes foi parcelada em quatro vezes de sete

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

Característica	LV	LVA
Argila (g kg ⁻¹) ^{1/}	730	190
Silte (g kg ⁻¹) ^{1/}	110	70
Areia grossa (g kg ⁻¹) ^{1/}	120	270
Areia fina (g kg ⁻¹) ^{1/}	40	470
C Org. (g kg ⁻¹) ^{2/}	45	12
pH-H ₂ O ^{3/}	5,7	4,8
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	0,0	0,2
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	3,09	0,37
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	0,54	0,09
K ⁺ (mg dm ⁻³) ^{5/}	99	29
P (mg dm ⁻³) ^{5/}	3,1	0,6
P-rem (mg L ⁻¹) ^{6/}	11,0	25,6
CMAP (mg cm ⁻³ P) ^{7/}	1,2	0,7

^{1/} Método da pipeta; ^{2/} Yeomans & Bremner (1988) ^{3/} Relação solo-água 1:2,5; ^{4/} Extrator KCl 1 mol/L; ^{5/} Extrator Mehlich-1; ^{6/} Fósforo remanescente (Alvarez V. et al., 2000); ^{7/} Capacidade máxima de adsorção de P (Olsen & Watanabe, 1957).

Quadro 2 – Doses^{1/} e fontes de macro e micronutrientes aplicados ao solo para o cultivo das plantas de milho

Nutriente - solo	Dose	Fonte
	mg dm ⁻³	
Fósforo – LVA	50	KH ₂ PO ₄
Fósforo - LV	100	KH ₂ PO ₄
Nitrogênio	100	NH ₄ OH
Enxofre	65	ZnSO ₄ .7H ₂ O/ CuSO ₄ .5H ₂ O
Potássio	125	KOH
Boro	0,81	H ₃ BO ₃
Manganês	3,66	MnCl ₂ .4H ₂ O
Zinco	4,00	ZnSO ₄ .7H ₂ O
Cobre	1,33	CuSO ₄ .5H ₂ O
Ferro	1,53	FeCl ₃ .6H ₂ O
Molibdênio	0,15	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O

^{1/} Alvarez V. (1974). As doses de micronutrientes foram parceladas em 4 aplicações para o cultivo.; LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo; LV = Latossolo Vermelho

em sete dias (Quadro 2). Após um período de trinta dias, as plantas foram colhidas (parte aérea e raiz) e acondicionadas em sacos de papel e secas em estufa.

Ao final do experimento foram avaliadas a produção de matéria seca da parte aérea (MSPA) e de raiz (MSR); conteúdo de P na parte aérea (PPA) e raiz (PR).

O P na parte aérea e raiz foi extraído por digestão nitroperclórica e determinado colorimetricamente por meio de reação com ácido ascórbico (Braga & Defelipo, 1974).

Os dados foram submetidos à análise de variância. As épocas de aplicação e os ácidos orgânicos foram avaliados por meio da comparação de médias por contrastes, enquanto os efeitos das doses dos ácidos foram avaliados por regressão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação dos ácidos orgânicos alterou a produção de matéria seca da parte aérea (MSPA) e da raiz (MSR) (Figura 1), bem como o conteúdo de P na parte aérea (PPA) e na raiz (PR) das plantas de milho (Figura 2), para o LVA, como para o LV (Quadro 3). Os resultados demonstraram a importância da incorporação de material orgânico na melhoria da disponibilidade de P nos solos provavelmente por meio da redução da adsorção de P (Sibanda & Young, 1986; Lopez-Hernandes et al., 1986; Andrade et al., 2003) e conseqüente aumento de sua disponibilidade para as plantas.

O efeito dos ácidos orgânicos no processo de bloqueio dos sítios de adsorção pode ocorrer por um período maior de tempo (30 dias), contrapondo-se aos resultados encontrados por Afif et al. (1995) e Borggaard et al. (2004), que sugeriram um efeito transitório para a atuação de ácidos orgânicos (1 a 2 dias) na diminuição da adsorção de P.

Sistemas de manejo que propiciem o acúmulo e manutenção de material orgânico no solo, a exsudação pelas raízes e o metabolismo de microrganismos, como fontes naturais desses ácidos, promovem reposição contínua desses ácidos, mantendo o processo de bloqueio dos sítios de adsorção de maneira mais contínua e, portanto, mais efetiva (Novais & Smyth, 1999).

Pelo contraste C1 ((AA + AC) vs AH) (Quadro 3) que compara os ácidos orgânicos de menor (AA, AC) e de maior (AH) resistência à mineralização (Stevenson, 1986), observou-se que os valores de MSPA, MSR, PPA e PR foram superiores para os ácidos húmicos. A maior resistência a biodegradação dos AH frente aos AA e AC (Stevenson, 1994), deve ter acarretado a maior eficiência dos AH na diminuição da intensidade de adsorção de P ao longo do tempo, acarretando maior disponibilidade de P para as plantas.

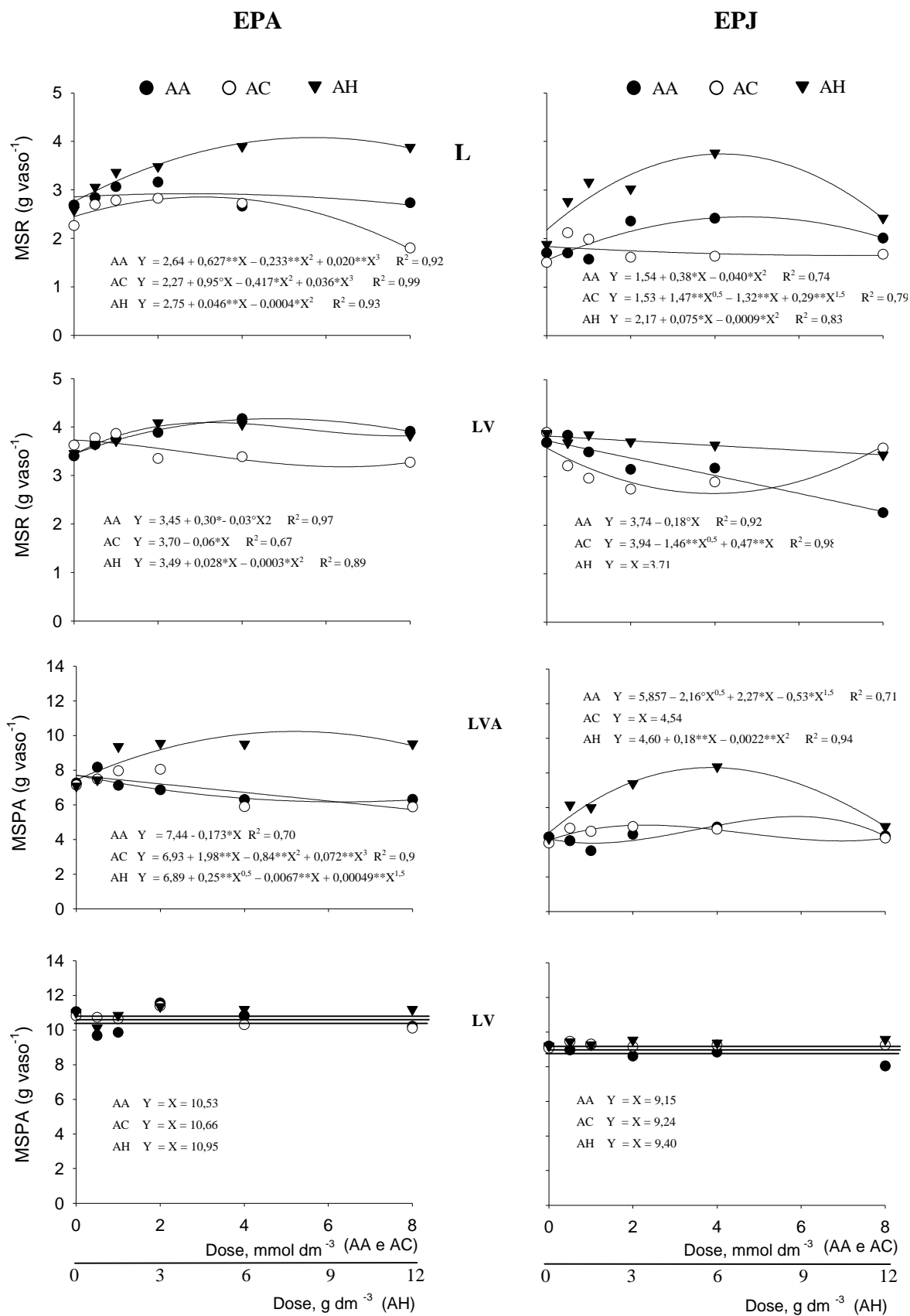


Figura 1 - Matéria seca da parte aérea (MSPA) e raiz (MSR), de plantas de milho, sob diferentes épocas de aplicação (ácidos orgânicos aplicados antes - EPA ou junto o P - EPJ) e doses de ácidos orgânicos (acético - AA, cítrico - AC e húmicos - AH) para os solos LVA e LV

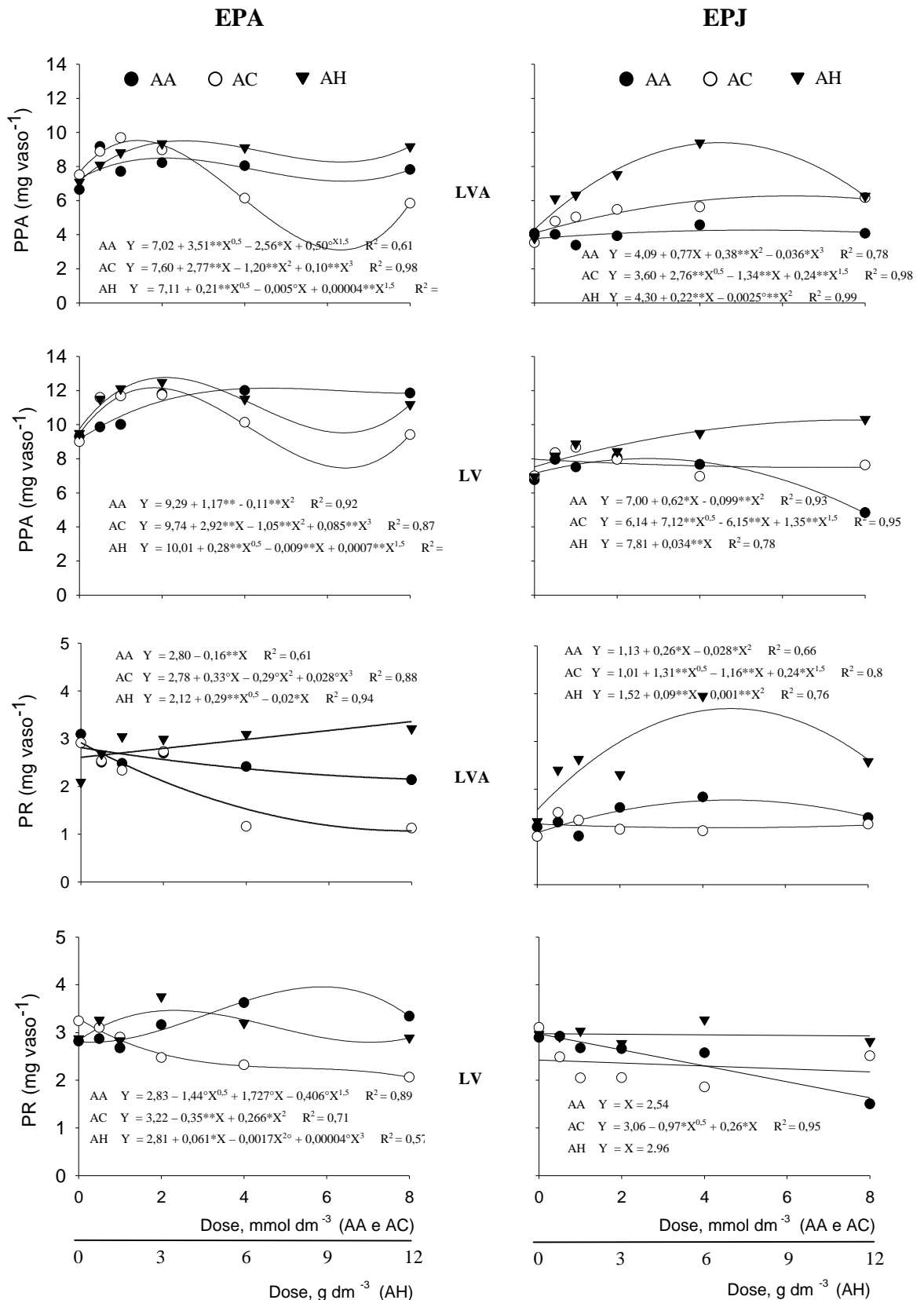


Figura 2 - Conteúdo de P na parte aérea (PPA) e raiz (PR), em plantas de milho sob diferentes épocas de aplicação (ácidos orgânicos aplicados antes - EPA ou junto ao P - EPJ) e doses de ácidos orgânicos (acético - AA, cítrico - AC e húmicos - AH) para os solos LVA e LV

Quadro 3 - Contrastes das médias das doses e das épocas de aplicações de P e ácidos orgânicos, dentro de cada solo (LV e LVA) para a produção de matéria seca da parte aérea (MSPA) e raiz (MSR), do conteúdo de P na parte aérea (PPA) e raiz (PR), em plantas de milho

Variáveis	LVA		LV	
	C1	C2	C1	C2
MSPA	-3,49**	0,17°	-0,72*	0,28*
MSR	-1,76**	-0,36*	-0,59*	-0,15
PPA	-2,74**	0,50*	-1,94**	0,20°
PR	-1,71**	-0,29*	-0,78**	-0,30*

C₁ = (AC+AA) vs AH (++,-); C₂ = AC vs AA (+,-); AA = ácido acético; AC = ácido cítrico; AH = ácidos húmicos; LV = Latossolo Vermelho; LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo.

°, * e ** Significativos a 10, 5 e, 1 % respectivamente, pelo teste F

Andrade et al. (2003), trabalhando com experimento de curta duração (16 h), observaram que o AC promoveu maior incremento de P na solução em relação aos ácidos húmicos, contrapondo-se aos resultados observados. Contudo, o curto período de duração do experimento favoreceu as reações de superfície, minimizando a mineralização. A facilidade de mineralização dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) constitui-se num entrave para estudos de longa duração que relacionam aos seus efeitos no solo, visto que não somente reações de adsorção estariam envolvidas no decréscimo da concentração do ácido orgânico na solução. Nesse sentido, Lündstrom (2000) comenta que, em solos sob condições aeróbias, os AOBPM são mineralizados rapidamente e, após dois dias, apenas traços são detectados na solução do solo. Strom et al. (2002), trabalhando com a taxa de mineralização dos ácidos cítrico e oxálico, observaram que após 72 h a quantidade de CO₂ evoluída representou cerca de 60 e 70% da quantidade dos ácidos aplicada, para as concentrações de 1 e 10 mmol dm⁻³ respectivamente.

Pelo contraste C2 (AC vs AA, Quadro 3), observa-se que o AC promoveu maior incremento na MSPA e PPA em relação ao AA. O maior número de grupamentos COOH e a presença do grupamento OH favorecem sua interação com a fração mineral do solo (Sposito, 1989), podendo formar quelatos com Fe e Al na solução do solo ou bloquear de forma mais estável os sítios de adsorção de P. Tal fato promove maior tempo de atuação do AC no processo de bloqueio dos sítios de adsorção, dificultando o processo de mineralização. Para Earl et al. (1979) o AA

possui efeito desprezível na competição pelos sítios de adsorção e na eficiência de dessorção de P do solo. Jones & Edwards (1998) comentam que a adsorção de ânions orgânicos é um importante mecanismo na redução da mineralização e que este mecanismo depende da composição mineralógica do solo e da taxa de dessorção. Nesse sentido, Geelhoed et al. (1999) observaram que a adsorção de citrato em hidróxidos de ferro diminui fortemente sua mineralização.

O incremento de MSR ocasionada pelo AA frente ao AC (C2, Quadro 3) pôr conseguinte, pode estar relacionado à desestabilização do plasma argiloso (Shanmuganathan & Oades, 1983; Tombácz et al., 2004) ocasionada pelo ácido cítrico, conforme verificado por Andrade et al. (2003b). A adsorção acarreta bloqueio das cargas positivas do sistema, gerando cargas negativas, dando origem à argila dispersa que pode impedir o desenvolvimento radicular da planta. Além de bloquear cargas positivas, os ácidos orgânicos podem gerar cargas negativas em razão da presença de grupos funcionais, fortalecendo o efeito dispersivo no solo (Durgin & Chaney, 1984). Foi observado adensamento do solo nas unidades experimentais, para a maior dose do AC.

Dessa forma, ficou evidente a seguinte ordem de eficiência dos ácidos orgânicos sobre o aumento da disponibilidade de P para as plantas de milho, para os dois solos: AH > AC > AA.

O efeito de épocas de aplicação dos ácidos orgânicos em relação ao P foi analisado por meio de comparação de médias por contraste (C3 = EPA vs EPJ) (Quadro 4). A aplicação dos ácidos orgânicos antes da aplicação de P (EPA), quando comparada à sua aplicação conjunta (EPJ), acarretou maior produção de MSPA e MSR, assim como maior conteúdo de P, tanto na parte aérea (PPA) quanto na raiz (PR).

O bloqueio prévio dos sítios de adsorção de P pelos ácidos orgânicos (EPA) foi à maneira mais eficiente de reduzir a adsorção de P, e aumentar sua disponibilidade para as plantas nestes solos.

Este resultado corrobora o fato da adsorção dos ácidos orgânicos dificultar sua mineralização. Quando se adiciona o ácido orgânico antes da aplicação de P (EPA) este é previamente adsorvido, o que dificulta sua mineralização, mesmo tendo maior tempo de contato com o solo (sete dias) em relação à aplicação conjunta (EPJ). Na EPJ ocorre competição entre P e ácidos orgânicos pelos sítios de adsorção, aumentando a quantidade de ácidos orgânicos na solução, tornando fácil sua

Quadro 4 - Contraste das médias das doses de ácidos orgânicos, das épocas de aplicação de P e ácidos orgânicos, dentro de cada solo (LV e LVA) para a produção de matéria seca da parte aérea (MSPA) e raiz (MSR), do conteúdo de P na parte aérea (PPA) e raiz (PR), em plantas de milho

Tratamento	MSPA	MSR	PPA	PR
	----- C3 -----			
AA d\ LVA	2,74**	0,90**	3,93**	1,15**
AC d\ LVA	2,52**	0,60**	2,73**	0,89**
AH d\ LVA	2,58**	0,54*	2,04**	0,32*
AA d\ LV	1,72**	0,52*	3,67**	0,54*
AC d\ LV	1,42**	0,32°	2,83**	0,34°
AH d\ LV	1,25**	0,09	2,67**	0,18

C₃ = EPA vs EPJ (+, -); EPJ = aplicação de P e ácido orgânico juntos; EPA = aplicação de ácido orgânico antes da aplicação de P; AA = ácido acético; AC = ácido cítrico; AH = ácidos húmicos; LV = Latossolo Vermelho; LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo.

°, * e ** Significativos a 10, 5 e, 1 % respectivamente, pelo teste F

mineralização (Jones & Edwards, 1998; Strom et al., 2002). A menor eficiência do tratamento EPJ levou ao aparecimento de sintomas de deficiência nutricional de P nas plantas de milho, para os solos tratados com AA.

Os resultados de produção de matéria seca da parte aérea (MSPA) e raiz (MSR) (Figura 1), indicaram de maneira geral, para o LVA, maior crescimento das plantas submetidas às maiores doses dos AH. De modo geral quando se aumenta a dose do ácido orgânico, aumenta-se a competição pelos sítios de adsorção de P e, ou, a formação de complexos com fosfato, via ponte metálica (Stevenson, 1994), o que reduz a adsorção de P, e promove maior concentração de fosfato na solução, aumentando sua disponibilidade para as plantas.

No LV, de maneira geral, sugere-se que os processos de mineralização tenham afetado o efeito das doses dos ácidos (Figuras 1 e 2), principalmente para o AC e AA, conforme observado no Capítulo 1.

6. CONCLUSÕES

Os ácidos orgânicos influenciaram a disponibilidade de P para as plantas de milho. O efeito desses ácidos no aumento da disponibilidade de P para as plantas, para os dois solos, segue a ordem: AH > AC > AA;

A aplicação dos ácidos orgânicos antes da aplicação de fosfato ocasionou maior aumento da produção de matéria seca da parte aérea e raiz, e acúmulo de P, tanto na parte aérea e na raiz das plantas de milho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- Andrade, F.V.; Mendonça, E.S.; Alvarez V., V.H. & Novais, R.F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:1003-1011, 2003.
- Andrade, F.V.; Mendonça, E.S.; Correa, M.M. & Schaefer, C.E.R.G. Efeito dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular na desestabilização estrutural e formação de camadas coesas. In. V Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, Curitiba, PR, 2003. Resumos expandidos...Curitiba, PR: UFPR, p. 66-69, 2003b.
- Alvarez V., V.H. Equilíbrio de formas disponíveis de fósforo e enxofre em dois Latossolos de Minas Gerais. Viçosa: UFV, 1974. 125p. Tese (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1974.
- Alvarez V, V.H. & Ribeiro, A.C. Calagem. In: Ribeiro, A.C.; Guimarães, P.T.G. & Alvarez V, V.H. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais – 5ª aproximação. Viçosa, MG. 1999. p. 43-60.
- Alvarez V, V.H.; Novais, R.F.; Dias, L.E. & Oliveira, J.A. Determinação e uso de fósforo remanescente. *Boletim informativo SBCS*, 52:27-32, 2000.
- 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.
- Borggaard, O.K.; Raben-Lange, B.; Gimsing, A.L. & Strobel, B.W. Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides. *Geoderma*, 2004, (in press).
- Boudot, J.P. Relative efficiency of complexed aluminium, noncrystalline Al hydroxide, allophane and imogolite in retarding the biodegradation of citric acid. *Geoderma* 52:29-39, 1992.

- Braga, J.M. & Defelipo, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *R. Ceres*, 21:73-85, 1974.
- Durgin, P.B. & Chaney, J.G. Dispersion of kaolinite by dissolved organic matter from douglas-fir roots. *Can. J. Soil Sci.*, 64:445-455, 1984.
- 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, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212p.
- 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. *Eur. J. Soil Sci.*, 50:379-390, 1999.
- Gahoonia, T.S.; Asmar, F.; Giese, H.; Gissel-Nielsen, G. & Nielsen, N.E. Root-released organic acids and phosphorus uptake of two barley cultivars in laboratory and field experiments. *Eur. J. Agr.*, 12:281-289, 2000.
- Hayes, M.H.B.; Maccarty, P.; Malcolm, R.L. & Swift, R.S. The search for the structure: setting the scene. In: Hayes, M.H.B.; MacCarthy, P.; Malcolm, 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.
- Iyamuremye, F. & Dick, R.P. Organic amendments and phosphorus sorption by soils. *Adv. Agron. J.*, 75:457-461, 1996.
- Jones, D.L. & Edwards, A.C. Influence of sorption on the biological utilization of two simple carbon substrates. *Soil Biol. Biochem.*, 30:1895-1902, 1998.
- Kirk, G.J.D. A model of phosphate solubilization by organic anion excretion from plant roots. *Eur. J. Soil Sci.*, 50:369-378, 1999.

