

**Universidade de São Paulo  
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Dinâmica do fósforo no solo em função da adição de ácidos orgânicos de  
baixa massa molar**

**Sheila Renata Santos**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em  
Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de  
Plantas

**Piracicaba  
2016**

**Sheila Renata Santos**  
**Engenheira Agrônoma**

**Dinâmica do fósforo no solo em função da adição de ácidos orgânicos de baixa massa molar**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador  
Prof. Dr. **LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

**Piracicaba**  
**2016**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP**

Santos, Sheila Renata

Dinâmica do fósforo no solo em função da adição de ácidos orgânicos de baixa massa molar / Sheila Renata Santos. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011 - - Piracicaba, 2016.

67 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Fosfato 2. Ânions orgânicos 3. XANES 4. Solos altamente intemperizados I. Título

CDD 631.41  
S237d

**"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"**

*A Deus,  
Pela presença incondicional em minha vida.*

**OFEREÇO**

*Aos meus Pais Margarida Maria Lopes Santos e José Irto Santos,  
Pelo amor e pela minha educação,*

*Aos meus irmãos Cristiana, Márcio, Weverton e Naiara,  
Pelo carinho e torcida.*

**DEDICO**



## AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP, pela oportunidade de realização do curso e pela contribuição com a minha formação acadêmica.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudo.

Ao professor Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, pela orientação, pelas portas que me abriu e exemplo de profissionalismo.

Ao professor Dean Hesteberg, da NC State University, pela orientação, amizade e contribuição científica durante o estágio no exterior.

Ao professor Marcelo Alves, do Departamento de Ciências Exatas da ESALQ, pela contribuição científica.

Aos funcionários não docentes do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ, pelo apoio técnico e amizade.

Aos meus pais e irmãos pela torcida, incentivo e paciência durante os momentos difíceis.

Aos colegas da pós-graduação: Anderson Braz, Bruna Botin, Cíntia Lopes, Eloá Moura, Evandro Silva, Flávio Pinto, João Antonangelo, Letícia Pierre, Murilo de Campos, Sabrina Novaes e Simone Vicente, pelo companheirismo.

Aos amigos Juliana Silva, Thays Schneider e Wedisson Santos, pela companhia e toda a ajuda durante o estágio no exterior.

Aos estagiários de iniciação científica, Luan Freitas e Thais Guerreiro, pela contribuição na execução dos experimentos.

Às amigas: Alexys Boim, Altina Lacerda, Débora Grandino, Dorotéia Ferreira, Maria Carolina Silva, Marina Colzato, Suzana Romero e Taciana Gomes, por tornarem esse período mais agradável, leve e divertido.

À cidade de Piracicaba, pelo acolhimento, amigos e momentos inesquecíveis.



*“ Whoever could make two ears of corn, or two blades of grass, to grow upon a spot of ground where only one grew before, would deserve better of mankind, and do more essential service to his country, than the whole race of politicians put together.”*

*Jonathan Swift*





## SUMÁRIO

RESUMO .....	11
ABSTRACT .....	13
1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Características gerais do fósforo no solo.....	15
1.2 Identificação das formas de fósforo no solo.....	15
1.3 Relação do fósforo com ânions orgânicos.....	16
Referências .....	19
2 MOBILIZAÇÃO DE FOSFATO E OUTROS NUTRIENTES POR ÂNIONS ORGÂNICOS EM SOLOS ALTAMENTE INTEMPERIZADOS .....	23
Resumo .....	23
Abstract.....	23
2.1 Introdução.....	24
2.2 Material e Métodos.....	24
2.2.1 Amostras de solo .....	24
2.2.2 Preparação das colunas e lixiviação das soluções .....	25
2.3 Resultados e Discussão.....	27
2.3.1 Atributos das amostras de solo .....	27
2.3.2 Efluentes das colunas e alterações da fase sólida após lixiviações .....	28
2.4 Conclusões.....	45
Referências .....	45
3 ESPECIAÇÃO E MOBILIZAÇÃO DE FÓSFORO INDUZIDA POR CITRATO NUM LATOSSOLO ÁCRICO.....	49
Resumo .....	49
Abstract.....	49
3.1 Introdução.....	50
3.2 Material e Métodos.....	51
3.2.1 Amostra de solo.....	51
3.2.2 Lixiviação das colunas de solo .....	52
3.2.3 Coleta de dados XANES .....	53
3.2.4 Análise dos resultados por XANES .....	54
3.3 Resultados e Discussão.....	54
3.3.1 Atributos do solo .....	54
3.3.2 Mobilização de elementos induzida por citrato.....	56