- Lopez-Hernandes, 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.
- Lundström, U.S.; Van Breemen, N. & Bain, D. The podzolization process. A review. *Geoderma*, 94:91-107, 2000.
- Marschner, B. & Kalbitz, K. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. *Geoderma*, 113:211-235, 2003
- Novais, R.F. & Smyth, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- Shanmuganathan, R.T. & Oades, J.M. Influence of anions on dispersion and physical properties of the A horizon of a Red-Brown Earth. *Geoderma*, 29:257-277, 1983.
- Schwertman, U.; Kodama, H. & Fisher, W.R. Mutual interactions between organics and iron oxides. In: Huang, P.M. & Schnitzer, M. (eds.) *Interaction of soil minerals with natural organics and microbes*. Madison: Soil Science Society of America, Spec. Publ. no 17, WI. 1986. p.223-247.
- 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.
- Sposito, G. *The chemistry of soil*. 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. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. New York. John Wiley & Sons, 1994. 486p.
- Strom, L.; Owen, A.G.; Godbold, D.L. & Jones, D.L. Organic acid mediated P mobilization in the rhizosphere and uptake by maize roots. *Soil Biol. Biochem.*, 34:703-710, 2002.

- Tombácz, E.; Libor, Z.; Illés, E.; Majzik, A. & Klumpp, E. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Org. Geo.*, 35:257-267, 2004.
- Van Hees, P.A.W.; Ludstrom, U.S. & Giesler, R. Low molecular weight organic acids and their Al-complex in soil solution – composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils. *Geoderma*, 94:173-200, 2000.
- 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.

APÉNDICE

Quadro 1A - Análise de variância dos resultados da produção de matéria seca da parte aérea (MSPA) e raiz (MSR), do conteúdo de P na parte aérea (PPA) e raiz (PR), de plantas de milho cultivadas no LVA com doses crescentes de ácidos orgânicos em diferentes épocas de aplicação

FV	GL	Quadrado Médio			
		MSPA	MSR	PPA	PR
Bloco	2	0,260***	1,221*	1,283°	0,245***
Época	1	186,35***	12,394***	216,751**	20,107***
Resíduo (a)	2	0,622	0,430	0,0955	0,222
Ácido	2	36,220**	10,346**	22,796***	8,90***
Dose	5	4,046***	0,100*	7,526***	0,533°
Ácido x Época	2	0,075***	0,336***	8,708***	1,597**
Dose x Ácido	10	3,652**	0,772*	3,759***	1,666***
Dose x Época	5	2,437**	0,309***	4,565***	1,082**
Dose x Ácido x Época	10	1,571*	0,299***	2,364***	0,190***
Resíduo (b)	68	0,616	0,374	0,447	0,252
Resíduo (a/b)		0,616	0,377	0,428	0,250
CV (%)		12,45	24,24	9,99	23,78

°, *, ** e *** Significativos a 10, 5, 1 e 0,1%, respectivamente, pelo teste F.

Quadro 2A - Análise de variância dos resultados da produção de matéria seca da parte aérea (MSPA) e raiz (MSR), do conteúdo de P na parte aérea (PPA) e raiz (PR), de plantas de milho cultivadas no LV com doses crescentes de ácidos orgânicos em diferentes épocas de aplicação

FV	GL	Quadrado Médio			
		MSPA	MSR	PPA	PR
Bloco	2	0,617	0,96°	2,849	0,885°
Época	1	65,803***	2,621*	267,453***	1,463*
Resíduo (a)	2	0,222	0,079	2,401	0,633
Ácido	2	2,283*	1,268*	12,496**	2,170*
Dose	5	0,766	0,204***	9,073***	0,512
Ácido x Época	2	0,188***	0,429	1,765	0,141***
Dose x Ácido	10	0,425***	0,305***	2,50°	0,438
Dose x Época	5	1,13°	0,638	0,826***	0,181***
Dose x Ácido x Época	10	0,375***	0,390***	2,745°	0,586*
Resíduo (b)	68	0,513	0,401	1,343	0,290
Resíduo (a/b)		0,497	0,383	1,402	0,309
CV (%)		7,21	17,80	12,35	12,09

°, *, ** e *** Significativos a 10, 5, 1 e 0,1%, respectivamente, pelo teste F.

Quadro 3A - Produção de matéria seca da parte aérea (MSPA), da raiz (MSR), do conteúdo de P na parte aérea (PPA) e raiz (PR), de plantas de milho cultivadas no LVA, que receberam doses de ácidos orgânicos em diferentes épocas de aplicação

Variável	Dose (AA e AC) mmol dm ⁻³	AA		AC		AH		Dose AH g dm ⁻³
		EPA	EPJ	EPA	EPJ	EPA	EPJ	
		----- g vaso ⁻¹ -----						
MSPA	0,0	7,250	4,301	7,137	3,949	7,090	4,223	0,00
	0,5	8,164	4,080	7,480	4,803	7,439	6,149	0,75
	1,0	7,120	3,502	7,952	4,621	9,364	5,997	1,50
	2,0	6,857	4,449	8,041	4,902	9,550	7,386	3,00
	4,0	6,299	4,877	5,894	4,743	9,510	8,351	6,00
	8,0	6,306	4,358	5,873	4,228	9,520	4,907	12,0
	Média época		7,00	4,26	7,06	4,54	8,75	6,17
Média ac. org.			5,63		5,80		7,46	
MSR	0,0	2,686	1,704	2,264	1,506	2,581	1,879	0,00
	0,5	2,839	1,698	2,698	2,118	3,058	2,763	0,75
	1,0	3,066	1,573	2,783	1,983	3,362	3,164	1,50
	2,0	3,157	2,356	2,822	1,612	3,481	3,022	3,00
	4,0	2,664	2,416	1,722	1,633	3,893	3,764	6,00
	8,0	2,733	2,008	1,801	1,673	3,879	2,420	12,0
	Média época		2,86	1,96	2,35	1,75	3,38	2,84
Média ac. org.			2,41		2,05		3,11	
		----- mg vaso ⁻¹ -----						
PPA	0,0	6,640	4,070	7,513	3,526	7,099	3,797	0,00
	0,5	9,163	4,009	8,872	4,778	8,099	6,127	0,75
	1,0	7,709	3,385	9,678	5,039	8,823	6,326	1,50
	2,0	8,212	3,918	8,973	5,476	9,346	7,537	3,00
	4,0	8,047	4,566	6,129	5,627	9,113	9,385	6,00
	8,0	7,810	4,076	5,844	6,173	9,177	6,265	12,0
	Média		7,93	4,00	7,83	5,10	8,61	6,57
Média ac. org.			5,97		6,47		7,59	
PR	0,0	3,093	1,204	2,912	1,009	2,088	1,321	0,00
	0,5	2,504	1,310	2,531	1,509	2,680	2,402	0,75
	1,0	2,480	1,016	2,336	1,347	3,043	2,631	1,50
	2,0	2,694	1,612	2,729	1,157	2,988	2,308	3,00
	4,0	2,416	1,832	1,161	1,126	3,093	3,948	6,00
	8,0	2,138	1,403	1,124	1,265	3,210	2,580	12,0
	Média época		2,55	1,40	2,13	1,24	2,85	2,53
Média ac. org.			1,98		1,69		2,69	

AA = ácido acético; AC = ácido cítrico; AH = ácidos húmicos; aplicação de ácido orgânico antes da aplicação de fosfato (EPA); aplicação de fosfato e ácido orgânico juntos (EPJ); LV = Latossolo Vermelho; LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo.

Quadro 4A - Produção de matéria seca da parte aérea (MSPA), da raiz (MSR), do conteúdo de P na parte aérea (PPA) e raiz (PR), de plantas de milho cultivadas no LV, que receberam doses de ácidos orgânicos em diferentes épocas de aplicação

Variável	Dose (AA e AC) mmol dm ⁻³	AA		AC		AH		Dose AH g dm ⁻³
		EPA	EPJ	EPA	EPJ	EPA	EPJ	
----- g vaso ⁻¹ -----								
MSPA	0,0	11,055	9,180	10,811	9,054	11,016	9,197	0,00
	0,5	9,678	8,957	10,719	9,445	10,119	9,440	0,75
	1,0	9,853	9,270	10,639	9,291	10,848	9,257	1,50
	2,0	11,549	8,609	11,381	9,148	11,349	9,533	3,00
	4,0	10,815	8,826	10,295	9,241	11,194	9,371	6,00
	8,0	10,205	8,033	10,096	9,241	11,185	9,585	12,0
	Média época	10,53	8,81	10,66	9,24	10,95	9,40	
	Média ac. org.		9,67		9,95		10,17	
----- mg vaso ⁻¹ -----								
MSR	0,0	3,403	3,699	3,626	3,907	3,454	3,891	0,00
	0,5	3,639	3,852	3,773	3,223	3,645	3,698	0,75
	1,0	3,760	3,507	3,863	2,964	3,718	3,863	1,50
	2,0	3,886	3,149	3,348	2,738	4,088	3,717	3,00
	4,0	4,170	3,175	3,385	2,888	4,054	3,649	6,00
	8,0	3,909	2,255	3,269	3,585	3,823	3,448	12,0
	Média época	3,79	3,27	3,54	3,22	3,80	3,71	
	Média ac. org.		3,53		3,38		3,75	
----- mg vaso ⁻¹ -----								
PPA	0,0	9,298	6,764	9,002	6,992	9,492	6,951	0,00
	0,5	9,857	7,942	11,579	8,347	11,498	8,163	0,75
	1,0	10,007	7,507	11,679	8,664	12,120	8,887	1,50
	2,0	11,808	8,085	11,734	7,944	12,488	8,433	3,00
	4,0	12,002	7,665	10,128	6,963	11,500	9,497	6,00
	8,0	11,847	4,834	9,412	7,629	11,185	10,315	12,0
	Média	10,80	7,13	10,59	7,76	11,38	8,71	
	Média ac. org.		8,97		9,17		10,04	
PR	0,0	2,820	2,895	3,241	3,102	2,876	2,961	0,00
	0,5	2,870	2,919	3,101	2,488	3,265	2,917	0,75
	1,0	2,676	2,673	2,902	2,049	2,833	3,035	1,50
	2,0	3,163	2,661	2,474	2,052	3,755	2,776	3,00
	4,0	3,623	2,574	2,322	1,859	3,201	3,271	6,00
	8,0	3,341	1,503	2,060	2,513	2,891	2,816	12,0
	Média época	3,08	2,54	2,68	2,34	3,14	2,96	
	Média ac. org.		2,81		2,51		3,05	

AA = ácido acético; AC = ácido cítrico; AH = ácidos húmicos; aplicação de ácido orgânico antes da aplicação de fosfato (EPA); aplicação de fosfato e ácido orgânico juntos (EPJ); LV = Latossolo Vermelho; LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo.

CAPÍTULO 3

ÁCIDOS ORGÂNICOS E FLUXO DIFUSIVO DE FÓSFORO EM AMOSTRAS DE LATOSSOLOS

1. RESUMO

Ácidos orgânicos podem exercer importante papel na disponibilidade de P nos solos. Esses ácidos atuam reduzindo a adsorção de P, aumentando sua concentração em solução, favorecendo o fluxo difusivo e tornando-o mais disponível para as plantas. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição dos ácidos cítrico (AC) e húmicos (AH) no fluxo difusivo de P (FDP). Os tratamentos seguiram esquema fatorial 2x2x2x5, em que os fatores em estudos foram: dois solos (LVA e LV) x dois ácidos (ácido cítrico - AC e húmicos - AH) x duas épocas de aplicação (ácidos orgânicos aplicados antes de P - EPA e junto ao P - EPJ) x cinco doses. Foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho textura muito argilosa (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo textura franco-argilo-arenoso (LVA). Utilizaram-se como câmara de difusão anéis de PVC com 100 mm de diâmetro e 25 mm de altura, onde foram acondicionadas resinas de troca aniônica (RTA). O experimento foi conduzido em condições de laboratório, com temperatura controlada a 25 ± 2 °C, por 15 dias. Após esse período, as câmaras foram desmontadas, retirando-se as RTA, que foram lavadas com jatos de água destilada e, posteriormente, o P foi dessorvido com solução de HCl 0,5 mol L⁻¹. A aplicação de ácidos orgânicos acarretou aumento no FD de fósforo total (Pt), fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po), sendo que, de modo geral, os incrementos foram superiores no tratamento com AC quando comparados aquele com AH. O maior FDP ocorreu quando a aplicação de ácidos orgânicos foi realizada antes da aplicação de P. O aumento das doses dos ácidos orgânicos acarretou aumento no FDP.

Termos de indexação: ácido cítrico, ácidos húmicos, difusão, fosfato

CHAPTER 3

ORGANIC ACIDS AND DIFFUSIVE FLUX OF PHOSPHORUS IN OXISOLS

2. ABSTRACT

Organic acids (OA) play an important role on phosphorus (P) availability in soils. They can be adsorbed with great energy by soil components, reducing P adsorption, thus increasing short-range P mobility in the soil. The aim of this study was to evaluate the effect of citric acid (CA) and humic acids (HA) on the diffusive flux of P in two contrasting Oxisols. The experiment was in a complete randomized block design with treatments arranged in 2x2x2x5 factorial, in which the factors and their levels were: two Oxisols (a clayey Red Latosol - LV and a sandy-loam Red-Yellow Latosol - LVA); two organic acids (CA and HA); two timings of application (organic acid added before - EPB or at same time - EPJ of P application) and five doses of organic acids. After the establishment of treatments, samples of the soils were placed in diffusion chambers (5 cm high and 10 cm OD PVC rings), where an anion exchange resin that acted as a plant root sink was installed. The experiment was carried out under laboratory conditions, with controlled temperature (25 ± 2 °C), for 15 days. At the end of the experiment, the resins were removed and washed with distilled water, placed in P desorption solution ($\text{HCl } 0.5 \text{ mol L}^{-1}$) and shaken by 1.5 hours to 150 rpm. Total (Pt) and inorganic (Pi) P were determined by colorimetry and the organic P fraction (Po) was obtained by the difference between Pt and Pi. The application of citric and humic acids increased the diffusive flux of Pt, Pi and Po. It was observed that, in general, the diffusive flux of P was superior in the soil treated with CA in comparison to the one that received HA. The timing of organic acids application to the soils also influenced the diffusive flux of P; the application of organic acids before P application resulted in larger diffusive flux of P.

Index terms: citric acid, humic acids, diffusion, organic phosphorus

1. INTRODUÇÃO

Em solos tropicais, nos Latossolos em particular, o P é considerado um dos nutrientes mais limitantes para a produção agrícola. Esses solos são caracterizados pelo acentuado grau de intemperismo, de natureza predominantemente oxídica, o que lhes confere grande capacidade de adsorção aniônica, principalmente para íons fosfato (Parfitt, 1978; Violante & Gianfreda, 1993; Afif et al., 1995; Novais & Smyth, 1999), promovendo baixa concentração desse nutriente na solução do solo. Nessa situação, o principal mecanismo de transporte de P no solo é a difusão.

A adsorção, portanto, reduz de maneira acentuada a disponibilidade de P aplicado via fertilizantes. Nesse sentido, ácidos orgânicos podem exercer importante papel na disponibilidade de P nos solos. Esses ácidos atuam sobre o fenômeno de adsorção, diminuindo-a (Sibanda & Young, 1986; Lopez Hernandez et al., 1986; Violante & Gianfreda, 1993; Andrade et al., 2003a), tornando este elemento mais disponível para as plantas (Haynes, 1984).

A atuação dos ácidos orgânicos na redução da adsorção de P tem sido muito estudada (Earl et al., 1979; Traina et al., 1986; Sibanda & Young, 1986; Lopez Hernandez et al., 1986; Mora et al., 1992; Violante & Gianfreda, 1993; Silva, 1997; Geelhoed et al., 1999; Kirk, 1999; Andrade et al., 2003a). Ácidos orgânicos e P competem pelos mesmos sítios de adsorção no solo, tendo como conseqüências a possibilidade de aumento na biodisponibilidade e mobilidade de P no solo. Os mecanismos de redução no fenômeno de adsorção de P pelos ácidos orgânicos são complexos, sendo o monitoramento da concentração de P e, ou, dos ácidos orgânicos após período de equilíbrio, a técnica mais amplamente utilizada (Earl et al., 1979; Traina et al., 1986; Sibanda & Young, 1986; Lopez Hernandez et al., 1986; Violante & Gianfreda, 1993; Silva et al., 1997; Andrade et al., 2003a).

Nesse sentido, faz-se necessária a utilização de técnicas que relacionem a atuação dos ácidos orgânicos no aumento da concentração de P na solução do solo e, por conseguinte, sua disponibilidade de P para as plantas. Resinas de troca aniônica, com capacidade de adsorver o P, simulando sua absorção pelo sistema radicular, parece ser uma alternativa para se estudar o efeito dos ácidos orgânicos no aumento da disponibilidade de P para as plantas.

A eficiência desses ácidos, nesse sentido, depende do pH do solo, das quantidades de ânions orgânicos e da persistência destes no solo (Kirk, 1999).

Moléculas com maior número de grupos funcionais são mais efetivas na competição pelos sítios de adsorção (Schwertmann et al., 1986; Novais & Smyth, 1999) e compostos orgânicos de cadeia mais simples são, normalmente, mineralizados mais rapidamente (Iyamuremye & Dick, 1996; Geelhoed et al., 1999). A aplicação de esterco de curral, a incorporação de restos culturais no solo, sistemas de manejo como o plantio direto, a exsudação de raízes e o metabolismo de microrganismos como fontes naturais desses ácidos promovem reposição contínua desses ácidos, mantendo o processo de bloqueio dos sítios de adsorção de maneira mais contínua e, portanto, mais efetiva (Novais & Smyth, 1999). Este trabalho teve o objetivo de avaliar o efeito da aplicação dos ácidos cítrico e húmicos no fluxo difusivo de P no solo, em amostras de Latossolos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os tratamentos seguiram esquema fatorial 2x2x2x5 em que os fatores em estudo foram: dois solos (Latosolo Vermelho-Amarelo - LVA e Latossolo Vermelho - LV) x dois ácidos orgânicos (ácido cítrico - AC e húmicos - AH) x duas épocas de aplicação (ácidos orgânicos aplicados antes de P - EPA e junto ao P - EPJ) x cinco doses de ácidos orgânicos. O experimento foi disposto em delineamento em blocos casualizado, com quatro repetições.

Utilizaram-se amostras superficiais (0 - 20 cm) de um Latossolo Vermelho textura muito argilosa (LV), coletado na região de Sete Lagoas - MG e de um Latossolo Vermelho-Amarelo textura franco-argilo-arenosa (LVA), coletado na região de João Pinheiro - MG (Quadro 1).

As amostras dos solos foram colocadas em sacos plásticos para realização da calagem, pelo método Al^{3+} e $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ (Alvarez V. & Ribeiro, 1999), com calcário calcítico comercial, acrescido de $MgCO_3$ (relação Ca:Mg, 4:1). Em seguida, a umidade dos solos foi ajustada para 80% capacidade de campo, determinada com base no equivalente de umidade (Ruiz et al., 2003). Após 15 dias de incubação, os solos foram secos ao ar e passados em peneira de 1 mm.

Adicionaram-se às amostras de solos diferentes doses de ácido cítrico (AC) e ácidos húmicos (AH) e dose constante de P (350 mg dm^{-3}). Como fonte de P, utilizou-se KH_2PO_4 . Os ácidos húmicos foram extraídos de um solo orgânico (turfa) pela técnica sugerida pela “International Humic Substances Society”, descrita por Hayes et al. (1989).

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

Característica	LV	LVA
Argila (g kg ⁻¹) ^{1/}	730	190
Silte (g kg ⁻¹) ^{1/}	110	70
Areia grossa (g kg ⁻¹) ^{1/}	120	270
Areia fina (g kg ⁻¹) ^{1/}	40	470
C.Org. (g kg ⁻¹) ^{2/}	45	12
pH-H ₂ O ^{3/}	5,7	4,8
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	0,0	0,2
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	3,09	0,37
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	0,54	0,09
K ⁺ (mg dm ⁻³) ^{5/}	99	29
P (mg dm ⁻³) ^{5/}	3,1	0,6
P-rem (mg L ⁻¹) ^{6/}	11,0	25,6
CMAP (mg cm ⁻³) ^{7/}	1,2	0,7

^{1/} Método da pipeta; ^{2/} Yeomans & Bremner (1988) ^{3/} Relação solo-água 1:2,5; ^{4/} Extrator KCl 1 mol/L; ^{5/} Extrator Mehlich-1; ^{6/} Fósforo remanescente (Alvarez V. et al., 2000); ^{7/} Capacidade máxima de adsorção de P (Olsen & Watanabe, 1957).

As doses utilizadas para o AC foram de 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; e 8,0 mmol dm⁻³. Para os ácidos húmicos, por serem polímeros de massa molecular indefinida, as doses foram de 0,0; 1,5; 3,0; 6,0 e 12 g dm⁻³, correspondente à aplicação de 0; 10; 20; 40 e 80 t ha⁻¹ de composto orgânico, com 400 g kg⁻¹ de água. Os ácidos húmicos utilizados continham 568,9 g kg⁻¹ de carbono e 31,2 g kg⁻¹ de N.

Os ácidos orgânicos foram aplicados sete dias antes da aplicação de P (EPA) - ou aplicados junto com o P (EPJ). O teor de água no solo foi elevado a 80% da capacidade de campo mediante a aplicação das soluções de macro e micronutrientes (Quadro 2) (Novais et al., 1991), juntamente com a aplicação dos ácidos orgânicos (AC e AH).

Utilizou-se como câmara de difusão anéis de PVC com 100 mm de diâmetro e 25 mm de altura, com volume útil de 0,174 dm⁻³ de solo. Cada câmara recebeu metade do volume de solo e, em seguida, foi acomodada uma lâmina de resina de troca aniônica (RTA), tipo base forte 204U2ARA (Ionics Inc., EUA), de tamanho 25 x 40 mm, completando-se, em seguida, o volume da câmara com o solo. Em seguida cada câmara de difusão foi colocada em saco plástico que foi fechado para evitar perdas de umidade durante a fase experimental.

Quadro 2 - Doses e fontes de macro e micronutrientes aplicados aos solos^{1/}

Nutriente	Dose mg dm ⁻³	Fonte
Fósforo	350	KH ₂ PO ₄
Nitrogênio	100	(NH ₄) ₂ NO ₃
Enxofre	65	ZnSO ₄ .7H ₂ O/ CuSO ₄ .5H ₂ O
Potássio	125	KCl
Boro	0,81	H ₃ BO ₃
Manganês	3,66	MnCl ₂ .4H ₂ O
Zinco	4,00	ZnSO ₄ .7H ₂ O
Cobre	1,33	CuSO ₄ .5H ₂ O
Ferro	1,53	FeCl ₃ .6H ₂ O
Molibdênio	0,15	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O

^{1/} Novais et al., 1991.

Após período de 15 dias, as câmaras foram desmontadas, retirando-se as RTA, que foram lavadas com jatos de água destilada e posteriormente o P foi desorvido com solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ agitadas por 1,5 h (Raij & Quaggio, 1983) a 150 rpm. O experimento foi conduzido em condições de laboratório, com temperatura controlada a 25 ± 2° C.

Na solução de dessorção determinaram-se P total (Pt), após digestão nítrico-perclórica e determinação por colorimetria do complexo fosfo-molíbico (Braga & Defelipo, 1974); P inorgânico (Pi), determinado em outra alíquota da solução, sem a digestão; o P orgânico (Po) foi obtido por diferença entre Pt e Pi.

Os dados foram submetidos à análise de variância, sendo os efeitos dentro dos fatores qualitativos desdobrados em contrastes e, para o fator quantitativo, ajustados modelos de regressão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização da resina de troca aniônica (RTA) se mostrou como uma importante ferramenta para estudos que relacionam o efeito da adição de material orgânico na diminuição da adsorção de P, e conseqüente aumento de seu fluxo difusivo (FD) no solo. A resina funciona como um dreno para P, extraindo parte da fração lábil, com a vantagem de não apresentar características químicas que possam interferir sobre as formas de P no solo.

A aplicação de AC e AH acarretou, de maneira geral, aumento no fluxo difusivo (FD) de Pt, Pi e Po (Figura 1 a 3). Os ácidos orgânicos adicionados atuam sobre a adsorção de P, diminuindo-a (Sibanda & Young, 1986; Lopez Hernandez et

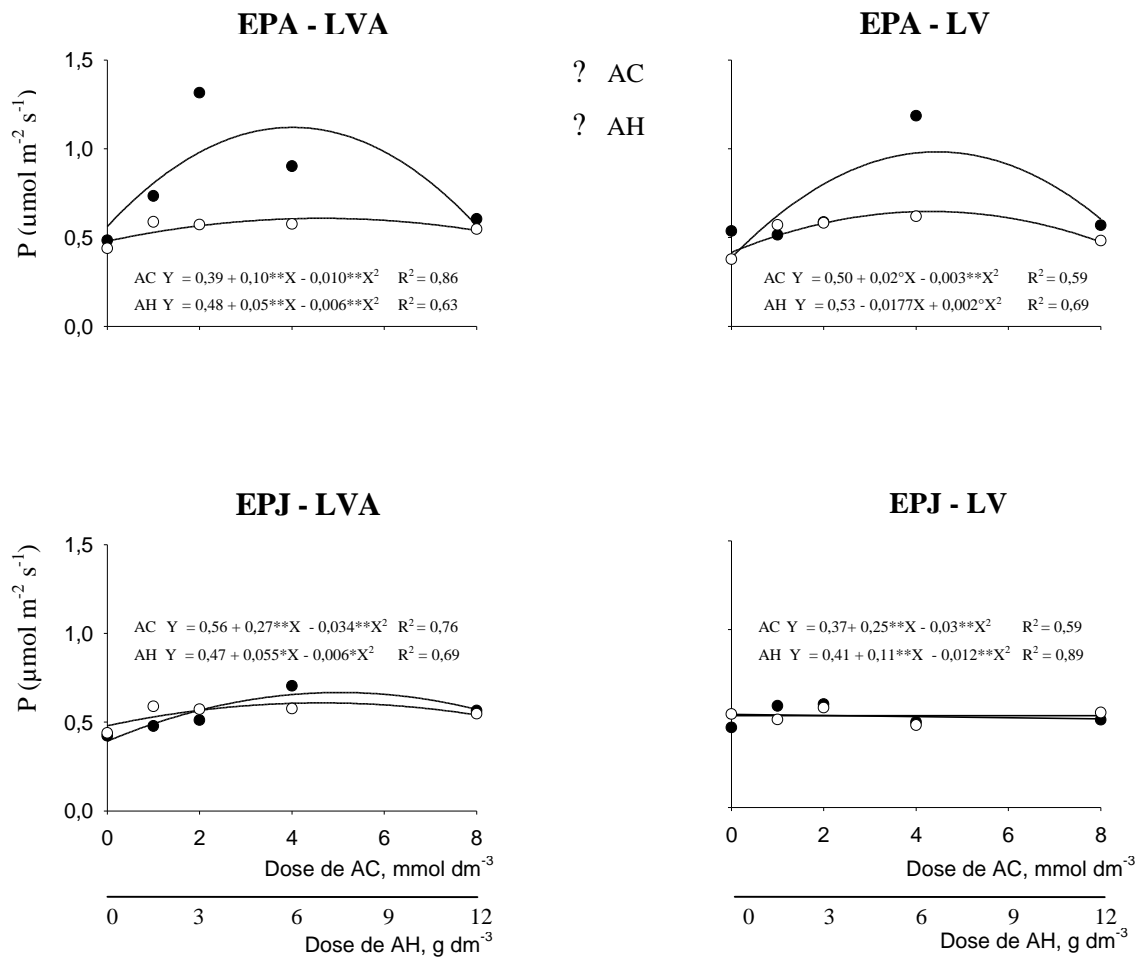


Figura 1 - Fluxo difusivo, durante 15 dias, de fósforo total para diferentes doses de ácidos cítrico (AC) e húmicos (AH), em diferentes épocas de aplicação (aplicação de ácidos orgânicos antes do P - EPA; aplicação de ácidos orgânicos junto ao P - EPJ) para o Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e o Latossolo Vermelho (LV)

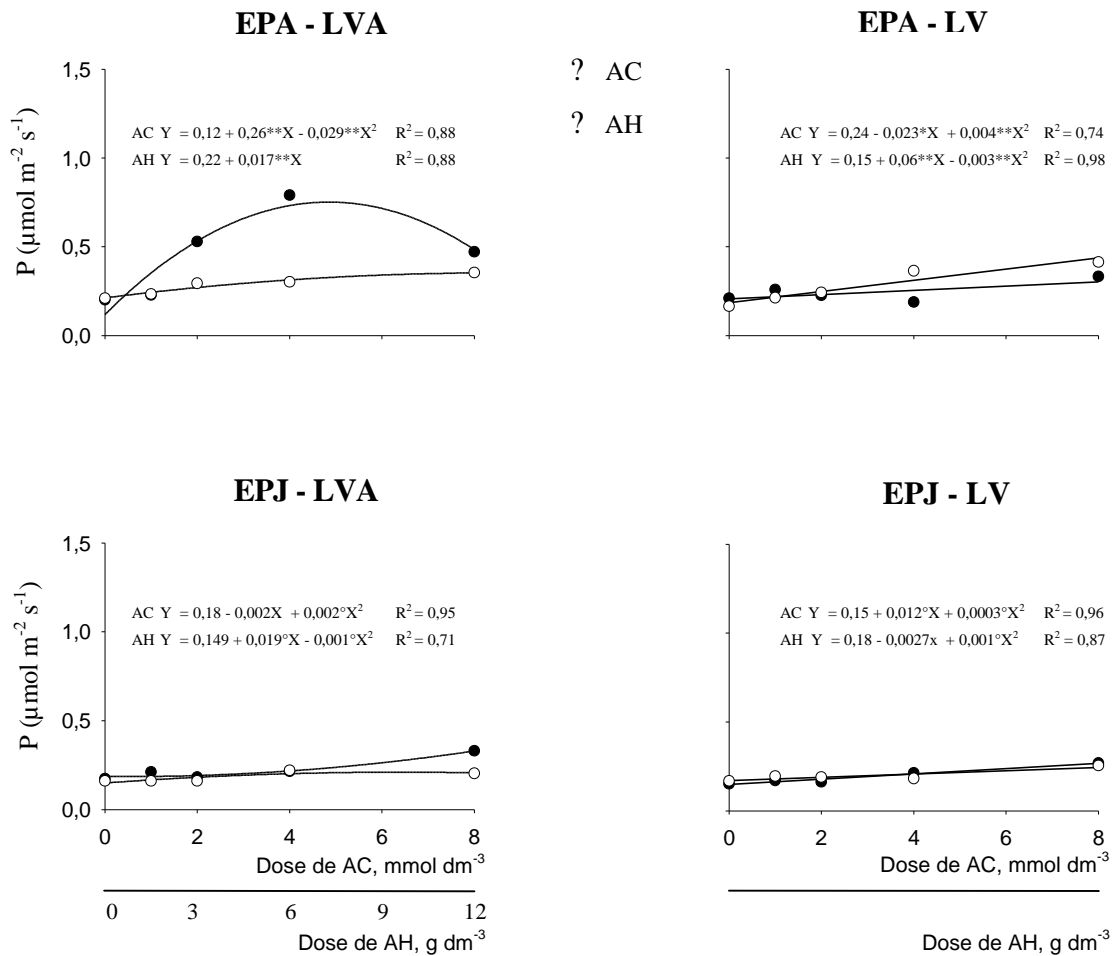


Figura 2 - Fluxo difusivo, durante 15 dias, de fósforo inorgânico para diferentes doses de ácidos cítrico (AC) e húmicos (AH), em diferentes épocas de aplicação (aplicação de ácidos orgânicos antes do P - EPA; aplicação de ácidos orgânicos junto ao P - EPJ) para o Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e o Latossolo Vermelho (LV)

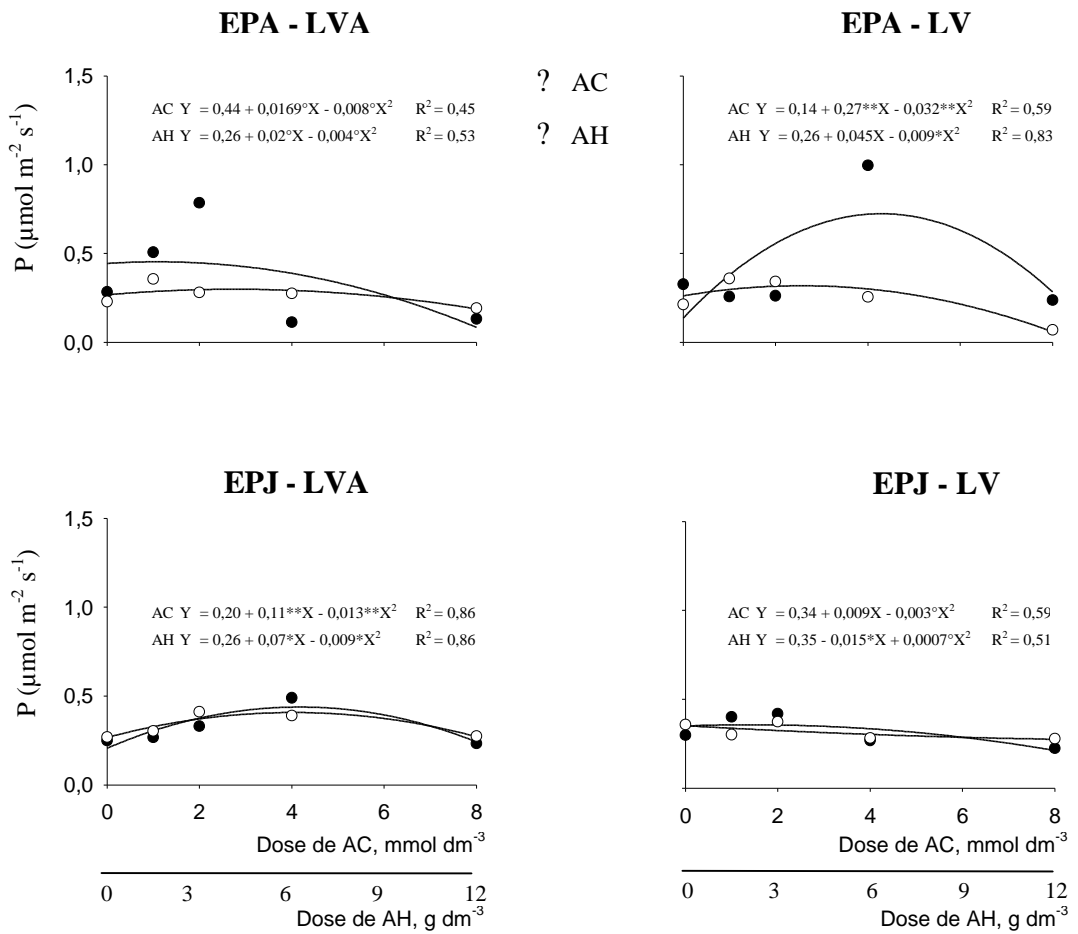


Figura 3 - Fluxo difusivo, durante 15 dias, de fósforo orgânico para diferentes doses de ácidos cítrico (AC) e húmicos (AH), em diferentes épocas de aplicação (aplicação de ácidos orgânicos antes do P - EPA; aplicação de ácidos orgânicos junto ao P - EPJ) para o Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e o Latossolo Vermelho (LV)

al., 1986; Violante & Gianfreda, 1993; Andrade et al., 2003a). A competição pelos sítios de adsorção ou pelo prévio bloqueio destes sítios pelos ácidos orgânicos interfere diretamente no fluxo difusivo de P (FDP), propiciando maior mobilidade de P no solo.

Na EPA, para o Pt, observou-se aumento máximo no FD de 171 e 120 % para o AC, e 59 e 64 % para o AH (Figura 1), para o LVA e LV respectivamente. Para a EPJ o aumento máximo no FDP foi de 45 e 29 % para o AC, e 42 e 32 % para o AH (Figura 1), para o LVA e LV, respectivamente. Estes resultados foram obtidos em relação ao máximo aumento no FDP, subtraindo-se o valor do FDP para a testemunha.

Os valores para o FD de Pt, Pi e Po foram, de modo geral, superiores para o AC quando comparados ao AH (Quadro 3), para ambos os solos. Os valores superiores no tratamento com AC são justificados pela maior capacidade de competição deste pelos mesmos sítios de adsorção de P em comparação aos AH, conduzindo ao aumento na concentração de P na solução do solo, conforme observado por Andrade et al. (2003). Por ser um ácido orgânico baixo peso molecular (AOBPM) - estrutura mais simples - e alta densidade de carga, o AC teria maior eficiência para acessar e bloquear os sítios de adsorção.

Os AH, de estrutura mais complexa (Stevenson, 1986) que os AOBPM, não seriam tão eficientes quanto a esta característica, principalmente para os sítios de adsorção no interior dos microagregados. Segundo Stevenson (1986), os AH podem formar verdadeiros envoltórios na superfície adsorvente, favorecendo um bloqueio físico, menos eficiente que o químico, justificando as diferenças encontradas entre os ácidos orgânicos.

Outro aspecto positivo é o fato de quando presentes na solução do solo esses ácidos podem formar complexos orgânico-metálicos estáveis com Fe ou Al (Sposito, 1989), diminuindo a adsorção. Segundo Iyamuremye & Dick (1996) certos ácidos orgânicos na solução podem reduzir drasticamente a quantidade de P precipitado, devido à formação de compostos ou complexos estáveis entre Fe ou Al, fato este que possibilitaria o aumento do FDP no solo.

Observou-se que a aplicação de ácidos orgânicos antes da aplicação de P (EPA), quando comparada à aplicação de ácidos e P conjuntamente (EPJ), acarretou maior FDP, para ambos os solos (Quadro 4). O bloqueio prévio dos sítios de adsorção foi a maneira mais eficiente em reduzir o fenômeno de adsorção de P, e o

Quadro 3 - Contraste das médias das doses e das épocas 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	LVA	LV
	C ₁ ----- mmol m ⁻² s ⁻¹ -----	
Pt	0,144**	0,076**
Pi	0,103**	-0,020**
Po	0,041°	0,086**

C₁ = AC vs AH (+,-); AC = ácido cítrico; AH = ácidos húmicos; LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo; LV = Latossolo Vermelho; Pt = fósforo total; Pi = fósforo inorgânico; Po = fósforo orgânico.

°, * e ** Significativos a 10, 5 e 1% respectivamente pelo teste F.

Quadro 4 - Contraste das médias das doses de ácidos orgânicos, das épocas 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)

Tratamento	Pt	Pi	Po
	C ₂ ----- mmol m ⁻² s ⁻¹ -----		
AC d\ LVA	0,260**	0,222**	0,050 ^{ns}
AH d\ LVA	-0,017 ^{ns}	0,056**	-0,047**
AC d\ LV	0,144**	0,050**	0,094**
AH d\ LV	0,011°	0,082**	-0,071 ^{ns}

C₂ = EPA vs EPJ (+,-); AC = ácido cítrico; AH = ácidos húmicos; LV = Latossolo Vermelho; LVA = Latossolo Vermelho Amarelo; Pt = fósforo total; Pi = fósforo inorgânico; Po = fósforo orgânico.

°, * e ** Significativos a 10, 5 e 1% respectivamente pelo teste F.

conseqüentemente aumento do FDP. Nesse sentido, Lopez-Hernandes et al. (1986), trabalhando com amostras de solos tropicais na avaliação da adsorção competitiva entre P, malato e oxalato, concluíram que os ânions orgânicos foram mais rapidamente adsorvidos pelo solo do que o P, e quando presentes na rizosfera, esses ânions podem melhorar a disponibilidade de P no solo. A máxima redução na adsorção ocorreu quando a adição do ânion orgânico precedeu à do fosfato. Resultados semelhantes foram encontrados por Violante & Gianfreda (1993). Segundo esses autores, no estudo da adsorção entre oxalato e P no complexo hidróxido de alumínio-montmorilonita, a máxima redução na adsorção de P foi verificada quando se adicionou o oxalato antes do P.

Biondi et al. (1994) analisando o efeito da aplicação de ácido húmico em duas amostras de solo (Inceptisol e Entisol), observaram que a adição de AH ocasionou lixiviação de P 25 % a mais que na testemunha, o que foi atribuído a dois efeitos: a afinidade do AH pelos sítios positivos das extremidades dos minerais de argila, competindo com os ânions fosfato, e a diminuição do pH favorecendo a adsorção de fósforo por meio de grupos fenólicos nas moléculas do AH. Esses autores concluíram que a adição de altas doses de AH cria situações de alta mobilidade de P no solo.

Para as maiores doses do AC observou-se efeito negativo sobre o FDP (Figura 1). Este fato pode estar relacionado à desestabilização estrutural (Shanmuganathan & Oades, 1983; Tombácz et al., 2004) ocasionada pelo AC, conforme verificado por Andrade et al. (2003b).

A adsorção dos ácidos orgânicos acarreta bloqueio das cargas positivas do sistema, gerando excesso de cargas negativas. Durgin & Chaney (1984) ressaltaram que além de bloquear cargas positivas, os polímeros orgânicos podem gerar cargas negativas em razão dos seus grupos funcionais, principalmente COOH e OH, fortalecendo o efeito dispersivo de argilas. Essa dispersão expõe sítios de adsorção de P, anteriormente de difícil acesso ao P (regiões intragregados), diminuindo o FDP. Este comportamento é observado principalmente para a EPA (Figura 1), possivelmente em virtude do maior tempo de contato dos ácidos orgânicos com o solo, para esta época, frente a EPJ.

Observou-se que a variação do FD do Pt (Figura 1), está melhor relacionada com a variação do Po (Figura 3) tanto para o LV como LVA, sugerindo a importância da atividade microbiana quando da aplicação de compostos orgânicos ao solo, e a quantificação da fração orgânica em estudos dessa natureza. Os AOBPM são uma importante fonte de C lábil para os microrganismos (Boudot, 1992; Jones & Darrah, 1994; van Hees et al., 2002), causando aumento elevado da biomassa microbiana (Strom et al., 2001), propiciando maior tempo de ciclagem no compartimento biológico e, conseqüentemente, diminuindo a adsorção de P, mesmo que de maneira transitória. Alguns ácidos orgânicos são rapidamente degradados no solo, com tempo de meia vida variando de 0,5 a 12 h (van Hees et al., 2005).

Os métodos utilizados para dosar o P na solução do solo restringem-se, em princípio, ao Pi. Entretanto os ácidos orgânicos, além de competir com o P pelos sítios de adsorção e diminuir a intensidade do fenômeno, podem também formar compostos ternários com o P (ácido orgânico-metal-PO₄), evitando sua adsorção

(Frossard et al., 1995). Nesse sentido, torna-se fundamental para trabalhos dessa natureza não só quantificar o Pi, mas, também, a fração orgânica. Embora o P possa ocorrer como Pi nesses complexos, é funcionalmente equivalente ao Po, pois sua transformação a Pi está condicionada à da matéria orgânica.

Esses resultados reforçam a importância das práticas de manejo que levem ao aporte contínuo de material orgânico ao solo promovendo reposição contínua desses ácidos, mantendo o processo de bloqueio dos sítios de adsorção de maneira mais contínua e, tornando este elemento mais disponível para as plantas.

6. CONCLUSÕES

O ácido cítrico foi mais eficiente que os ácidos húmicos em aumentar o fluxo difusivo de P, para os solos estudados;

A aplicação de ácidos orgânicos antes da aplicação de P acarretou maior fluxo difusivo de P comparativamente a aplicação de ácidos orgânicos junto à aplicação de P, em ambos os solos;

O aumento das doses dos ácidos orgânicos acarretou aumento no fluxo difusivo de P.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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. & Ribeiro, A.C. Calagem. In: Ribeiro, A.C.; Guimarães, P.T.G. & Alvarez V, V.H. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª aproximação. Viçosa, MG. 1999. p. 43-60.
- Alvarez V, V.H.; Novais, R.F.; Dias, L.E. & Oliveira, J.A. Determinação e uso de fósforo remanescente, *Boletim informativo SBCS*, Viçosa, 52:27-32, 2000.
- Andrade, F.V.; Mendonça, E.S.; Alvarez V., V.H. & Novais, R.F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:1003-1011, 2003a.
- Andrade, F.V.; Mendonça, E.S.; Correa, M.M. & Schaefer, C.E.R.G. Efeito dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular na desestabilização estrutural e formação de camadas coesas. In. V Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, Curitiba, PR, 2003. Resumos expandidos...Curitiba, PR: UFPR, p. 66-69, 2003b
- Biondi, F.A.; Figliolia, A; Indiati, R. & Izza, C. Effects of fertilization with humic acids on soil and plant metabolism; a multidisciplinary approach. In Senesi, N & Miano, T.M. (eds) *Humic substances in the global Environment and Implication on Human Health* 1ª ed., Amsterdam, Elsevier Science B.V. 1994, p.239-244.
- Boudot, J.P. Relative efficiency of complexed aluminium, noncrystalline Al hydroxide, allophane and imogolite in retarding the biodegradation of citric acid. *Geoderma* 52:29-39, 1992.
- Braga, J.M. & Defelipo, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *R. Ceres*, 21:73-85, 1974.
- Durgin, P.B. & Chaney, J.G. Dispersion of kaolinite by dissolved organic matter from douglas-fir roots. *Can. J. Soil Sci.*, 64: 445-455, 1984.