3.3.3 Especificação de P na fase sólida.....	59
3.4 Conclusões .....	63
Referências.....	63

## RESUMO

### **Dinâmica do fósforo no solo em função da adição de ácidos orgânicos de baixa massa molar**

A baixa eficiência da adubação fosfatada em solos altamente intemperizados é devido, entre outros fatores, à adsorção do fósforo (P) à superfície das argilas silicatadas do tipo 1:1 e, principalmente, dos (hidr)óxidos de Fe e de Al. Manejos do solo que induzem a solubilização de formas de P indisponíveis para as plantas têm sido intensamente estudados nos últimos anos. Uma tentativa de aumentar a concentração de P disponível na solução do solo para sua absorção pelas plantas é a mobilização de P por ânions de ácidos orgânicos de baixa massa molar (AOBMM). Ânions derivados de AOBMM exsudados pelas raízes de plantas ou excretados por microrganismos são associados com algumas condições de rizosfera como deficiência de P e fitotoxidez de Al e interagem com o solo de forma a aumentar a biodisponibilidade de P. Dependendo dos atributos do solo, do grau de dissociação, das propriedades e do número de grupos carboxílicos dos ânions orgânicos, o P pode ser mobilizado do solo principalmente devido à dissolução complexométrica de minerais e à adsorção competitiva dos grupos funcionais carboxílicos e fosfato nos sítios de superfície coloidais. A capacidade dos ânions citrato, malato e oxalato em mobilizar P de amostras de um Neossolo Quartzarênico típico (RQ) e de um Latossolo Vermelho ácrico (LVwf) foi avaliada por meio de um estudo de lixiviação de ânions em colunas. Devido a não detecção de P nos efluentes das colunas com LVwf, foi realizado outro estudo em colunas, no qual somente citrato foi lixiviado, mas num volume maior, e as alterações das formas de P nas amostras desse solo induzidas pela lixiviação de citrato foram identificadas por espectroscopia de absorção de raios-X na borda K do fósforo (X-ray absorption near edge structure -XANES - spectroscopy). A capacidade dos ânions de AOBMM em solubilizar P foi mais dependente do teor de P disponível e de outros atributos do solo que do número de grupos funcionais carboxílicos dos ânions orgânicos. Somente o oxalato mobilizou P do RQ, enquanto todos os ânions de AOBMM foram capazes de mobilizar P do LVwf. Quando baixos volumes de solução contendo ânions de AOBMM foram lixiviados no solo, além do aumento do pH, a mobilização de P foi acompanhada pela mobilização de Al no RQ (pH água = 5), e pela mobilização de Ca no LVwf (pH água = 5.6), o que indica solubilização de P pela complexação de Al, Ca, ou Fe, de fosfatos insolúveis, ou pela inibição da precipitação de P com esses metais. Ao lixiviar um volume maior de citrato no LVwf, o P também não foi detectado nos efluentes das colunas, mas houve lixiviação intensa de Al e Fe, bem como mudanças nas proporções de formas de P no solo caracterizadas pelos espectros XANES. Embora tenhamos encontrado indícios da ação dos principais mecanismos de solubilização de P (dissolução complexométrica de minerais e troca de ligantes entre grupos funcionais carboxílicos e P adsorvido ao solo), os ânions de AOBMM mostraram pouco potencial de efetivamente aumentar a biodisponibilidade de P.