- 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.
- Frossard, E.; Brossard, M.; Hedley, M.J. & Metherell, A. Reactions controlling the cycling of P in soils. In: H. Tiessen (ed). *Phosphorus in the global environment*. New York, John Wiley & Sons, 1995. p. 107-137
- 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. *Eur. J. Soil Sci.*, 50:379-390, 1999.
- Hayes, M.H.B.; Maccarty, P.; Malcolm, R.L. & Swift, R.S. The search for the structure: setting the scene. In: Hayes, M.H.B.; MacCarthy, P.; Malcolm, 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.
- Iyamuremye, F. & Dick, R.P. Organic amendments and phosphorus sorption by soils. *Adv. Agron. J.*, 75:457- 461, 1996.
- Jones, D.L. & Darrah, P.R. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. *Plant Soil*, 166:247-257, 1994.
- Kirk, G.J.D. A model of phosphate solubilization by organic anion excretion from plant roots. *Eur. J. Soil Sci.*, 50:369-378, 1999.
- Lopez-Hernandes, 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.
- Lundström, U.S.; Van Breemen, N. & Bain, D. The podzolization process. A review. *Geoderma*, 94:91-107, 2000.
- Mora, M.I.L.; Galindo, G.G. & Escudey, M.C. The role of iron oxides and organic matter on phosphate adsorption in model allophanic synthetic soils. *Agricultura técnica*, 52:417-421, 1992.

- Novais, R.F.; Neves, J.C.L. & Barros, N.F. Ensaio em ambiente controlado. In: Oliveira, A.J.; Garrido, W.E.; Araújo, J.D. & Lourenço, S. Métodos de pesquisa em fertilidade do solo. EMBRAPA-SAE, Brasília, 1991. p.189-254.
- Novais, R.F. & Smyth, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- Parfitt, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, 30:1-50, 1978.
- Raij, B. van & Quaggio, J.A. Métodos de análises de solo para fins de fertilidade. Campinas, 1983, 31p. Boletim técnico n° 81.
- Ruiz, H.A.; Ferreira, G.B. & Pereira, J.B.M. Estimativa da capacidade de campo de Latossolos e Neossolos Quartzarênicos pela determinação do equivalente umidade. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:389-393, 2003.
- Schwertman, U., Kodama, H. & Fisher, W.R. Mutual interactions between organics and iron oxides. In: Huang, P.M. & Schnitzer, M. (eds.) Interaction of soil minerals with natural organics and microbes. Madison: SSSA Spec. Publ. no 17, WI. 1986. p.223-247.
- Shanmuganathan, R.T. & Oades, J.M. Influence of anions on dispersion and physical properties of the A horizon of a Red-Brown Earth. *Geoderma*, 29:257-277, 1983.
- 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 soil. New York: Oxford University, 1989. 277p.
- Stevenson, F.J. Cycles of: Carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients. New York. John Wiley e Sons, 1986. 380p.

- Strom, L.; Owen, A.G.; Godbold, D.L. & Jones, D.L. Organic acids behaviour in a calcareous soil: sorption reactions and biodegradation rates. *Soil Biol. Biochem.*, 33:2125-2133, 2001.
- Tombácz, E.; Libor, Z.; Illés, E.; Majzik, A. & Klumpp, E. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Org. Geo.*, 35: 257-267, 2004.
- van Hees, P.A.W.; Jones, D.L. & Godbold, D.L., Biodegradation of low molecular weight organic acids in forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, 34:1261-1272, 2002.
- 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.
- 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.
- 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.

APÊNDICE

Quadro 1A - Análise de variância dos resultados do fluxo difusivo para o fósforo total (Pt), fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po) em amostras de dois solos que receberam doses de ácidos orgânicos e dose de fósforo em diferentes épocas de aplicação

FV	GL	Quadrado Médio		
		Pt	Pi	Po
Bloco	3	11,478**	13,591**	5,902**
Solo (S)	1	11,125**	18,510**	0,033
Ácido (A)	1	44,270**	10,236**	15,042**
Época de Aplicação (E)	1	54,444**	97,400**	0,298*
Doses (D)	4	26,896**	28,231**	15,701**
S x A	1	3,544**	41,629**	3,031**
S x E	1	2,265**	25,564**	1,450**
S x D	4	6,940**	5,938**	6,046**
A x D	4	7,929**	1,718**	4,093**
A x E	1	25,490**	8,123**	11,239**
E x D	4	7,011**	8,170**	2,694**
S x A x E	1	5,036**	8,852**	0,009
S x A x D	4	5,542**	8,416**	7,805**
S x E x D	4	14,044**	7,641**	16,592**
A x E x D	4	5,422**	4,310**	1,711**
S x A x E x D	4	10,768**	12,115**	16,824**
Resíduo	117	0,10	0,044	0,126
CV (%)		9,16	13,10	17,95

* e ** Significativos a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

CAPÍTULO 4

FLUXO DIFUSIVO DE FÓSFORO ORGÂNICO E INORGÂNICO EM LATOSSOLOS SOB INFLUÊNCIA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS

1. RESUMO

Ácidos orgânicos (AO) provenientes da decomposição da matéria orgânica, da exsudação radicular e do metabolismo de microrganismos, atuam sobre a adsorção de P, reduzindo-a. Entretanto, são poucos os trabalhos na literatura sobre o efeito dos AO no aumento da mobilidade e, conseqüentemente, na disponibilidade de P para as plantas. À medida que os AO reduzem a adsorção de P, propiciam maior transporte deste elemento no solo. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição dos ácidos cítrico (AC) e húmicos (AH) no fluxo difusivo de duas fontes de P (P orgânico e P inorgânico) e sua relação com o tempo de contato com o solo. Foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho textura muito argilosa (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo textura franco-argilo-arenosa (LVA). Utilizou-se como câmara de difusão, anéis de PVC (100 x 25 mm de altura) onde foram acondicionadas resinas de troca aniônica (RTA). O experimento seguiu esquema fatorial 2 x 2 x 2 x 2 x 5, em que os fatores em estudo foram, respectivamente: solos (LV e LVA) x ácidos (AC e AH) x fontes de P (KH_2PO_4 e inositol hexafosfato - IHP) x tratamento térmico (com e sem) x períodos de incubação (2, 4, 6 10 e 15 dias), dispostos em delineamento em blocos casualizados. As coletas das RTA foram realizadas ao longo de 15 dias. Após cada período, as câmaras foram desmontadas, retirando-se as RTA, que foram lavadas com jatos de água destilada e, posteriormente, o P foi dessorvido com HCl 0,5 mol L^{-1} . O FDP variou de acordo com o tipo de ácido orgânico utilizado, a fonte de fósforo empregada, a presença ou ausência do tratamento térmico e para os diferentes períodos de incubação para o fósforo total (Pt), fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po). Os valores do fluxo difusivo de P foram superiores para o AC quando comparados aos AH. A utilização de diferentes fontes de fósforo no fluxo difusivo de P foi influenciada pelos ácidos orgânicos aplicados aos solos. Para a aplicação de ácido cítrico, o KH_2PO_4 foi à fonte que acarretou maior fluxo difusivo de P. Para os ácidos húmicos, a utilização de IHP ocasionou maior fluxo difusivo de P.

Termos de indexação: ácido cítrico, ácidos húmicos, ácido fítico, difusão, transporte

CHAPTER 4

ORGANIC ACIDS AND DIFFUSIVE FLUX OF ORGANIC AND INORGANIC PHOSPHORUS IN LATOSOLS

2. ABSTRACT

Organic acids, originating from root exudates, organic matter decomposition and microbial metabolism may reduce the phosphorus (P) adsorption and increase P diffusive flux in soils. The present study was carried out aiming at evaluating the effect of addition of citric (CA) and humic acids (HA) and on the diffusive flux of P from two sources (an organic and an inorganic) along the time. Samples of a clayey Red Latosol - LV (Rhodic Haplustox) and a sandy-loam Red-Yellow Latosol - LVA (Typic Haplustox) were placed in diffusion chambers (5 cm high and 10 cm OD PVC rings), where an anion exchange resin membrane was accommodated in order to serve as a sink to P similarly to the root. Treatments consisted of a 2x2x2x2x5 factorial combination of two soils (LV and LVA), two organic acids (CA and HA), two phosphorus sources (KH_2PO_4 – KP and inositol hexaphosphate - IHP) either in the absence or presence of thermal treatment of the soil. The diffusion chambers were disassembled at five periods (2, 4, 6, 10 and 15 days) after starting the experiment. At each period of evaluation, resins were removed and washed with distilled water, placed in P desorption solution ($\text{HCl } 0.5 \text{ mol L}^{-1}$) and shaken by 1.5 h at 150 rpm. In the desorption solution it was determined total P (Pt), inorganic P (Pi) and the organic P (Po). The diffusive flux of P varied according to the type of organic acid, phosphorus source, thermal treatment and different incubation periods for the Pt, Pi and Po. The diffusive flux of P was greater when soils were treated with CA in comparison to those that received HA. Citric acid was more effective in increasing the diffusive flux of P from KP, whereas HA was the organic ligand that promoted a larger diffusive flux of P when the source was IHP.

Index terms: citric acid, humic acids; phytic acid, diffusion, transport

3. INTRODUÇÃO

A difusão é o principal mecanismo de transporte de P no solo, de modo geral, e está diretamente relacionada ao conteúdo de água no solo, à interação fósforo - solo, ao teor do elemento no solo, à distância a percorrer até atingir as raízes (Villani, 1993; Costa, 1998; Novais & Smyth, 1999). Nesse sentido qualquer interferência no manejo do solo ou da adubação que favoreça a difusão de P deverá refletir na melhor nutrição da planta, com conseqüente aumento da produtividade.

Hannapel et al. (1964) mostraram que a adição de restos culturais de cevada e feijão assim como a adição de sucrose, em colunas com solo calcário, resultou em grande movimentação vertical de P. Este resultado foi atribuído à presença de fósforo orgânico (Po). Em contraste, a adição de fosfato inorgânico (Pi), em quantidades equivalentes à aplicada nos tratamentos com compostos orgânicos não causou a movimentação de P. Para Eghball et al. (1996) a movimentação de P no perfil do solo é resultado da aplicação de grande quantidade na adubação orgânica e, ou, a pequenos intervalos entre aplicações.

Estudos têm mostrado que os ácidos orgânicos, provenientes da decomposição da matéria orgânica, da exsudação radicular e do metabolismo de microrganismos, atuam sobre a adsorção de P, reduzindo-a (Earl et al., 1979; Lopez-Hernandes et al., 1986; Sibanda e Young, 1986; Traina et al., 1986; Violante & Gianfreda, 1993; Silva et al., 1997; Bhatti et al., 1998; Andrade et al., 2003). Todavia, são poucos os trabalhos que abordam o efeito dos ácidos orgânicos no aumento da mobilidade de íon fosfato no solo. À medida que esses ácidos orgânicos interferem diretamente na interação íon – solo, reduzem a adsorção de P, podendo propiciar maior mobilidade deste elemento no solo.

No estudo dos efeitos da aplicação de superfosfato triplo (ST) e adubos orgânicos na movimentação e adsorção de P ao longo do perfil do solo, Eghball et al. (1996) observaram que, no tratamento com ST, a movimentação de P se restringiu até a camada com alta capacidade de adsorção de P. No tratamento com adubação orgânica, o P ultrapassou esta camada, sugerindo a maior movimentação das formas orgânicas de P. Os autores concluíram não haver correlação entre a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) e a mobilidade deste elemento no solo. Resultados semelhantes foram encontrados por Beauchemim et al. (1996).

Entretanto, para Leytem et al. (2002) são muitos os fatores relacionados à composição e as formas de P contidas no composto orgânico que podem afetar a adsorção de P e sua movimentação. Segundo esses autores, o aumento da adsorção de compostos orgânicos de P está relacionado diretamente com o aumento do número de grupamentos fosfato no composto. Nesse sentido, compostos orgânicos de P podem ser preferencialmente adsorvidos que compostos inorgânicos.

A eficiência do material orgânico adicionado ao solo em melhorar a movimentação de P e conseqüentemente aumentar sua disponibilidade para as plantas depende do pH do solo, da quantidade incorporado, das quantidades de ânions orgânicos liberados e sua persistência no solo (Stevenson, 1986; Kirk, 1999), da afinidade pelos sítios de adsorção (Strom et al, 2002).

Para Afif et al. (1995) o efeito da matéria orgânica no bloqueio dos sítios de adsorção de fosfato é apenas transitório. Esse efeito transitório é devido à rápida mineralização de alguns ácidos orgânicos, liberando os sítios de adsorção.

Entretanto, a aplicação de uma fonte de material orgânico como reposição contínua de ácidos orgânicos, a exsudação de raízes e o metabolismo de microrganismos como fonte natural de ácidos mantêm esse processo de bloqueio dos sítios de adsorção de maneira mais contínua e, portanto, mais efetiva (Novais & Smyth, 1999), podendo ocasionar aumento no fluxo difusivo e conseqüentemente na disponibilidade de P para as plantas. O presente trabalho foi conduzido com o objetivo de avaliar o efeito da adição dos ácidos cítrico e húmicos no fluxo difusivo de uma fonte de P orgânica e outra inorgânica no solo, e a relação do tempo de contato de P com o solo e o fluxo difusivo deste elemento.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento seguiu o esquema fatorial 2 x 2 x 2 x 2 x 5, em que os fatores em estudo foram, respectivamente: dois solos (Latosolo Vermelho-Amarelo - LVA e Latossolo Vermelho - LV) x dois ácidos (ácido cítrico - AC e ácidos húmicos - AH) x duas fontes de P (KH_2PO_4 e inositol hexafosfato - IHP) x tratamento térmico (com e sem) x cinco períodos de incubação (2, 4, 6, 10 e 15 dias), dispostos em delineamento em blocos casualizados, com quatro repetições.

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).

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

Característica	LV	LVA
Argila (g kg ⁻¹) ^{1/}	730	190
Silte (g kg ⁻¹) ^{1/}	110	70
Areia grossa (g kg ⁻¹) ^{1/}	120	270
Areia fina (g kg ⁻¹) ^{1/}	40	470
C.Org. (g kg ⁻¹) ^{2/}	45	12
pH-H ₂ O ^{3/}	5,7	4,8
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	0,0	0,2
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	3,09	0,37
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	0,54	0,09
K ⁺ (mg dm ⁻³) ^{5/}	99	29
P (mg dm ⁻³) ^{5/}	3,1	0,6
P-rem (mg L ⁻¹) ^{6/}	11,0	25,6
CMAP (mg cm ⁻³) ^{7/}	1,2	0,7

^{1/} Método da pipeta; ^{2/} Yeomans & Bremner (1988) ^{3/} Relação solo-água 1:2,5; ^{4/} Extrator KCl 1 mol/L; ^{5/} Extrator Mehlich-1; ^{6/} Fósforo remanescente (Alvarez V. et al., 2000); ^{7/} Capacidade máxima de adsorção de fosfato (Olsen & Watanabe, 1957).

As amostras de solo foram colocadas em sacos plásticos para realização da calagem, pelo método Al³⁺ e Ca²⁺ + Mg²⁺ (Alvarez V. & Ribeiro, 1999), com calcário calcítico comercial e acrescido de MgCO₃ (relação Ca:Mg, 4:1). Em seguida, a umidade dos solos foi ajustada para 80% capacidade de campo determinada com base no equivalente de umidade (Ruiz et al., 2003). Após 15 dias de incubação, as amostras de solos foram secas ao ar e passadas em peneira de 1 mm.

Subamostras foram tratadas a 100° C (tratamento térmico), por 2 h, sendo esta operação repetida 24 h após a primeira. Em seguida, as amostras foram secas e destorroadas em peneiras de 1 mm, para posterior pesagem do solo e aplicação dos tratamentos.

Adicionaram-se às amostras de solos ácidos cítrico (AC) ou húmicos (AH) e P (350 mg dm⁻³), utilizando-se como fontes de P o fosfato monobásico de potássio (KH₂PO₄) e o hexafosfato de inositol (IHP). Os ácidos húmicos foram extraídos de um solo orgânico (turfa) pela técnica sugerida pela “International Humic Substances Society”, descrita por Hayes et al. (1989). A concentração de AC utilizada foi de 4

mmol dm⁻³. Especificamente para os AH, por serem polímeros de massa molecular indefinida, sua dose foi de 6,0 g kg⁻¹ correspondente à aplicação de 40 t ha⁻¹ de composto orgânico, com 400 g kg⁻¹ de água. Os AH utilizados continham 568,9 g kg⁻¹ de carbono e 31,2 g kg⁻¹ de N.

O teor de água no solo foi elevado a 80% da capacidade de campo mediante a aplicação das soluções de macro e micronutrientes (Quadro 2) (Novais et al., 1991), juntamente com a aplicação dos ácidos orgânicos (AC e AH) e as fontes de P (KH₂PO₄ e IHP).

Utilizaram-se como câmara de difusão anéis de PVC com 100 mm de diâmetro e 25 mm de altura, com volume útil de 0,174 dm⁻³. Cada câmara recebeu metade do volume de solo, de acordo com sua densidade (Quadro 1) e, em seguida, foi acomodada uma lâmina de resina de troca aniônica (RTA), tipo base forte 204U2ARA (Ionics Inc., EUA), de tamanho 25 x 40 mm, completando-se, em seguida, o volume da câmara com o solo. Em seguida cada câmara de difusão foi colocada em saco plástico que foi fechado para evitar perdas de umidade durante a fase experimental.

A RTA foi retirada da câmara de difusão aos 2, 4, 6 10 e 15 dias após a montagem do experimento. Após cada período de incubação, as câmaras foram desmontadas, retirando-se as RTA, que foram lavadas com jatos de água destilada e posteriormente colocadas em solução de dessorção (HCl 1,0 mol L⁻¹) e agitadas por 1,5 h (Raij & Quaggio, 1983) a 150 rpm.

Na solução de dessorção analisaram-se fósforo total (Pt), após digestão nítrico-perclórica e determinação por colorimetria do complexo fosfo-molibdico (Braga & Defelipo, 1974); fósforo inorgânico (Pi), determinado em outra alíquota da solução, sem digestão; o fósforo orgânico (Po) foi obtido por diferença entre Pt e Pi. O experimento foi conduzido em condições de laboratório, com temperatura controlada a 25 ± 2 °C.

Os dados foram submetidos à análise de variância, sendo os efeitos dentro dos fatores qualitativos (tipo de ácido, fonte de P e tratamento térmico) desdobrados em contrastes e para o fator quantitativo (períodos de incubação), ajustados modelos de regressão.

Quadro 2 - Doses de macro e micronutrientes aplicados aos solos^{1/}

Nutriente	Dose mg dm ⁻³	Fonte
Fósforo	350	KH ₂ PO ₄ ou IHP
Nitrogênio	100	(NH ₄) ₂ NO ₃
Enxofre	65	ZnSO ₄ .7H ₂ O/ CuSO ₄ .5H ₂ O
Potássio	125	KCl
Boro	0,81	H ₃ BO ₃
Manganês	3,66	MnCl ₂ .4H ₂ O
Zinco	4,00	ZnSO ₄ .7H ₂ O
Cobre	1,33	CuSO ₄ .5H ₂ O
Ferro	1,53	FeCl ₃ .6H ₂ O
Molibdênio	0,15	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O

^{1/} Novais et al., 1991, modificado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fluxo difusivo de fósforo (FDP) variou de acordo com o tipo de ácido orgânico, a fonte de P, a presença ou ausência do tratamento térmico e com os diferentes períodos de incubação para Pt, Pi e Po (Figuras 1 a 3).

Observa-se, de maneira geral, que a variação do Pt (Figura 1), está mais bem relacionada com a variação do Po (Figura 3), mesmo quando da aplicação de fonte inorgânica de P (KH₂PO₄), principalmente para o LV. Neste solo, esta relação (Po/Pt) sempre se mostrou superior a 90%, independente do ácido e da fonte utilizada. Este fato sugere importância da atividade microbiana na dinâmica de P no solo e a quantificação da fração orgânica em estudos dessa natureza.

Período de incubação

Observa-se, para o LV um expressivo aumento no fluxo difusivo de Pt para o período de zero a quatro dias de incubação, seguido de um rápido decréscimo, independente do ácido e da fonte de P utilizada (Figura 1). Este comportamento diferenciado pode estar relacionado ao procedimento adotado para realização do experimento. O fato de se utilizar amostras de solo passadas em peneira de 1 mm, acarretou a quebra dos macro e microagregados, expondo grande quantidade de material orgânico protegidos química e fisicamente, aumentando os teores de carbono na solução.

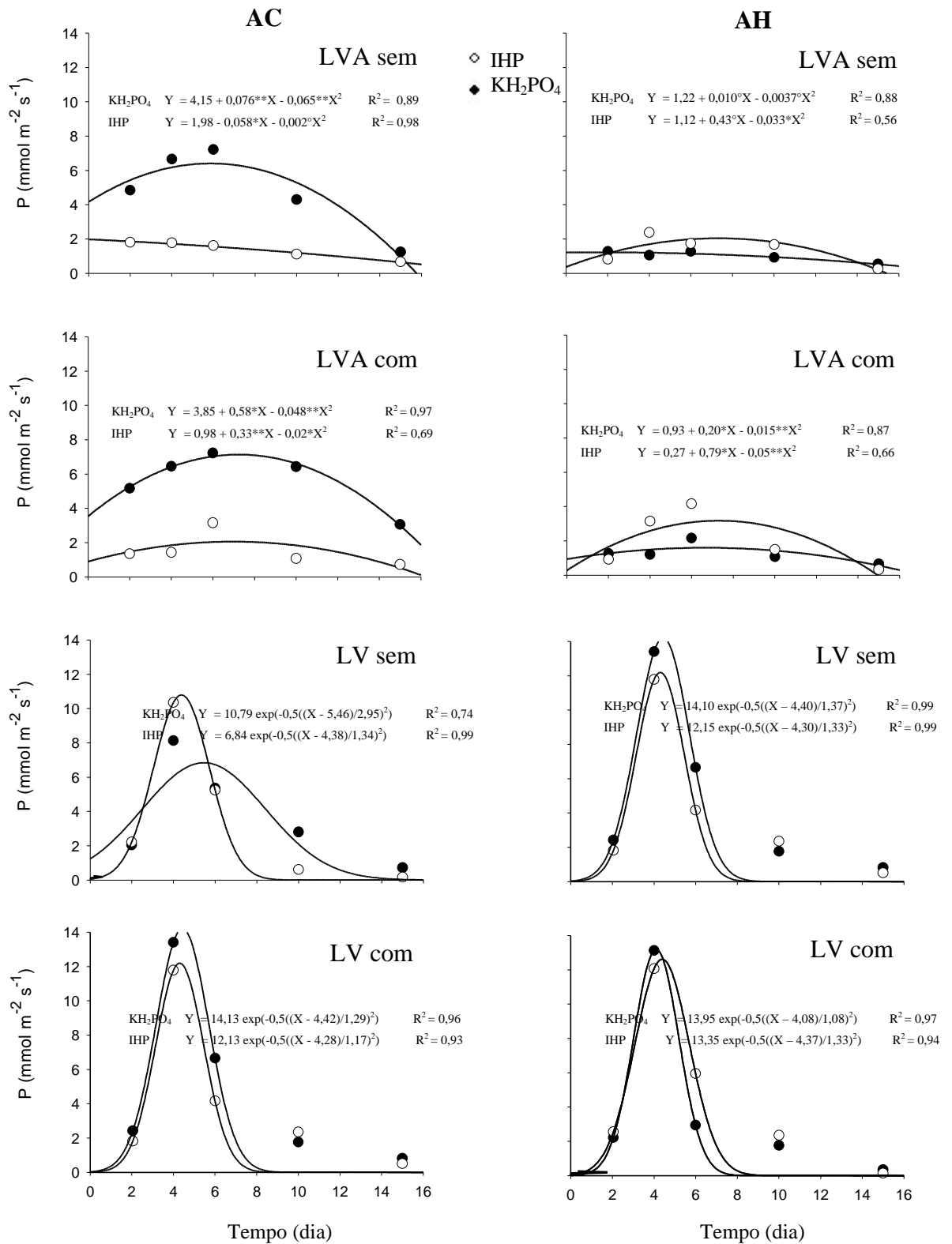


Figura 1 – Fluxo difusivo de fósforo total influenciado pela adição de ácido cítrico (AC) e húmicos (AH), na ausência (sem) e presença (com) de tratamento térmico, para o Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA)

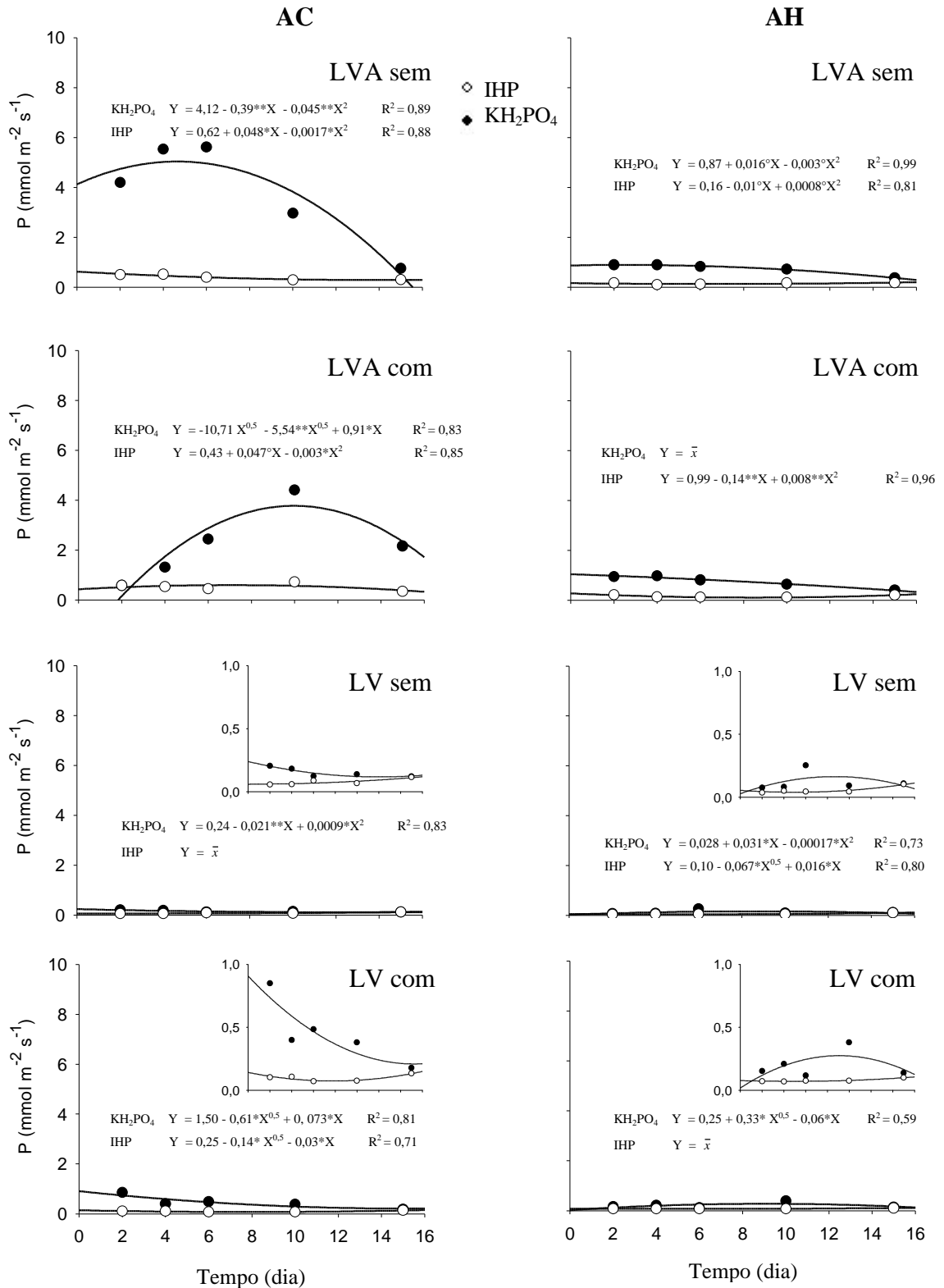


Figura 2 – Fluxo difusivo de fósforo inorgânico influenciado pela adição de ácido cítrico (AC) e húmicos (AH), na ausência (sem) e presença (com) de tratamento térmico, para o Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA)

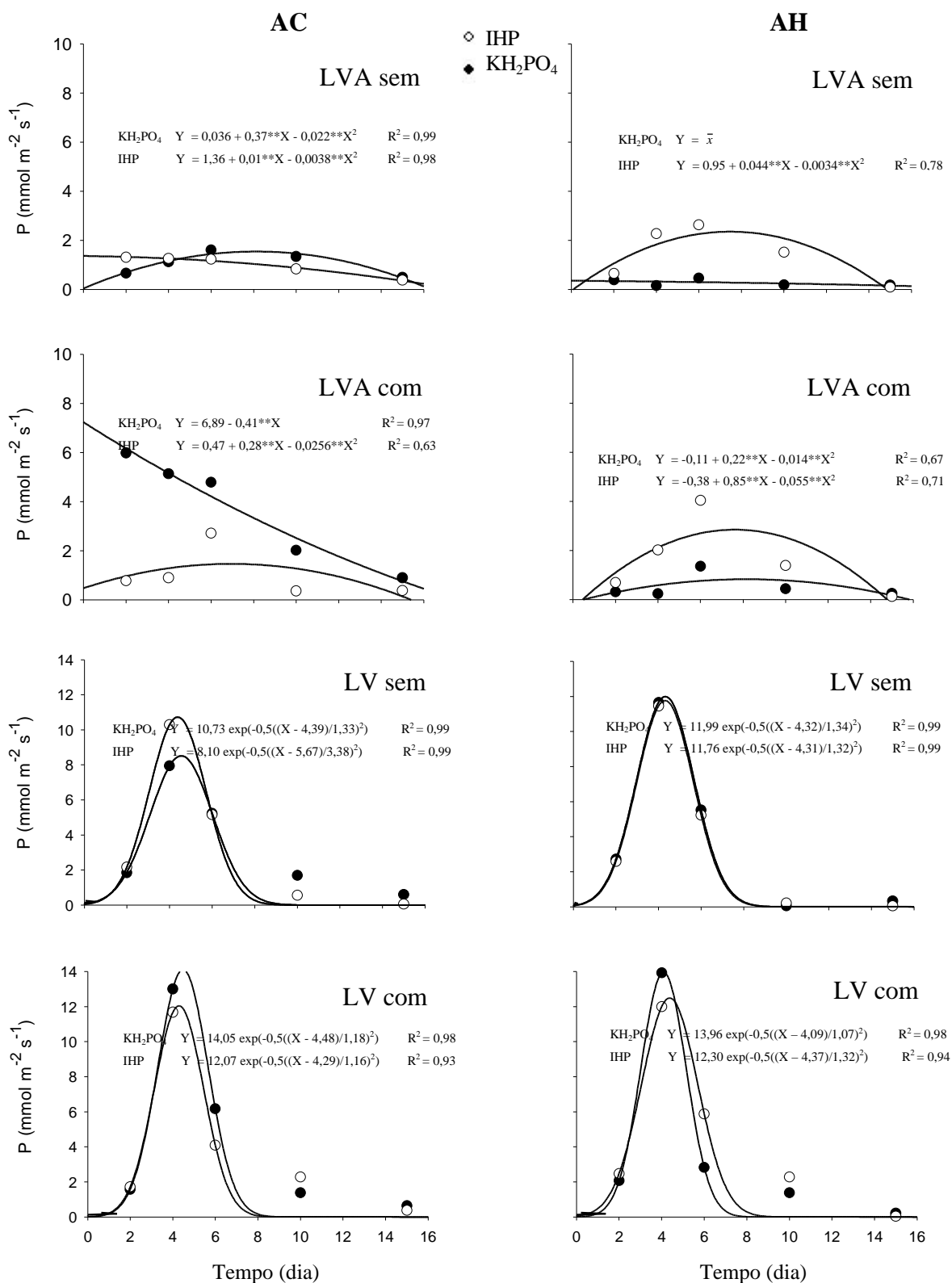


Figura 3 – Fluxo difusivo de fósforo orgânico influenciado pela adição de ácido cítrico (AC) e húmicos (AH), na ausência (sem) e presença (com) de tratamento térmico, para o Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA)

Este fato acarretou aumento expressivo da biomassa microbiana, conforme observado pelo autor no Capítulo 1, aumentando o fluxo difusivo de P (Figura 1). Este resultado não foi o observado para o LVA em função do seu baixo teor de matéria orgânica (Quadro 1).

O rápido decréscimo do FDP pode estar relacionado a: (i) ao aumento expressivo da adsorção, à medida que a quebra de agregados expõe sítios de adsorção de P que se encontravam no interior do agregado, muitas vezes inacessíveis ao P e (ii) à diminuição da atividade microbiana, principalmente a partir do período de quatro dias de incubação, conforme observado pelo autor no Capítulo 1, diminuindo o FDP (Figura 1).

O período de incubação que promoveu maior fluxo difusivo de Pt, na ausência do tratamento térmico, para o LV, foi de 5,5 e 4,4 dias para o AC e 4,4 e 4,3 dias para o AH, para o KH_2PO_4 e IHP respectivamente. Na presença do tratamento térmico, foi de 4,4 e 4,3 dias para o AC e 4,1 e 4,4 dias para o AH, para o KH_2PO_4 e IHP respectivamente. Para o LVA, foi de 6,8 e 4,4 dias para o AC e 6,5 e 4,3 dias para o AH, para o KH_2PO_4 e IHP respectivamente. Na presença do tratamento térmico, foi de 6,1 e 8,2 dias para o AC e 7,9 e 6,6 dias para o AH para o KH_2PO_4 e IHP respectivamente.

Para o LVA, analisando o efeito da aplicação de KH_2PO_4 a ausência do tratamento térmico promoveu incremento máximo do FDP no período de incubação de zero a seis dias, para os tratamentos com AC (Figura 1). Enquanto que na presença do tratamento térmico observa-se comportamento elevado e estável até o período de dez dias. Este fato está relacionado ao: (i) tratamento térmico que acarretou morte de parte dos microrganismos do solo resultando no aumento no conteúdo de P no solo, ilustrado pelo aumento do fluxo difusivo no período até dois dias e (ii) maior tempo de atuação do AC no bloqueio dos sítios de adsorção de P o que é evidenciado pelo comportamento elevado e estável até o período de dez dias.

O papel dos ácidos orgânicos

Para os dois solos, observou-se que os valores do FDP foram, de modo geral, superiores para o AC quando comparados aos AH (Quadro 3). Os valores superiores para o AC podem ser justificados pela maior capacidade de competição pelos mesmos sítios de adsorção de P frente aos AH, possibilitando maior quantidade de P na solução do solo, e maior difusão deste elemento. Andrade et al. (2003),

Quadro 3 - Contrastes das médias dos ácidos orgânicos dentro das diferentes fontes de fósforo e solos (LV e LVA), com e sem tratamento térmico e período de incubação, para o fluxo difusivo de fósforo total (Pt), fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po)

Variáveis	Pt	Pi	Po
	----- C ₁ -----		
	----- mmol m ⁻² s ⁻¹ -----		
LVA sem	1,93**	1,66**	0,17
LVA com	1,96**	0,89**	1,32°
LV sem	-0,20 ^{ns}	0,02 ^{ns}	-0,22 ^{ns}
LV com	0,13°	0,14*	0,01 ^{ns}

C₁ = AC vs AH (+,-); AC = ácido cítrico; AH = ácidos húmicos; LV sem = Latossolo Vermelho sem tratamento térmico; LV com = Latossolo Vermelho com tratamento térmico; LVA sem = Latossolo Vermelho-Amarelo sem tratamento térmico; LVA com = Latossolo Vermelho-Amarelo com tratamento térmico. Pt = fósforo total; Pi = fósforo inorgânico; Po = fósforo orgânico.

°, * e ** Significativos a 10, 5 e 1%, respectivamente.

trabalhando com adsorção competitiva entre ácidos orgânicos e P, observaram que o AC promoveu maior incremento de P na solução em relação aos AH. Por ser um ácido orgânico de baixo peso molecular (AOBPM) - estrutura mais simples - e com grande número de grupos funcionais (OH e COOH) - mais efetivos na competição pelos sítios de adsorção - o AC teria maior eficiência para acessar e bloquear os sítios de adsorção de P.

Os AH, de estrutura mais complexa (Stevenson, 1986) que os AOBPM, não seriam tão eficientes quanto a esta característica, principalmente para os sítios de adsorção no interior dos microagregados. Segundo Stevenson (1986), os AH podem formar verdadeiros envoltórios na superfície adsorvente, favorecendo um bloqueio físico, menos eficiente que o químico, justificando as diferenças encontradas entre os ácidos orgânicos. Qualls (2004), trabalhando com a biodegradabilidade de substâncias húmicas observaram que da quantidade total de AH aplicado ao solo, somente 12,7% foi mineralizada em período de um ano, com tempo médio de meia-vida de 10 anos. Características como composição elementar, quantidade e qualidade dos grupamentos funcionais e conformação molecular confeririam aos AH sua inerente resistência à biodegradação. Isso é suportado pelos valores semelhantes do fluxo difusivo, na presença ou ausência do tratamento térmico (Figuras 1 a 3). Este fato pode ser vantajosamente explorado pela dificuldade de decomposição dos AH frente ao AC, o que tornaria seu efeito mais pronunciado a longo prazo (Capítulo 2).

No LVA, os baixos valores no FDP, para a aplicação de AH, podem ser explicados pela menor eficiência dos AH no processo de bloqueio dos sítios de adsorção em comparação ao AC (Andrade et al., 2003). Este resultado não foi observado no LV, pela possibilidade de aumento do conteúdo de C orgânico em solução, via destorroamento, mascarando aos resultados encontrados. Nesse sentido, não se observa efeito significativo ($P>0,1$) para o ácido aplicado (Quadro 3), assim como para a fonte de P (Quadro 4), para o LV na ausência do tratamento térmico. Este resultado evidencia a maior susceptibilidade dos AOBPM à decomposição microbiana. Em virtude do maior conteúdo de carbono orgânico e maior disponibilidade de nutrientes (Quadro 2) que resultam em maiores valores de biomassa e atividade microbiana no LV frente ao LVA, a ausência do tratamento térmico no LV sugere que o rápido crescimento da população microbiana, acarretou decréscimo na concentração do AC e, conseqüentemente, diminuição do efeito do AC no aumento do FDP. Ressalta-se que a facilidade de decomposição dos AOBPM pode constituir um entrave para estudos que relacionam seus efeitos no solo, visto que além da adsorção, a decomposição microbiana estaria também envolvida no decréscimo da concentração desses ácidos na solução do solo (van Hees et al., 2002; Jones et al., 2003), subestimando seu efeito.

Fonte inorgânica vs Fonte orgânica

Quando se compara o efeito da aplicação de fonte inorgânica (KH_2PO_4) ou orgânica (IHP) de P observam-se resultados diferenciados em relação aos ácidos orgânicos utilizados (Quadro 4). A aplicação de KH_2PO_4 , na presença de AC, independente da ausência ou presença do tratamento térmico, promoveu maior FDP quando comparada ao IHP, tanto no LV como LVA. Os valores mais elevados para o KH_2PO_4 sugerem que o IHP é mais fortemente adsorvido. Resultados semelhantes foram encontrados por Leytem et al. (2002). Segundo esses autores tendências gerais indicam que o aumento do número de grupos fosfato na molécula orgânica possibilitaria um aumento na adsorção do composto. A energia com que o IHP é adsorvido e a conseqüente proteção contra a degradação enzimática e microbiana, a sua forte interação com Fe e Al em solução, formando sais de baixa solubilidade (Anderson, 1980) são as razões da alta estabilidade e abundância do IHP nos solos (Anderson, 1974; Addiscott & Thomas, 2000), seguido do pentafosfato de inositol.

Quadro 4 - Contrastes das médias das fontes de fósforo dentro dos solos estudados (LV e LVA), com e sem tratamento térmico, para o fluxo difusivo de fósforo total (Pt), fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po)

Tratamento	Pt	Pi	Po
----- C2 -----			
----- mmol m ⁻² s ⁻¹ -----			
AC d\ LVAsem	3,45**	3,41**	0,04 ^{ns}
AC d\ LVAcom	4,11**	1,65**	2,74**
AH d\ LVAsem	-0,36*	0,59**	-1,15**
AH d\ LVAcom	-0,74**	0,58**	-1,13**
AC d\ LVsem	0,29 ^{ns}	0,07 ^{ns}	0,22 ^{ns}
AC d\ LVcom	0,88**	0,36**	0,53**
AH d\ LVsem	0,22 ^{ns}	0,06 ^{ns}	0,16 ^{ns}
AH d\ LVcom	-0,33 ^o	0,12 ^{ns}	-0,45 ^o

C₂ = KH₂PO₄ vs IHP (+, -); IHP: hexafosfato de inositol; AC = ácido cítrico; AH = ácidos húmicos; LVsem = Latossolo Vermelho sem tratamento térmico; LVcom = Latossolo Vermelho com tratamento térmico; LVAsem = Latossolo Vermelho-Amarelo sem tratamento térmico; LVAcom = Latossolo Vermelho-Amarelo com tratamento térmico. Pt = fósforo total; Pi = fósforo inorgânico; Po = fósforo orgânico.

ⁿ, * e ** não significativo, significativos a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

Outros isômeros de inositol são também adsorvidos e o seu grau de sorção decresce com o decréscimo do número de grupos fosfato na molécula de inositol (Stevensom, 1994; Addiscott & Thomas, 2000).

Para os tratamentos com AH, a aplicação de IHP acarretou maior incremento no FDP (Quadro 4). Tal fato sugere a possibilidade do P aplicado via KH₂PO₄ ter sido complexado pelo AH aplicado, o que ocasionaria um novo dreno para P, diminuindo o dreno resina, e conseqüentemente o fluxo difusivo. Pelas figuras 1 a 3 percebe-se a estreita relação entre Pt e Po para os tratamentos com AH, mesmo quando da utilização de fonte inorgânica (KH₂PO₄), o que reforçaria essa possibilidade de um dreno adicional. Alternativamente, o efeito dos AH é maior quando da utilização do IHP devido sua maior energia de adsorção pelo solo.

Para Brannon & Sommers (1985) grande parte do P orgânico no solo está associado a compostos orgânicos de alto peso molecular, formando ligações covalentes fosfato-ester-amino, podendo também estar complexado com Fe e Al às substâncias húmicas. Embora o P possa ocorrer como Pi nesses complexos, é funcionalmente equivalente ao Po, pois sua transformação está condicionada à da matéria orgânica.

O tratamento térmico

O tratamento térmico acarretou aumento no fluxo difusivo de P, para todos os fatores estudados (Quadro 5). O aumento no FDP pode ser em parte explicado pela morte dos microrganismos do solo resultando no aumento no conteúdo de P na solução do solo, sendo este proveniente dos processos de decomposição e mineralização das células microbianas, aumentando conseqüentemente o fluxo difusivo deste elemento. O P solúvel (monoésteres) é rapidamente liberado para a solução do solo, enquanto o P não solúvel em água (diésteres, fosfonatos e polifosfatos) permanece no resíduo e é liberado pela mineralização do esqueleto carbônico (McGill & Cole, 1981; Thian et al., 1992). Ainda existe a possibilidade de maior tempo de atuação dos ácidos orgânicos no processo de bloqueio dos sítios de adsorção, em virtude da diminuição do processo de decomposição microbiana, principalmente nos primeiros dias de incubação (Figura 1). A relativa contribuição de cada fator ainda não está bem estabelecida; entretanto, observa-se à importância da biomassa microbiana na dinâmica de P no solo.

O tratamento térmico, para o LV, pode não ter sido eficiente em eliminar os microrganismos, à medida que solos argilosos possuem maior capacidade para proteger (direta e indiretamente) a biomassa microbiana do que arenosos (Stotzky, 1986). Este fato pode ser observado pelo comportamento semelhante para os resultados na presença e ausência do tratamento térmico, no LV (Figura 1 a 3).

Nesse sentido, observa-se que o FDP está diretamente relacionado com a atividade da biomassa microbiana. Valores máximos de biomassa são alcançados para o período de quatro dias (Capítulo 1), coincidindo com o aumento FDP. A partir do decréscimo da atividade microbiana, diminui-se a ciclagem de P neste compartimento biológico, favorecendo o aumento da adsorção, diminuindo o FDP. Embora o processo de imobilização microbiana seja, algumas vezes, considerado um aspecto negativo, ele pode se tornar interessante visto ser um processo temporário e, portanto, constituindo um reservatório potencial de nutrientes para as plantas (Paul & Clark, 1989), principalmente para solos tropicais, evitando a adsorção prévia.

O incremento médio no fluxo difusivo de P, quando se comparam a presença e ausência do tratamento térmico, para o AC, foi de 18,32% e 9,60% no LVA e 19,93% e 9,81% no LV, para o KH_2PO_4 e IHP respectivamente (Figura 1). Para o AH, o incremento médio foi de 20,44% e 36,94% no LVA e 2,35% e 14,16% no LV, para a utilização de KH_2PO_4 e IHP respectivamente (Figura 1).

Quadro 5 - Contrastes médios para os tratamentos com e sem tratamento térmico dentro dos diferentes ácidos (AC e AH), fontes de fósforo (KH₂PO₄ e IHP) e solos estudados (LV e LVA) para fósforo total (Pt), fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po)

Tratamento	Pt	Pi	Po
----- C3 -----			
----- mmol m ⁻² s ⁻¹ -----			
AC d\ LVA d\ KH ₂ PO ₄	0,81**	-1,63**	2,72**
AC d\ LVA d\ IHP	0,15 ^{ns}	0,12 ^{ns}	0,02 ^{ns}
AH d\ LVA d\ KH ₂ PO ₄	0,26 ^o	0,01 ^{ns}	0,25 ^o
AH d\ LVA d\ IHP	0,64**	0,01 ^{ns}	0,22**
AC d\ LV d\ KH ₂ PO ₄	1,00**	0,31**	0,69**
AC d\ LV d\ IHP	0,40 ^o	0,02 ^{ns}	0,38 ^o
AH d\ LV d\ KH ₂ PO ₄	0,10 ^{ns}	0,08 ^{ns}	0,02 ^{ns}
AH d\ LV d\ IHP	0,65*	0,02 ^{ns}	0,63*

C₃ = com vs sem tratamento térmico (+,-); AC = ácido cítrico; AH = ácidos húmicos; LV = Latossolo Vermelho; LV = Latossolo Vermelho; LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo; LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo; IHP = hexafosfato de inositol; Pt = fósforo total; Pi = fósforo inorgânico; Po = fósforo orgânico.

* e ** Significativos a 5 e 1%.

6. CONCLUSÕES

O ácido cítrico foi mais eficiente que os ácidos húmicos em aumentar o fluxo difusivo de P, nos solos;

A aplicação de ácido cítrico aumentou o fluxo difusivo de P aplicado na forma de KH₂PO₄; Por outro lado, os ácidos húmicos foram mais eficientes em aumentar o fluxo difusivo de P, quando este foi aplicado na forma de inositol hexafosfato;

O período de incubação influenciou o fluxo difusivo de P, ocorrendo aumento inicial no fluxo difusivo de P, seguido de seu decréscimo. A amplitude desse efeito variou conforme o solo utilizado;

O tratamento térmico acarretou aumento no fluxo difusivo de P, independente do ácido, da fonte de P utilizada e do solo utilizado;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Addiscott, T.M. & Thomas, D. Tillage, mineralization and leaching: phosphate. *Soil Tillage Res.*, 53:255-273, 2000.
- 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. & Ribeiro, A.C. Calagem. In: Ribeiro, A.C.; Guimarães, P.T.G. & Alvarez V, V.H. *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª aproximação*. Viçosa, MG. 1999. p. 43-60.
- Alvarez V, V.H.; Novais, R.F.; Dias, L.E. & Oliveira, J.A. Determinação e uso de fósforo remanescente, *Boletim informativo SBCS*, Viçosa, 52:27-32, 2000.
- Anderson, G. Assessing organic phosphorus in soils. In: Khasaweneh, F.E.; Sample, E.C. & Kamprath, E.J. (eds.) *The role of phosphorus in agriculture*. Madison, ASA/CSSA/SSSA, 1980. p.411-431.
- Anderson, G.; Williams, E.G. & Moir, J.O. A comparison of the sorption of inorganic orthophosphate and inositol hexaphosphate by six acid soils. *J. Soil Sci.*, 25:51-62, 1974.
- Andrade, F.V.; Mendonça, E.S.; Alvarez V., V.H. & Novais, R.F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:1003-1011, 2003.
- Beauchemin, S.; Simard, R.R. & Cluis, D. Phosphorus sorption-desorption kinetics of soil under contrasting land uses. *J. Environ. Qual.*, 25:1317-1325, 1996.
- 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.

- Brannon, C.A. & Sommers, L.E. Stability and mineralization of organic phosphorus incorporated into model humic polymers. *Soil Biol. Biochem*, 17:221-227, 1985.
- Costa, J.P.V. Fluxo difusivo de fósforo e de potássio em Latossolos. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. 67p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1998.
- 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.
- Eghball, B.; Binford, G.D. & Baltensperger, D. Phosphorus movement and adsorption in a soil receiving long-term manure and fertilizer application. *J. Environ. Qual.*, 25:1339-1343, 1996.
- Hannapel, R.J.; Fuller, W.H.; Bosma, S. & Bullock, J.S. Phosphorus movement in a calcareous soil: I. Predominance of organic forms of phosphorus in phosphorus movement. *Soil Sci.*, 97:350-357, 1964.
- Hayes, M.H.B.; Maccarty, P.; Malcolm, R.L. & Swift, R.S. The search for the structure: setting the scene. In: Hayes, M.H.B.; MacCarthy, P.; Malcolm, R.L. & Swift, R.S. (eds.). *Humic substances II. In search for the structure.* Chichester, 1989. p.689-733.
- Jones, D.L.; Dennis, P.G.; Owen, A.G. & van Hees, P.A.W. Organic acid behaviour in soils - misconceptions and knowledge gaps. *Plant Soil*, 248:31-41, 2003.
- Kirk, G.J.D. A model of phosphate solubilization by organic anion excretion from plant roots. *Eur. J. Soil Sci.*, 50:369-378, 1999.
- Leytem, A.B.; Mikkelsen, R.L. & Gilliam, J.W. Sorption of organic phosphorus compounds in Atlantic coastal plain soils. *Soil Sci.*, 167:652-658, 2002.
- Lopez-Hernandes, 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.
- Mcguill, W.B. & Cole, C.V. Comparative aspects of cycling of organic C, N, S and P through soil organic matter. *Geoderma*, 26:267-286, 1981.

- Novais, R.F.; Neves, J.C.L. & Barros, N.F. Ensaio em ambiente controlado. In: Oliveira, A.J.; Garrido, W.E.; Araújo, J.D. & Lourenço, S. Métodos de pesquisa em fertilidade do solo. EMBRAPA-SAE, Brasília, 1991. p.189-254.
- Novais, R.F. & Smyth, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- Paul, E.A. & Clark, F.E. Soil microbiology and biochemistry. Califórnia, Academic Press, 1989. 275p.
- Qualls, R.G. Biodegradability of humic substances and other fractions of decomposing leaf litter Soil Sci. Soc. Am. J., 68:1705-1712, 2004.
- Raij, B.V. & Quaggio, J.A. Métodos de análises de solo para fins de fertilidade. Campinas, 1983, 31p. Boletim técnico N° 81.
- Ruiz, H.A.; Ferreira, G.B. & Pereira, J.B.M. Estimativa da capacidade de campo de Latossolos e Neossolos Quartzarênicos pela determinação do equivalente umidade. R. Bras. Ci. Solo, 27:389-393, 2003.
- 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.
- Stevenson, F.J. Humus Chemistry: genesis, composition, reactions. 2ed. New York. John Wiley, 1994. 496p.
- Stevenson, F.J. Cycles of: Carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients. New York: John Wiley & Sons, 1986. 380p.
- Stotzky, G. Influence of soil mineral colloids on metabolism processes, growth, adhesion, and ecology of microbes and viruses. In: Huang, P.M. & Schnitzer, M. (eds.) Interaction of soil minerals with natural organics and microbes. Madison: SSSA Spec. Publ. no 17, WI. 1986. p.305-428.

- Strom, L.; Owen, A.G.; Godbold, D.L. & Jones, D.L. Organic acid mediated P mobilization in the rhizosphere and uptake by maize roots. *Soil Biol. Biochem.*, 34:703-710, 2002.
- Thian, G.; Kang, B.T. & Brussard, L. Biological effects of plant residues with contrasting chemical compositions under humid tropical conditions – decomposition and nutrients release. *Soil Biol. Biochem.*, 24:1051-1060, 1992.
- 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.
- van Hees, P.A.W.; Jones, D.L. & Godbold, D.L. Biodegradation of low molecular weight organic acids in forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, 34:1261-1272, 2002.
- van Veen, J.A.; Ladd, J.N. & Amato, M. Turnover of carbon and nitrogen through the microbial biomass in a sandy loam and a clay soil incubated with [¹⁴C(U)] glucose and [¹⁵N] (NH₄)₂SO₄ under different moisture regimes. *Soil Biol. Biochem.*, 17:747-756, 1985.
- Villani, E.M.; Novais, R.F.; Barros, N.F.; Fontes, L.E.F. & Neves, J.C.L. Difusão de fósforo em solos com diferentes texturas e níveis de umidade. *R. Bras. Ci. Solo*, 17:343-347, 1993.
- 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.

APÊNDICE

Quadro 1A - Análise de variância do fluxo difusivo para o fósforo total (Pt), fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po) em amostras de solos que receberam aplicações de ácidos orgânicos e diferentes fontes de P, em diferentes períodos de incubação

FV	GL	Quadrado Médio		
		Pt	Pi	Po
Bloco	3	1,79**	0,04	1,28
Solo (S)	1	220,88**	90,45**	594,01**
Acido (A)	1	56,27**	52,45**	0,07
Tratamento térmico (F)	1	27,43**	0,00	27,57**
Fonte de P (P)	1	54,75**	78,38**	2,11°
Período de incubação (T)	4	481,22**	2,75**	460,71**
S x A	1	61,57**	42,30**	1,80°
S x F	1	0,18	0,94**	1,95°
S x P	1	25,08**	55,63**	6,01*
S x T	4	205,68**	2,17**	214,27**
A x F	1	0,44**	0,09	0,92
A x P	1	163,75**	33,36**	49,29**
A x T	4	9,55**	1,69**	8,55**
F x P	1	0,05	0,18	0,43
F x T	4	4,96**	2,28**	11,52**
P x T	4	2,27*	2,53**	2,35*
S x A x F	1	0,64	0,65**	0,00
S x A x P	1	98,18**	27,23**	21,99**
F x S x P	1	0,02	1,39**	1,73°
F x A x P	1	10,26**	0,29°	14,03**
S x A x T	4	3,58*	1,16**	1,79°
F x S x T	4	6,67**	2,01**	6,89**
F x A x T	4	0,67	2,19**	2,68*
F x P x T	4	2,40°	2,04**	3,79**
S x P x T	4	3,90*	1,59**	2,59*
A x P x T	4	9,22**	1,34**	8,10**
Resíduo	258	1,04	0,16	0,98
CV (%)		7,49	14,74	9,09

°, * e ** Significativos a 10, 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

Quadro 2A – Fluxo difusivo de fósforo total (Pt) fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po) extraível por resina de troca aniônica influenciado pela adição de ácido cítrico (AC) e húmicos (AH), para as diferentes fontes de P, na ausência e presença do tratamento térmico, nos diferentes períodos de incubação, para o Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA)

Variável	Período (dia)	AC		AH	
		KH ₂ PO ₄	IHP	KH ₂ PO ₄	IHP
----- mmol m ⁻² s ⁻¹ -----					
Sem tratamento térmico					
Pt	2	4,85	1,80	1,28	0,82
	4	6,65	1,77	1,05	2,37
	6	7,21	1,62	1,28	1,74
	10	4,30	1,11	0,91	1,67
	15	1,24	0,67	0,53	0,27
	Média Fonte P		4,85	1,40	1,01
Média Ácido org.			3,12		1,19
Pi	2	4,19	0,50	0,90	0,17
	4	5,53	0,51	0,89	0,10
	6	5,61	0,40	0,82	0,12
	10	2,96	0,28	0,73	0,17
	15	0,75	0,30	0,37	0,18
	Média Fonte P		3,81	0,40	0,74
Média Ácido org.			2,10		0,44
Po	2	0,66	1,31	0,38	0,65
	4	1,12	1,26	0,16	2,27
	6	1,60	1,22	0,46	2,62
	10	1,34	0,83	0,19	1,50
	15	0,49	0,37	0,16	0,09
	Média Fonte P		1,04	1,00	0,27
Média Ácido org.			1,02		0,85
Com tratamento térmico					
Pt	2	5,16	1,35	1,26	0,92
	4	6,44	1,43	1,21	3,15
	6	7,22	3,15	2,16	4,16
	10	6,42	1,07	1,07	1,50
	15	3,05	0,72	0,65	0,32
	Média Fonte P		5,66	1,54	1,27
Média Ácido org.			3,60		1,64
Pi	2	0,58	0,58	0,95	0,22
	4	1,31	0,53	0,98	0,13
	6	2,43	0,44	0,81	0,13
	10	4,41	0,72	0,64	0,12
	15	2,16	0,34	0,40	0,20
	Média Fonte P		2,18	0,52	0,75
Média Ácido org.			1,35		0,46
Po	2	5,98	0,77	0,31	0,69
	4	5,13	0,89	0,23	2,02
	6	4,79	2,71	1,35	4,04
	10	2,02	0,35	0,44	1,38
	15	0,90	0,38	0,25	0,12
	Média		3,76	1,02	0,52
Média Ácido org.			2,39		1,08

Quadro 3A – Fluxo difusivo de fósforo total (Pt) fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po) extraível por resina de troca aniônica influenciado pela adição de ácido cítrico (AC) e húmicos (AH), para as diferentes fontes de P, na ausência e presença do tratamento térmico, nos diferentes períodos de incubação, para o Latossolo Vermelho (LV)

Variável	Período (dia)	AC		AH	
		KH ₂ PO ₄	IHP	KH ₂ PO ₄	IHP
----- mmol m ⁻² s ⁻¹ -----					
Sem tratamento térmico					
Pt	2	2,05	2,22	2,80	2,62
	4	8,12	10,35	11,74	11,50
	6	5,35	5,24	5,78	5,26
	10	3,82	0,62	0,14	0,26
	15	0,72	0,17	0,44	0,15
Média Fonte P		4,01	3,72	4,18	3,96
Média Ácido org.			3,87		4,07
Pi	2	0,20	0,06	0,08	0,04
	4	0,18	0,06	0,08	0,05
	6	0,12	0,09	0,25	0,04
	10	0,14	0,07	0,09	0,04
	15	0,12	0,11	0,11	0,10
Média Fonte P		0,15	0,08	0,12	0,06
Média Ácido org.			0,11		0,09
Po	2	1,85	2,16	2,72	2,59
	4	7,94	10,29	11,66	11,45
	6	5,23	5,16	5,53	5,22
	10	3,69	0,55	0,05	0,21
	15	0,59	0,06	0,32	0,04
Média Fonte P		3,86	3,64	4,06	3,90
Média Ácido org.			3,75		3,98
Com tratamento térmico					
Pt	2	2,42	1,82	2,22	2,55
	4	13,40	11,78	14,12	12,06
	6	6,66	4,16	2,94	5,95
	10	1,76	2,35	1,76	2,35
	15	0,82	0,51	0,34	0,13
Média Fonte P		5,01	4,12	4,28	4,61
Média Ácido org.			4,57		4,44
Pi	2	0,85	0,10	0,15	0,07
	4	0,40	0,11	0,21	0,07
	6	0,49	0,07	0,12	0,08
	10	0,38	0,08	0,38	0,08
	15	0,18	0,13	0,14	0,10
Média Fonte P		0,46	0,10	0,20	0,08
Média Ácido org.			0,28		0,14
Po	2	1,57	1,72	2,06	2,47
	4	13,00	11,67	13,91	11,99
	6	6,17	4,09	2,82	5,88
	10	1,38	2,27	1,38	2,27
	15	0,64	0,37	0,21	0,03
Média Fonte P		4,55	4,02	4,08	4,53
Média Ácido org.			4,29		4,30

CAPÍTULO 5

FRAÇÕES DE FÓSFORO EM SOLO COM AGRICULTURA ORGÂNICA SOB INFLUÊNCIA DA ADUBAÇÃO VERDE

1. RESUMO

Estudos relacionados à dinâmica de P em vários sistemas agrícolas indicam que a mineralização do P orgânico é responsável, em grande parte, pelo suprimento deste elemento para as plantas, estimulando pesquisas a respeito da dinâmica de P em solos tropicais. O objetivo deste trabalho foi discriminar e quantificar os compartimentos de P ao longo do perfil do solo sob condições diferenciadas de manejo. A área de estudo localiza-se na região da Chapada da Ibiapaba - CE, sob Neossolo Quartzarênico órtico, onde se desenvolve sistema orgânico de produção de acerola. A coleta das amostras do solo foi realizada nas áreas com prévia incorporação da adubação verde (leguminosas/gramíneas), na linha (ACAV_L) ou na entrelinha (ACAV_{EL}) de plantio; áreas que não receberam adubação verde, na linha (ASAV_L) e na entrelinha (ASAV_{EL}) de plantio, além de área sob vegetação nativa (M), em cinco profundidades (0-5; 5-10; 10-20; 20-40 e 40-60 cm). Realizou-se o fracionamento de P proposto por Hedley et al. (1982), modificado. De maneira geral, comparando-se o efeito da incorporação (ACAV) ou não (ASAV) da adubação verde no sistema de manejo, os valores de P total (Pt), P inorgânico (Pi) e P orgânico (Po) foram consistentemente superiores, principalmente para as formas lábeis (P-resina e P-bicarbonato) e moderadamente lábeis de P (P-NaOH 0,1 mol L⁻¹), quando da utilização da adubação verde (ACAV). O compartimento de P orgânico total representou cerca de 55,8% para área M; 58,9% para ASAV_L e 58,8% para ASAV_{EL}; 64,2% para ACAV_L e 61,1% para ACAV_{EL}. A prévia incorporação da adubação verde exerceu influência sobre as frações estudadas entre as áreas de manejo orgânico, promovendo incremento no compartimento lábil de P. O manejo conduzido nas linhas entre os sistemas de manejo orgânico possibilitou aumento dos compartimentos mais lábeis de P ao longo da linha de plantio em relação à entrelinha, assim como o aumento dos teores de P em profundidade. O sistema de manejo que promoveu maior movimentação de P em profundidade foi o ACAV, alertando para a necessidade de monitoramento e desenvolvimento de estratégias de manejo que evitem perdas de P para ambientes aquáticos.

Termos de indexação: agricultura orgânica, fracionamento de fósforo, lixiviação

CHAPTER 5

PHOSPHORUS FORMS IN SOIL ORGANIC AGRICULTURE UNDER GREEN MANURE

2. SUMMARY

Studies on the dynamics of phosphorus (P) in several agricultural systems indicate that the mineralization of organic P plays an important role on supplying this element to plants. The aim of the present study was determine the effect of cultivating green manure species on P fractions at different depths of a soil organically farmed with Acerola (*Malpighia spp*). The study site is located in Ibiapaba County – Ceará State, Brazil and the soil is a Quartzpsament. Soil samples (4 replicates) were collected from plots that had not been cultivated with green manures (control - ASAV) and from plots that were cultivated with a mix of green manures (ACAV). Samples were colleted in the 0-5; 5-10; 10-20; 20-40; 40-60 cm soil layers, both in between plant rows (ASAV_{EL} or ACAV_{EL}) or in the plant row (ASAV_L or ACAV_L). For comparison purposes the same soil under native vegetation (M) was also sampled. Soil P fractions were determined through the sequential extraction technique (Hedley et al., 1982), modified. The previous incorporation of the green manure influenced the soil P fractions, incrementing the labile P pools. It was found that, in general, the concentration of total P (Pt), inorganic P (Pi) and organic P (Po) in the labile forms (P-resin and P-bicarbonate) and moderately labile forms (P-NaOH 0.1 mol L⁻¹) were higher in the soil that was cultivated with green manures. The total organic P pool represented 55,79% in area M; 58,91% in ASAV_L and 58,85% for ASAV_{EL}; 64,16% for ACAV_L and 61,12% for ACAV_{EL}. The organic management increased soil labile P pools in the plant row at a greater extent when compared to that between rows. There was also a substantial increase in transport of P to deeper soil layers, with a more pronounced movement in the soil previously cultivated with green manures.

Index terms: soil management, organic agriculture, phosphorus sequential extraction, P transport

3. INTRODUÇÃO

O estudo da dinâmica de formas de P no solo vem recebendo maior atenção nos últimos anos. Muitos deles têm demonstrado que certos compartimentos (especialmente o compartimento de P orgânico) possuem um papel vital na ciclagem de P e na nutrição de plantas (Hedley et al., 1982; Addiscott & Thomas, 2000), podendo contribuir substancialmente para a disponibilidade de P para as plantas (Domodar Reddy et al., 2000) especialmente em solos tropicais, com elevada capacidade de adsorção de P.

Estudos relacionados à dinâmica de P em vários sistemas agrícolas indicam que a mineralização do P orgânico é responsável, em grande parte, pelo seu suprimento para as plantas (Adepetu & Corey, 1975; Hedley et al, 1982; Addiscott & Thomas, 2000; Rheinheimer et al., 2000). Esses estudos têm estimulado pesquisas a respeito da dinâmica de P no solo, enfatizando a necessidade de avanços no conhecimento sobre estes compartimentos e suas transformações.

Nos solos tropicais, grande parte do P total está indisponível para a utilização imediata pelas plantas e trabalhos têm sido desenvolvidos visando o melhor entendimento das causas de deficiência, assim como as relações entre as formas disponíveis e indisponíveis, orgânicas e inorgânicas de P em diversas situações de uso e manejo do solo (Araújo et al., 1993; Araújo & Salcedo, 1997; Silva & Raij, 1999).

No solo, o P ocorre em formas inorgânicas (Pi) e orgânicas (Po), com diferentes graus de labilidade (Dalal, 1977), sendo estas: fração lábil, fração moderadamente lábil; fração de labilidade restrita e fração não-lábil, todas com seus compartimentos orgânicos e inorgânicos (Hedley et al., 1982; Camargo et al., 1999). O conhecimento desses compartimentos tem como vantagem a obtenção de informações sobre a disponibilidade de P a curto, médio e longo prazo, podendo também ser empregado para acompanhar modificações nas formas de P no solo (Araújo & Salcedo, 1997), especialmente em situações que envolvem o uso de fertilizantes e o manejo do solo (Rheinheimer et al., 2000).

A manutenção das formas orgânicas ocorre como variável da manutenção da matéria orgânica do solo, e as formas inorgânicas dependem do estágio químico de intemperização do solo, que está intimamente relacionado com a mineralogia e o pH do solo, dentre outros fatores (Novais & Smyth, 1999).

Para a compreensão da dinâmica de P no solo há necessidade de se conhecer seus diferentes compartimentos no solo. Para tal, têm sido utilizadas diferentes soluções extratoras com distintas capacidades de extração (Silva & Raij, 1999). Entre os métodos de fracionamento de P, o mais utilizado é o de Hedley et al. (1982), que se baseia na extração seqüencial de formas lábeis, moderadamente lábeis e de labilidade restrita, individualizando as formas inorgânicas e orgânicas e quantificando-as.

A avaliação da distribuição de P no perfil do solo pode também, auxiliar no entendimento dos processos que governam a lixiviação das diferentes fontes de P no solo. Estudos envolvendo o P, focado seu ciclo, especialmente no que diz respeito ao compartimento e a dinâmica da fração orgânica no solo, a dinâmica de P nos diferentes resíduos vegetais ou animais, assim como às transferências entre solo e os ambientes aquáticos são de extrema importância no desenvolvimento de estratégias de manejo, que por um lado tentam suprir as exigências das culturas e, por outro lado, tendem a evitar perdas para o ambiente. Conhecer o efeito da adubação orgânica sobre as frações de P no solo, ajudam na obtenção de informações importantes para o manejo adequado deste nutriente. O objetivo deste trabalho foi quantificar os diferentes compartimentos das frações de P (inorgânico e orgânico) e sua distribuição ao longo do perfil do solo, sob condições diferenciadas de manejo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

A área de estudo localiza-se na região da Chapada da Ibiapaba, situada no km 334 da BR 220 no município de Ubajara-CE (latitude 3°51'12''S e longitude 41°5'10''W). O clima é o Amw (tropical chuvoso de monção) segundo classificação de Köppen. A temperatura média anual da região é de 28° C e a precipitação média de 640 mm ano⁻¹ (Xavier, 2004).

4.1 Histórico de uso das áreas

Em um Neossolo Quartzarênico órtico desenvolve-se um sistema de produção de acerola com adubação orgânica em grande escala. Antes do manejo orgânico, e imediatamente após a retirada da mata nativa, esta área esteve sob manejo convencional entre os anos de 1991 a 1997, tendo como cultura principal o maracujá. A partir do ano de 1998 adotou-se exclusivamente o sistema de produção orgânico.

Área com adubação verde (ACAV)

Área sob manejo orgânico, implantada entre os meses de julho a dezembro de 1998, compondo-se de um talhão com quatro quadras de acerola, cada uma medindo 10 ha, possuindo quatro fileiras com 155 plantas. Antes da implantação dessa área, ela foi cultivada com morango e melancia entre os anos de 1991 a 1997 sob sistema de produção convencional. No preparo da área para a produção orgânica, foi realizada a adubação verde (Quadro 1), totalizando um conteúdo de massa verde incorporada ao solo de 45 t ha^{-1} , 1.700 kg ha^{-1} de calcário dolomítico na correção do solo, 500 kg ha^{-1} de fosfato natural (Gafsa) e 300 kg ha^{-1} de gesso agrícola. No plantio da acerola adicionou-se 300 g de fosfato natural (Gafsa) por cova. A adubação orgânica foi realizada por meio da adição de 22 kg de composto orgânico por planta na linha, duas vezes ao ano, num intervalo de seis meses, totalizando um aporte de aproximadamente $25 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (Quadros 2 e 3).

Quadro 1 – Quantidade de sementes e composição das espécies utilizadas na adubação verde

Leguminosas/Gramíneas	Quantidade de sementes
	kg ha ⁻¹
Milho	24
Feijão Porco	16
Girassol	8
Mamona	5
Calopogônio	4
Milheto	2
<i>Crotalaria juncea</i>	10
<i>Crotalaria spectabilis</i>	10
Mucuna preta	16
Feijão Guandu	16
Lab Lab	12
Sorgo	3
Feijão Moita	12

Fonte: Fazenda Amway Nutrilite do Brasil

Quadro 2 – Proporção dos diferentes resíduos orgânicos usados na produção do composto orgânico aplicado na linha de cultivo

Natureza do material	Proporção no conteúdo total de composto produzido (%)
Bagaço de cana	48,2
Resíduo de acerola	5,4
Esterco de gado	14,4
Esterco de galinha	10,0
MB4 (rocha magnesiana moída)	3,0
Fosfato natural (Gafsa)	1,0
Água	30,0

Fonte: Fazenda Amway Nutrilite Brasil

Quadro 3 - Características química do composto orgânico aplicado na linha de cultivo

Característica	
pH em água (1:2,5)	5,30
Relação C/N	10,14
	g kg ⁻¹
Umidade	182,3
C orgânico	223,25
Nitrogênio	21,6
Potássio	8,20
Cálcio	42,3
Magnésio	5,50
Enxofre	10,6
Fósforo	11,0
Ferro	0,09
Manganês	0,25
Cobre	0,01
Zinco	0,07
Boro	0,20

Aplicou-se bagana de carnaúba como cobertura morta nas linhas nos dois primeiros anos de cultivo, representando um total de 36 t ha⁻¹. A produtividade da área foi de 12 kg de acerola por planta a partir do segundo ano de implantação, e de 20 a 25 kg planta⁻¹ a partir do quarto ano. Nas entrelinhas, no início do período chuvoso, são cultivados calopogônio, soja perene e capim buffel cinza. Antes da

floração dessas espécies, realizou-se roçada mecânica nas entrelinhas depositando a massa verde nas linhas. Utilizou-se sistema de irrigação localizado tipo microaspersão com vazão de 22 L h^{-1} , durante três horas por dia. A coleta das amostras de solo foi realizada nas linhas (ACAV_L) e entrelinhas (ACAV_{EL}).

Área Sem Adubação Verde (ASAV)

Esta área localiza-se ao lado da anteriormente descrita, implantada em dezembro de 1998. De forma similar à anterior, este talhão é composto de quatro quadras de acerola com dimensão total de 40 ha. O histórico e manejo é semelhante ao da área anterior, entretanto essa área diferencia-se por não ter sido feita a adubação verde antes de sua implantação. De modo semelhante à área anterior, a amostragem foi realizada nas linhas (ASAV_L) e entrelinhas (ASAV_{EL}).

Área de Mata Nativa (M)

Área sob vegetação nativa, com vegetação caracterizada por “Carrasco” com produção de biomassa inferior a 15 t ha^{-1} . Apresenta grande proporção de cipós entre as espécies existentes, e espécies arbóreas com altura variando de 2 a 4 m.

4.2 Coleta e caracterização das amostras de solo

Em setembro de 2002 foram coletadas amostras do solo (Quadro 4), nas profundidades de 0 - 5, 5 - 10, 10 - 20, 20 - 40 e 40 - 60 cm. A amostragem consistiu na abertura trincheiras nas áreas selecionadas, totalizando um número de três repetições. As amostras foram secas, destorroadas e passadas em peneira de malha de 2 mm e submetidas ao fracionamento de P pelo método de Hedley et al. (1982), modificado (Camargo et al., 1999). Esse fracionamento de P quantifica as frações mais lábeis, consideradas disponíveis, extraídas com resina trocadora de ânions (fósforo inorgânico - Pi-res e orgânico - Po-res), seguida por extração com NaHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ do fósforo inorgânico (Pi-bic) e orgânico (Po-bic), este último correspondendo ao P lábil adsorvido na superfície do solo. A extração seguinte com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ identifica o reservatório de P inorgânico (Pi-hid1) e orgânico (Po-hid1), considerado moderadamente lábil, especialmente Pi-hid, por ser fortemente adsorvido aos compostos de Fe e de Al. A extração com HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ identifica o reservatório de P inorgânico (Pi-HCl) de labilidade restrita, seguida pela extração com NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ identificando formas estáveis de Po e insolúveis de Pi. A última extração, com H_2SO_4 1 mol L^{-1} (Pi-ac), define o P relacionado com minerais, como apatita, ou com P

Quadro 4 - Características físicas e químicas de amostra do Neossolo quartzarênico órtico sob condições diferenciadas de manejo (ACAV, ASAV e M)

Característica	ASAV	ACAV	M
Argila (g kg ⁻¹) ^{1/}	50	60	60
Silte (g kg ⁻¹) ^{1/}	50	50	40
Areia grossa (g kg ⁻¹) ^{1/}	520	430	380
Areia fina (g kg ⁻¹) ^{1/}	380	460	520
C Org. (g kg ⁻¹) ^{2/}	7,26	7,78	7,12
pH-H ₂ O ^{3/}	5,78	5,62	5,58
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	0,00	0,00	0,00
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	1,59	1,21	1,15
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	0,67	0,41	0,49
K ⁺ (mg dm ⁻³) ^{5/}	87,00	85,25	108,50
P (mg dm ⁻³) ^{5/}	62,03	109,08	37,83
Zn (mg dm ⁻³) ^{5/}	11,36	29,18	18,03
Fe (mg dm ⁻³) ^{5/}	7,35	23,88	11,45
Mn (mg dm ⁻³) ^{5/}	5,00	34,20	5,95
Cu (mg dm ⁻³) ^{5/}	11,36	29,18	18,03

^{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; ASAV: área sem adubação verde; ACAV: área com adubação verde; M: área de mata nativa

ocluso em solos mais intemperizados. O resíduo dessas quatro extrações é digerido com H₂SO₄/H₂O₂ (P-resid), determinando-se, então, as formas mais estáveis de Po e as mais insolúveis de Pi (Hedley et al., 1982; Araújo et al., 1993).

Os dados foram submetidos à análise de variância. O sistema de manejo foi avaliado por meio da comparação de médias por contrastes, enquanto o efeito da profundidade foi avaliado pela diferença mínima significativa (DMS), a 1% pelo teste de Tuckey.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fracionamento de P

Os teores de P das diferentes frações variaram dentro dos sistemas de manejo estudados (Quadro 5 e 6). Com a utilização do sistema de manejo orgânico verifica-se a manutenção, em teores mais elevados, das formas de P de maior labilidade. O material orgânico adicionado ao solo pode promover modificações na dinâmica dos compartimentos de P, aumentando o tempo de ciclagem no compartimento lábil (biomassa microbiana), formando compostos com o P na solução do solo (Brannon & Sommers, 1985), diminuindo a intensidade de adsorção de P (Andrade et al., 2003).

Quadro 5 – Teores de fósforo total (Pt), fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po), para os diferentes extratores utilizados em amostras dos diferentes sistemas de manejo (M, ASAV_L, ASAV_{EL}, ACAV_L e ACAV_{EL})

Prof (cm)	Pt-res	Pi-res	Po-res	Pt-bic	Pi-bic	Po-bic
	----- mg dm ⁻³ -----					
Área de mata nativa (M)						
0 - 5	5,39	1,86	3,53	19,16	11,78	7,38
5 - 10	2,71	0,22	2,49	10,45	6,14	4,31
10 - 20	2,32	0,14	2,18	8,71	5,19	3,52
20 - 40	2,32	0,14	2,18	11,32	4,67	6,65
40 - 60	2,32	0,14	2,18	9,58	4,58	5,00
média	3,01	0,50	2,51	11,84	6,47	5,37
DMS1	0,90	0,41	0,62	1,54	4,58	4,66
Área sem Adubação Verde - linha (ASAV_L)						
0 - 5	17,22	7,16	10,06	63,57	31,38	32,18
5 - 10	16,83	7,43	9,40	58,34	31,04	27,30
10 - 20	7,55	3,22	4,33	50,51	27,57	22,94
20 - 40	5,61	2,01	3,60	48,76	29,91	18,85
40 - 60	6,00	2,09	3,91	66,18	38,58	27,59
média	10,64	4,38	6,26	57,47	31,70	25,77
DMS1	4,38	3,20	3,80	5,22	3,18	10,82
Área sem Adubação Verde – entre linha (ASAV_{EL})						
0 - 5	12,19	5,79	6,40	50,51	27,13	23,37
5 - 10	11,03	5,17	5,86	44,41	24,01	20,40
10 - 20	10,90	4,35	6,63	40,06	22,19	17,87
20 - 40	4,84	1,35	3,49	27,86	16,90	10,97
40 - 60	4,06	0,80	3,26	26,12	15,08	11,05
média	8,62	3,49	5,13	37,79	21,06	16,73
DMS1	5,30	3,91	2,07	7,49	3,85	4,80
Área com Adubação Verde – linha (ACAV_L)						
0 - 5	30,38	17,18	13,20	217,69	57,93	159,77
5 - 10	12,00	5,79	6,20	79,24	31,38	47,86
10 - 20	7,35	3,14	4,21	40,06	21,93	18,13
20 - 40	6,58	2,25	4,33	46,15	23,84	22,31
40 - 60	7,16	2,48	4,68	50,51	28,78	21,72
média	12,69	6,17	6,52	86,73	32,77	53,96
DMS1	8,38	5,10	3,35	28,99	3,90	52,75
Área com Adubação Verde – entre linha (ACAV_E)						
0 - 5	15,48	7,12	8,36	64,44	40,32	24,12
5 - 10	21,67	11,10	10,53	60,08	33,29	26,79
10 - 20	14,51	7,08	7,43	71,40	39,89	31,52
20 - 40	18,77	9,30	9,46	58,34	32,43	25,92
40 - 60	7,93	3,10	4,83	46,15	26,70	19,45
média	15,67	7,55	8,12	60,08	34,52	25,56
DMS1	7,82	3,95	4,09	19,69	18,27	5,34
DMS2 0 - 5	9,78	6,77	5,28	18,83	39,66	50,33
DMS2 5 - 10	5,82	5,19	2,95	7,66	4,20	11,49
DMS2 10 - 20	4,17	3,02	2,08	13,68	7,27	9,60
DMS2 20 - 40	4,86	2,73	2,21	25,44	16,65	9,13
DMS2 40 - 60	2,96	2,03	1,09	52,60	31,44	21,21

Continuação...

Prof. (cm)	Pt-hid₁	Pi-hid₁	Po-hid₁	Pt-ác	Pi-ác	Po-ác
	----- mg dm ⁻³ -----					
	Área de mata nativa (M)					
0 - 5	34,42	14,33	20,09	0,67	0,33	0,34
5 - 10	23,80	10,40	13,40	0,24	0,19	0,05
10 - 20	18,63	8,16	10,47	0,19	0,15	0,05
20 - 40	13,45	7,26	6,20	0,19	0,15	0,05
40 - 60	40,06	6,44	33,63	0,19	0,15	0,05
média	26,07	9,32	16,76	0,30	0,19	0,11
DMS1	16,94	2,37	16,72	0,29	0,19	0,41
	Área sem Adubação Verde - linha (ASAV_L)					
0 - 5	47,76	14,70	33,06	2,33	1,85	0,48
5 - 10	40,14	15,19	24,95	1,83	1,62	0,20
10 - 20	37,69	14,82	22,87	0,55	0,15	0,41
20 - 40	23,80	11,10	12,70	0,30	0,15	0,16
40 - 60	26,52	12,90	13,62	0,33	0,17	0,16
média	35,18	13,74	21,44	1,07	0,79	0,28
DMS1	10,24	5,51	4,80	2,27	0,32	0,46
	Área sem Adubação Verde – entre linha (ASAV_{EL})					
0 - 5	42,04	10,77	31,27	0,67	0,17	0,50
5 - 10	40,68	11,35	29,34	0,44	0,17	0,27
10 - 20	37,42	11,80	25,62	0,28	0,17	0,11
20 - 40	23,80	8,36	15,44	0,30	0,15	0,16
40 - 60	15,90	8,24	7,67	0,28	0,15	0,14
média	31,97	10,10	21,87	0,40	0,16	0,24
DMS1	3,68	1,46	3,35	0,23	0,12	0,21
	Área com Adubação Verde – linha (ACAV_L)					
0 - 5	72,54	41,24	31,30	0,78	0,19	0,59
5 - 10	24,62	10,08	14,54	0,35	0,17	0,18
10 - 20	25,16	9,34	15,82	0,55	0,17	0,39
20 - 40	14,54	9,79	4,75	0,44	0,12	0,32
40 - 60	17,41	9,66	7,76	0,53	0,17	0,36
média	30,86	16,02	14,83	0,53	0,16	0,37
DMS1	11,47	13,39	6,69	0,77	0,10	0,72
	Área com Adubação Verde – entre linha (ACAV_L)					
0 - 5	21,46	12,20	9,26	0,55	0,37	0,18
5 - 10	10,65	8,82	1,83	0,30	0,19	0,11
10 - 20	12,98	6,64	6,34	0,19	0,15	0,05
20 - 40	10,61	6,10	4,51	0,19	0,15	0,05
40 - 60	20,34	8,51	11,83	0,19	0,15	0,05
média	15,21	8,46	6,75	0,29	0,20	0,09
DMS1	6,31	4,34	2,69	0,30	0,10	0,16
DMS2 0 - 5	40,99	33,14	17,29	2,36	2,47	0,51
DMS2 5 - 10	13,39	2,67	12,42	2,27	2,18	0,22
DMS2 10 - 20	9,31	1,57	9,19	0,56	0,09	0,55
DMS2 20 - 40	8,56	3,75	5,49	0,46	0,09	0,39
DMS2 40 - 60	19,28	7,03	13,47	1,85	0,09	0,54

Continuação...

Prof. (cm)	Pt-hid ₂	Pi-hid ₂	Po-hid ₂	P-resid	à Pt
	mg dm ⁻³				
Área de mata nativa (M)					
0 - 5	40,81	13,44	27,37	20,91	121,34
5 - 10	48,44	9,24	39,19	11,63	97,26
10 - 20	40,81	7,51	33,30	10,19	80,85
20 - 40	29,37	6,18	23,19	9,99	66,64
40 - 60	33,18	6,38	26,80	13,54	98,87
média	38,52	8,55	29,97	13,25	92,99
DMS1	8,08	2,18	7,23	4,93	25,68
Área sem Adubação Verde - linha (ASAV_L)					
0 - 5	111,11	10,16	100,95	15,93	257,91
5 - 10	71,32	9,04	62,28	14,15	202,61
10 - 20	48,44	7,40	41,03	12,17	156,90
20 - 40	33,18	6,18	27,00	7,87	119,53
40 - 60	72,51	8,32	64,18	14,56	186,09
média	67,31	8,22	59,09	12,94	184,61
DMS1	25,77	2,04	22,48	4,78	24,24
Área sem Adubação Verde – entre linha (ASAV_{EL})					
0 - 5	90,39	9,65	80,74	15,72	211,52
5 - 10	78,95	8,83	70,11	15,11	190,62
10 - 20	59,88	7,91	51,96	10,13	157,24
20 - 40	48,44	6,99	41,44	11,01	116,26
40 - 60	31,27	7,71	23,56	9,10	86,75
média	61,78	8,22	53,56	12,21	152,47
DMS1	13,84	1,20	14,61	4,93	27,16
Área com Adubação Verde – linha (ACAV_L)					
0 - 5	70,90	12,21	58,69	22,00	414,29
5 - 10	67,51	8,63	58,88	17,97	201,68
10 - 20	40,81	8,53	32,28	14,01	127,95
20 - 40	31,27	7,30	23,97	12,17	111,16
40 - 60	29,37	7,20	22,17	15,24	120,22
média	47,97	8,77	39,20	16,28	195,06
DMS1	14,68	5,01	11,41	5,83	66,09
Área com Adubação Verde – entre linha (ACAV_{EL})					
0 - 5	67,97	8,73	59,24	16,33	176,24
5 - 10	52,25	7,40	44,85	13,74	158,70
10 - 20	54,16	8,12	46,04	15,17	168,42
20 - 40	40,81	7,10	33,71	16,33	145,05
40 - 60	67,97	8,12	59,85	19,20	151,79
média	56,63	7,89	48,74	16,16	160,04
DMS1	67,97	8,73	59,24	16,33	176,24
DMS2 0 - 5	26,29	4,50	24,51	7,99	26,29
DMS2 5 -10	16,95	2,39	15,47	5,46	16,95
DMS2 10 - 20	26,10	2,64	27,24	3,36	26,10
DMS2 20 - 40	26,39	1,96	26,27	5,26	26,39
DMS2 40 - 60	25,04	2,49	23,92	5,88	25,04

res = extrator resina; bicarb = extrator bicarbonato de sódio; hid₁ = extrator NaOH 0,1 mol L⁻¹; ac = extrator HCl; hid₂ = extrator NaOH 0,5 mol L⁻¹; P-resid = fósforo residual;

DMS1 = Diferença Mínima Significativa da profundidade dentro do manejo, pelo teste de Tuckey, a 1%

DMS2 = Diferença Mínima Significativa do manejo dentro da profundidade, pelo teste de Tuckey, a 1%

Quadro 6 - Contrastes das médias das frações de P, para fósforo total (Pt), fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po), para os diferentes sistemas de manejo estudados, dentro dos diferentes extratores utilizados

Variável	C1	C2	C3	C4
Pt-res	35,57**	9,10**	2,02**	-2,98**
Pi-res	19,59**	5,85**	0,89	-1,38**
Po-res	15,98**	3,25**	1,13*	-1,6**
Pt-bic	194,69**	51,55**	19,68**	26,65**
Pi-bic	94,16**	14,53**	10,64**	-1,75
Po-bic	100,53**	37,02**	9,04*	28,40**
Pt-hid ₁	8,93*	-21,08**	3,21**	15,65**
Pi-hid ₁	11,04**	0,64	3,64**	7,56**
Po-hid ₁	-2,14**	-21,73**	-0,43	8,08**
Pt-ac	1,17	-0,65*	0,67	0,24°
Pi-ac	0,53	-0,59*	0,63	-0,04
Po-ac	0,54	-0,06°	0,04°	0,28**
Pt-hid ₂	79,60**	-24,49**	5,53°	-8,66*
Pi-hid ₂	-1,10	0,22	0,01	0,88*
Po-hid ₂	80,71**	-24,71**	5,53°	-9,54*
P-resid	4,58*	7,29**	0,73	0,12
Pt soma	320,21**	18,02	32,14	35,02**

C₁ = ASAV_L + ASAV_{EL} + ACAV_L + ACAV_{EL} vs M (++++, 4 -); C₂ = (ACAV_L + ACAV_{EL}) vs (ASAV_L + ASAV_{EL}) (++, - -); C₃ = ASAV_L vs ASAV_{EL} (+, -); C₄ = ACAV_L vs ACAV_{EL} (+, -) Pt = fósforo total; Pi fósforo inorgânico; Po = fósforo orgânico; res = extrator resina; bicarb = extrator bicarbonato de sódio; hid1 = extrator NaOH 0,1 M; ac = extrator HCl; hid2 = extrator NaOH 0,5 M; resid = fósforo residual; soma = somatório fósforo total; ACAV_L = área com adubação verde com coleta de solo na linha; ACAV_{EL} = área com adubação verde com coleta de solo na entre linha; ASAV_L = área sem adubação verde com coleta de solo na linha; ASAV_{EL} = área sem adubação verde com coleta de solo na entre linha; M: área de mata nativa.
°, * e ** Significativos a 10, 5 e 1% respectivamente pelo teste F.

Comparando-se o efeito da adubação verde no sistema de manejo (Quadro 6, C2), os valores de Pt, Pi e Po foram consistentemente superiores para o compartimento lábil de P. O cultivo prévio da adubação verde promoveu incremento no compartimento lábil de P. Este resultado confirma aqueles encontrados por Andrade et al. (2003). Esses autores, trabalhando com experimento de laboratório, observaram que em solos de textura média, a aplicação de fosfato depois da aplicação de material orgânico acarretou aumento da quantidade de P na solução.

O conteúdo de massa verde incorporada via adubação verde (45 t ha⁻¹) possivelmente contribuiu para a incorporação do P ao ciclo biológico e a sua manutenção no ciclo. Sabe-se que a ciclagem de P no solo e a sua dinâmica são controladas por reações físico-químicas (Novais & Smyth, 1999). Porém, em muitas situações em que se promove incremento e, ou, manutenção da matéria orgânica no

solo, as transformações bioquímicas passam a ter um importante papel nesta ciclagem, através do P estocado na biomassa microbiana e sua liberação gradativa.

Para os demais compartimentos de P (labilidade moderada e restrita), dentro de C2 (Quadro 6), observaram-se valores negativos e significativos, indicando que nas áreas sem a prévia utilização da adubação verde ocorrem predomínio das formas menos lábeis de P.

O compartimento lábil (P-res e P-bic) representou, em média, cerca de 17% (8% Pi e 9% Po) do P total do solo na área de mata. Para a área ASAV, na ASAV_L valores em torno de 36% (19% Pi e 17% Po) e para ASAV_{EL}, a participação desta fração foi de 30% (16% Pi e 14% Po) do P total. Já para a área ACAV, esta fração teve uma participação de 51% (20% Pi e 31% Po) para ACAV_L e 45% (25% Pi e 20% Po) para ACAV_{EL} (Quadro 5). Observou-se grande incremento da fração orgânica de P para as áreas de manejo orgânico em relação à mata nativa, assim como para amostras coletadas na linha de plantio (ASAV_L e ACAV_L) em relação às coletadas na entrelinha (ASAV_{EL} e ACAV_{EL}). A adição do composto orgânico na linha de plantio, duas vezes ao ano, possivelmente promove a manutenção desses valores elevados para esta fração dentro deste sistema. Assim como a incorporação da massa verde produzida na entrelinha é aplicada na linha, promoveu-se o aumento deste compartimento na linha e seu consecutivo decréscimo na entrelinha.

A fração P-hid₁ (compartimento de labilidade moderada), correspondente às formas inorgânicas ligadas a Fe e Al (Pi-hid₁), e orgânicas (Po-hid₁), associadas com compostos húmicos. Esta fração apresentou, em média, cerca de 28% (10% Pi e 18% Po) do P total do solo na área de mata, 19% (7% Pi e 12% Po) na ASAV_L e 21% (7% Pi e 14% Po) para ASAV_{EL}. Para a ACAV_L, 16% (8% Pi e 8% Po) e para ACAV_{EL}, 26% (6% Pi e 20% Po) (Quadro 5). Observou-se, neste compartimento, o predomínio das formas orgânicas (50 a 67% do P total), possivelmente associadas aos compostos húmicos. Grande parte do P orgânico no solo está associado a compostos orgânicos de alto peso molecular, geralmente superiores a 100.000 daltons, formando ligações covalentes fosfato-éster-amino com as substâncias húmicas, podendo também estar complexado ao húmus com Fe e Al (Brannon & Sommers, 1985). Outra possibilidade é a associação de compostos orgânicos de P com ácidos fúlvicos e húmicos, por meio da complexação de fosfatos ésteres (ex: nucleotídeos ou fosfato de inositol), que pode modificar as propriedades dos ésteres fosfato, fazendo com que estes não sejam estimados pelos métodos convencionais (Stevenson, 1994).

Embora o P possa ocorrer como P inorgânico nesses complexos, essa forma de P é funcionalmente equivalente ao P orgânico, pois sua transformação está condicionada à da matéria orgânica (Stevenson, 1994).

As formas extraídas com HCl 1 mol L⁻¹ não apresentaram diferenças entre os tratamentos, representando menos que 1% da fração total de P nos sistemas de manejo (Quadro 5). A forma Pi-ac corresponde às formas de P ligadas a Ca (Walker & Syers, 1976), e em solos não fertilizados de regiões temperadas está associada ao mineral apatita (Smeck, 1985). Entretanto, segundo Araújo et al. (1993), em solos ácidos dos trópicos esta forma de P ligada a Ca pode não ser tão estável, podendo se tornar disponível, a médio prazo, para as plantas.

O compartimento de labilidade restrita (P-hid₂) representou em média, cerca de 41% do P total do solo na área de mata. Para a área ASAV, na ASAV_L os valores foram em torno de 36% e para ASAV_{EL}, a participação desta fração foi de 40% do P total. Para a área ACAV, esta fração teve participação de 24% para ACAV_L e 34% para ACAV_{EL} (Quadro 5). O compartimento P-resid representou em média, cerca de 14% do P total do solo na área de mata. Para a área ASAV, na ASAV_L os valores foram em torno de 8% e para ASAV_{EL}, a participação desta fração foi de 8% do P total. Para a área ACAV, esta fração teve participação, de 8% para ACAV_L e 9% para ACAV_{EL} (Quadro 5).

Pelos teores de P apresentados em cada compartimento observa-se estreita relação entre labilidade e manejo do solo. Para o compartimento lábil observaram-se valores superiores para o manejo na linha de plantio, onde ocorre a aplicação do composto orgânico e a incorporação da massa verde produzida na entrelinha. A adição do material orgânico promove a incorporação de P no ciclo biológico, conduzindo a manutenção de formas mais lábeis de P. Soma-se ao fato a liberação gradativa da biomassa microbiana, diminuindo as perdas do elemento e o incremento na quantidade de ânions orgânicos, competindo com P pelos sítios de adsorção e tornando o P mais disponível (Jones, 1998; Strom, 2002).

Para o compartimento de labilidade moderada observaram-se valores superiores para o manejo na entrelinha de plantio. Embora a biomassa recicle parte do P absorvido pelas plantas, a exportação assume importante papel na retirada de P do ecossistema. As exportações, ocasionadas pela retirada da massa verde produzida na entrelinha, possivelmente justificam os valores superiores desta fração frente à fração lábil.

Para o compartimento de labilidade restrita ($P\text{-hid}_2 + P\text{-resid}$) observaram-se valores superiores para a área de mata nativa (56%), seguidos pelo manejo na entrelinha (47%) e na linha (40%). O manejo orgânico pode favorecer o predomínio de formas disponíveis evitando, em parte, a transformação para formas mais estáveis de P.

Quando se compara o efeito do manejo na linha e entre linha de plantio (C3 e C4, Quadro 6), observaram-se, de maneira geral, valores positivos e significativos para os contrastes, indicando efeito no aumento de todos os compartimentos de P ao longo da linha de plantio em relação à entrelinha. Este resultado está relacionado ao aporte constante de material orgânico na linha de plantio (adubação orgânica e a incorporação da massa verde produzida na entrelinha e aplicada na linha, como adubação).

O compartimento orgânico total (somatório de todos os compartimentos orgânicos) representou cerca de 55,79% para área M; 58,91% para $ASAV_L$ e 58,85% para $ASAV_{EL}$; 64,16% para $ACAV_L$ e 61,12% para $ACAV_{EL}$. A importância do P orgânico como fonte desse nutriente para as plantas vem recebendo maior atenção nos últimos anos, através do conceito de P biodisponível. Compostos orgânicos de P possuem papel vital na ciclagem de P e na nutrição de plantas (Hedley et al., 1982; Addiscott & Thomas, 2000), podendo contribuir substancialmente para a disponibilidade de P para as plantas (Domodar Reddy et al., 2000), especialmente em áreas cultivadas sob manejo orgânico.

5.2 Movimentação de P no solo

De maneira geral, os teores de P para as diferentes frações, nas diferentes profundidades, foram superiores nos sistemas orgânicos (ACC e ASC) em relação ao solo sob mata nativa (M), (Quadro 5) e comprovados pelos contrastes testados (Quadro 6, C1). Este resultado indica a movimentação de P em profundidade, alertando para a necessidade de monitoramento e desenvolvimento de estratégias de manejo que evitem perdas de P para ambientes aquáticos.

Observaram-se elevados teores de P ao longo do perfil do solo, dentro das diferentes condições de manejo estudadas (Quadro 5). Os maiores teores de P em profundidade estão associados a áreas de amostragem na linha de plantio ($ASAV_L$ e $ACAV_L$) (Quadro 5). Este fato é justificado pelas práticas de manejo (incorporação de massa verde e adubação orgânica) realizadas na linha de plantio. Correa et al.

(2004), estudando o efeito do aporte de material orgânico na dinâmica de P no solo, concluíram que a adição de material orgânico ao solo influencia a movimentação de P em profundidade. Ressaltaram, ainda, a possibilidade dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) transportar P ao longo do perfil. Nesse sentido, estudos conduzidos por Bettany et al. (1973) em solos sob pastagens e florestas, sugerem que a rápida taxa de decomposição do material orgânico adicionado ao solo, resulta na produção de AOBPM, que podem ser translocados ao longo do perfil do solo, retirando-se da zona de alta atividade biológica. Esses compostos teriam estreita relação C:P, corroborando com a hipótese de Correa et al. (2004). Para Eghball et al. (1996) a movimentação de P no perfil do solo é resultado da aplicação de grande quantidade na adubação orgânica e, ou, pequenos intervalos entre aplicações.

Observou-se que o sistema de manejo ACAV (ACAV_L e ACAV_{EL}) promoveu maior incremento de P em profundidade quando comparadas ao ASAV (ASAV_L e ASAV_{EL}) (Quadro 6). Este fato pode ser explicado pelos valores superiores para o compartimento lábil (P-res e P-bic) do ACAV, labilidade esta que possibilita maior mobilidade ao longo do perfil.

Heckrath et al. (1995) constataram que, para teores de P no solo de até 60 mg kg⁻¹ pelo extrator NaHCO₃, as concentrações em água de drenagem foram muito pequenas, enquanto que para valores acima de 100 mg kg⁻¹ de P, observaram um rápido aumento nas concentrações de P na água que percolava pelo perfil do solo. No presente estudo observaram-se valores superiores a 200 mg dm⁻³ de Pt-bic de para ACAV_L (Quadro 5), indicando que o nível crítico ambiental de P pode ter sido superado.

Os valores elevados de P para a camada superficial (0-5 cm) (Quadro 5) podem favorecer as perdas por escoamento superficial de P, que segundo Daniel et al. (1998) é o principal mecanismo de transporte de P para os recursos hídricos. Nesse sentido, Lentz et al. (1998) comentaram que as perdas de P por fluxo superficial podem ser 1,5 a 10 vezes superiores às ocorridas por drenagem subsuperficial.

A adubação orgânica é importante não só pelo fornecimento de nutrientes às plantas, mas também no aumento do conteúdo de matéria orgânica no solo, particularmente nos solos tropicais e no desenvolvimento de uma agricultura mais sustentável. Entretanto, com o uso indiscriminado de adubos orgânicos, a grande

quantidade aplicada e pequenos intervalos entre aplicações, têm sido sugerido como possível mecanismo de contaminação de águas superficiais e subsuperficiais (Hodgkinson et al., 2002) principalmente no que diz respeito ao P. A utilização sistemática e intensa de esterco e outras fontes orgânicas de P poderá fazer com que a eutroficação de águas, com todos os seus inconvenientes ambientais, de difícil solução, se estabeleça (Novais & Smyth, 1999).

6. CONCLUSÕES

A incorporação prévia da adubação verde na entrelinha de plantio exerceu influência sobre as frações de P estudadas entre as áreas de manejo orgânico, promovendo incremento no compartimento lábil de P.

O manejo conduzido nas linhas dos sistemas de manejo orgânico possibilitou aumento dos compartimentos de P na linha de plantio em relação à entrelinha.

O compartimento orgânico total (somatório de todos compartimentos orgânicos) representou cerca de 55,79% para área de mata nativa; 58,91% para área sem adubação verde com coleta de solo na linha e 58,85% para área sem adubação verde com coleta de solo na entre linha; 64,16% para área com adubação verde com coleta de solo na linha e 61,12% para área com adubação verde com coleta de solo na entre linha.

O sistema de manejo que recebeu a incorporação da adubação verde acarretou aumento dos teores de P em profundidade.

7. AGRADECIMENTOS

A Amway Nutrilite pela facilidade de coleta das amostras e pelas informações de campo necessárias para a realização deste trabalho;

Ao Programa de Cooperação Acadêmica (PROCAD)/CAPES pelo auxílio financeiro ao projeto.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Addiscott, T.M. & Thomas, D. Tillage, mineralization and leaching: phosphate. *Soil Til. Res.*, 53:255-273, 2000.
- Adepetu, J.A. & Corey, R.B. Organic phosphorus as a predictor of plant-available phosphorus in soil of Southern Nigeria. *Soil Sci.*, 122:159-164, 1975.
- Andrade, F.V.; Mendonça, E.S.; Alvarez V., V.H. & Novais, R.F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em latossolos e adsorção de fosfato. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:1003-1011, 2003.
- Araújo, M.S.B.; Salcedo, I.H. & Sampaio, E.V.S.B. Efeito de fertilizações fosfatadas anuais em solo cultivado com cana-de-açúcar. 1. Intensidade e formas de acumulação. *R. Bras. Ci. Solo*, 17:389-396, 1993.
- Araújo, M.S.B. & Salcedo, I.H. Formas preferenciais de acumulação de fósforo em solos cultivados com cana-de-açúcar na região do Nordeste. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:643-650, 1997.
- Betany, J.R.; Stewart, J.W.B. & Saggar, S.K. Sulphur fraction and carbon, nitrogen and sulphur relationships in grassland, forest and associated transitional soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37:915-918, 1973.
- Brannon, C.A. & Sommers, L.E. Stability and mineralization of organic phosphorus incorporated into model humic polymers. *Soil Biol. Biochem.*, 17:221-227, 1985.
- Camargo, F.A.O.; Gianello, C.; Rheinheimer, D.; Kaminski, J. & Bissani, C.A. Fracionamento do N, P e S Orgânicos. p. 373-376. In: Santos, G.A. & Camargo, F.A.O. (eds.) *Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto Alegre: Gênese, 1999. 508p.
- Corrêa, J.C.; Mauad, M. & Rosolem, C.A. Fósforo no solo e desenvolvimento de soja influenciados pela adubação fosfatada e cobertura vegetal. *Pesq. Agropec. Bras.*, 39:1231-1237, 2004.
- Dalal, R.C. Soil organic phosphorus. *Adv. Agron.*, 29:83-117, 1977.

- Damodar Reddy, D.; Rao, A.S. & Rupa, T.R. Effects of continuous use of cattle manure and fertilizer phosphorus on crop yields and soil organic phosphorus in a Vertisol. *Bioresource Technology*, 75:113-118, 2000.
- Dick, W.A. & Tabatabai, M.A. Determination of orthophosphate in aqueous solution containing labile organic and inorganic phosphorus compounds. *J. Environ.Qual.*, 6:82-85, 1997.
- Eghball, B.; Binford, G.D. & Baltensperger, D. Phosphorus movement and adsorption in a soil receiving long-term manure and fertilizer application. *J. Environ. Qual.*, 25:1339-1343, 1996.
- Heckrath, G.; Brookes, P.C.; Poulton, P.R. & Goulding, K.W.T. Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk Experiment. *J. Environ. Qual.*, 24:904-910, 1995.
- Hedley, M.J.; Stewart, J.W.B. & Chauhan, B.S. Changes in inorganic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:970-976, 1982.
- Hodgkinson, R.A.; Chambers, B.J.; Withers, P.J.A. & Cross, R. Phosphorus losses to surface waters following organic manure applications to a drained clay soil. *Agric. Water Manag.*, 57:155-173, 2002.
- Jones, D.L. Organic acids in the rhizosphere - A critical review. *Plant Soil*, 205:25-44, 1998.
- Lentz, R.D.; Sojka, R.E. & Robins, C.W. Reducing phosphorus losses from surface-irrigated fields: Emerging polyacrymide technology. *J. Environ. Qual.*, 27:305-312, 1998.
- Novais, R.F. & Smyth, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa-MG: UFV, 1999. 399p.
- Rheinheimer, D.S.; Anghinoni, I. & Conte, E. Fósforo da biomassa em solos sob diferentes sistemas de manejo. *R. Bras. Ci. Solo*, 24:589-597, 2000.

- Rubaek, G.H. & Sibbesen, E. Resin extraction of labile soil organic phosphorus. *J. Soil Sci.*, 44:467-478, 1993.
- Silva, F.C. & Raij, B. van. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. *Pesq. Agropec. Bras.*, 34:267-288, 1999.
- Smeck, N.E. Phosphorus dynamics in soils and landscapes. *Geoderma*, 36:185-199, 1985.
- Sposito, G. *The chemistry of soils*. New York, Oxford University, 1989. 277p.
- Stevenson, F.J. *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions*. 2ed. New York: John Wiley, 1994. 496p.
- Stevenson, F.J. *Cycles of carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients*. New York, John Wiley & Sons, 1986. 380p.
- Stewart, J.W.B. & Tiessen, H. Dynamics of soil organic phosphorus. *Biogeochem.*, 4:41-60, 1997.
- Strom, L.; Owen, A.G.; Godbold, D.L. & Jones, D.L. Organic acid mediated P mobilization in the rhizosphere and uptake by maize roots. *Soil Biol. Biochem.*, 34:703-710, 2002.
- Tate, K.R. The biological transformation of P in soil. *Plant Soil*, 76:245-256, 1984.
- Tiessen, H.; Stewart, W.B. & Moir, J.O. Changes in organic and inorganic phosphorus composition of two grassland soils and their particle size fractions during 60-90 years of cultivation. *J. Soil Sci.*, 34:815-823, 1983.
- Walker, T.W. & Syers, J.K. The fate of phosphorus during pedogenesis. *Geoderma*, 15: 1-19, 1976.
- Xavier, F.A.S. *Compartimentos da matéria orgânica do solo em sistemas agrícolas convencional e orgânico na região da chapada da Ibiapaba-CE*. UFC:CE, 2004. 62 p. Universidade Federal do Ceará. Tese (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas).

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.

CONCLUSÕES GERAIS

O efeito dos ácidos orgânicos em aumentar produção acumulada de CO₂ evoluído segue a seguinte ordem: ácido cítrico > acético > húmicos. Esta ordem está relacionada às características dos ácidos estudados, tais como, facilidade de decomposição e afinidade pelos sítios de adsorção.

A adição de ácidos promoveu aumento da disponibilidade de P para as plantas, ocasionando aumento na produção de matéria seca e acúmulo de P na parte aérea. A maneira mais eficiente de promover este aumento foi o bloqueio prévio dos sítios de adsorção, fato este ocasionado pela adição de ácidos orgânicos antes da adição de P, independente do ácido estudado.

A adição de ácidos orgânicos aumentou o fluxo difusivo de P (FDP). O ácido cítrico foi mais eficiente em aumentar o FDP, seguido pelos ácidos húmicos e acético, para os solos estudados.

Os diferentes sistemas de manejo a que o solo é submetido podem aumentar ou reduzir a adsorção de P, dependendo do grau de transformação e interação dos componentes adicionados pelo manejo que o solo é submetido. A adoção de sistemas de manejo que propiciem incremento no teor de matéria orgânica contribui para a redução da adsorção de P, através do bloqueio dos sítios de adsorção, aumentando o fluxo difusivo, e tornando o P mais disponível para as plantas.

Sistemas de manejo que promovem grande incorporação de material orgânico ao solo pode acarretar aumento dos teores de P em profundidade. A utilização sistemática e intensa deste material orgânico, sem nenhum monitoramento, poderá ocasionar problemas ambientais de difícil solução. Nesse sentido torna-se necessário o desenvolvimento de estratégias de manejo, que por um lado tentam suprir as exigências das culturas, por outro lado tendem a evitar perdas para o ambiente.

APÊNDICE

Quadro 1A - Análise de variância das frações de fósforo total (Pt), fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po), para os diferentes extratores utilizados em amostras dos diferentes sistemas de manejo

FV	GL	Pt-res	Pi-res	Po-res	Pt-bic	Pi-bic	Po-bic
Manejo	4	362,22**	117,50**	71,12**	11758,95**	2108,74**	5360,94**
Resíduo (a)	10	8,75	5,21	3,23	229,60	181,75	125,32
Prof.	4	235,18**	71,96**	47,04**	5402,92**	242,51**	3360,69**
Man x Prof	16	70,62**	24,99**	14,30**	3616,04**	134,13°	2734,70**
Resíduo (b)	41	6,02	2,98	1,35	126,66	88,05	119,15
Resíduo (a/b)		6,20	2,92	1,47	133,52	94,29	119,56
CV (%)		24,17	40,20	19,83	22,32	38,16	42,27

Continuação...

FV	GL	Pt-hid ₁	Pi-hid ₁	Po-hid ₁	Pt-ac	Pi-ac	Po-ac
Manejo	4	910,25**	155,46°	565,99**	3,819*	2,75*	0,47*
Resíduo (a)	10	41,59	56,97	4,591	1,19	0,83	0,10
Prof.	4	1420,22**	252,93**	507,42**	2,27**	1,64**	0,09**
Man x Prof	16	377,14**	108,92°	191,03**	1,05*	1,11**	0,05**
Resíduo (b)	41	98,66	39,42	32,97	0,24	0,29	0,01
Resíduo (a/b)		94,85	40,59	31,07	0,30	0,32	0,01
CV (%)		36,09	55,14	35,06	76,0	39,54	60,29

Continuação...

FV	GL	Pt-hid ₂	Pi-hid ₂	Po-hid ₂	Pt-resid
Manejo	4	1785,40**	0,95	1266,51**	53,96*
Resíduo (a)	10	171,87	3,70	155,02	11,80
Prof.	4	3257,02**	31,20**	4224,57**	96,83**
Man x Prof	16	606,91**	3,71*	635,96**	22,60**
Resíduo (b)	41	93,74	1,05	83,65	4,73
Resíduo (a/b)		98,94	1,22	88,40	5,20
CV (%)		18,39	12,80	20,51	16,15

Pt = fósforo total; Pi fósforo inorgânico; Po = fósforo orgânico; res = extrator resina; bic = extrator bicarbonato de sódio; hid₁ = extrator NaOH 0,1 M; ac = extrator HCl; hid₂ = extrator NaOH 0,5 M; Pt resid = fósforo residual;
 °, * e ** Significativos a 10, 5 e 1% respectivamente pelo teste F.