Palavras-chave: Fosfato; Ânions orgânicos; XANES; Solos altamente intemperizados



## ABSTRACT

### **Phosphorus dynamics in soils amended with low molar mass organic acids**

Phosphate fertilization of acidic, highly weathered soils is inefficient because of the adsorption of phosphorus (P) to 1:1 silicate clays and, especially, to Fe and Al oxides. Different soil management practices to induce solubilization of unavailable forms of P to plants nutrition have been intensively studied in recent years. The mobilization of P with anions of low molecular weight organic acids (LMWOA) increases the concentration of available P in the soil solution for plant uptake. Anions derived from LMWOA exudates from plants root or excreted by microbes are associated with some rhizosphere conditions, as deficiency of P and Al phytotoxicity, and they interact with the soil in order to increase P availability. Depending on the soil attributes, and degree of dissociation, properties, and number of carboxyl groups from organic anions, P can be mobilized from soil mainly because of complexometric dissolution of soil minerals and ligand exchange of functional carboxyl groups and P adsorbed in soil surface sites. The capacity of citrate, malate and oxalate anions to mobilize P from a Typic Quartzipsamment (RQ) and an Anionic Acrudox (LVwf) was evaluated in a column leaching study. Because no P was detectable in columns effluents from LVwf, another column leaching study was performed, but only citrate was leached with a greater volume of solution, and citrate-induced changes at P forms in the soil were identified by P K-edge X-ray absorption near edge structure - XANES - spectroscopy. The capacity of LMWOA anions to solubilize P was more dependent of P status and other soil attributes, than number of carboxyl groups of organic anions. Only oxalate mobilized P from RQ, and all LMWOA anions were able to mobilize P from LVwf. Increasing of P mobilization and soil pH were followed by increases of Al mobilization from RQ (pH water = 5), and Ca mobilization from LVwf (pH water = 5.6) at lower volumes of LMWOA anions leaching. Phosphorus was solubilized by complexation of Al, Ca or Fe from insoluble phosphate minerals, or by inhibition of Al, Ca or Fe phosphate precipitation. After leaching a greater volume of citrate through LVwf, P was still undetectable in effluents from columns, but there was an intensively leaching of Al and Fe, as well as changes in proportions of adsorbed P characterized in soil XANES spectra. Although we have found evidences about the action of main mechanisms of P solubilization (complexometric dissolution, and ligand exchange of carboxylic functional groups for adsorbed P on soil minerals) by LMWOA anions, they had a little potential to really increase P availability.

Keywords: Phosphate; Organic anions; XANES; Highly weathered soils



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Características gerais do fósforo no solo

Ao aplicar uma fonte solúvel de P num solo, normalmente, mais de 90% do elemento aplicado é adsorvido na primeira hora de contato com o solo (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007). Solos altamente intemperizados possuem elevadas concentrações de minerais silicatados 1:1 e de óxidos e hidróxidos de Fe e de Al na fração argila. Assim, grande parte do P adicionado via adubação é ou adsorvida pela fração mineral do solo ou precipitada como compostos de Fe e de Al (CORREIA, 2010), o que torna necessária a aplicação de doses maciças de fertilizantes fosfatados para adequada nutrição das plantas. Alleoni, Fernandes e Correia (2012) observaram que as formas inorgânicas de P ligadas a Fe e a Al foram as predominantes num Latossolo tratado com lodo de esgoto, o que foi atribuído às altas concentrações de óxidos de Fe e de Al tanto no solo como no lodo.

A adsorção de P no solo se dá inicialmente por uma primeira fase rápida de atração eletrostática, que é seguida de uma fase lenta, por meio de ligação covalente denominada troca de ligantes, na superfície de óxidos de Fe e de Al (NOVAIS; SMYTH, 1999). A troca de ligantes acontece por meio de ligações monodentadas, bidentadas e binucleadas, sendo que a energia de ligação com os colóides aumenta nesta ordem, enquanto sua labilidade aumenta na ordem inversa (PARFITT, 1978). A adsorção em minerais é um dos mecanismos mais importantes de retenção de P nos colóides do solo. No entanto, outros mecanismos, como a precipitação, também ocorrem e são denominados coletivamente de sorção (HESTERBERG, 2010).

## 1.2 Identificação das formas de fósforo no solo

O conhecimento das espécies de um elemento, chamada especiação da solução, auxilia no entendimento dos processos e mecanismos que controlam, por exemplo, o transporte de nutrientes no solo. Além da especiação da solução, as informações estruturais são úteis para identificação das espécies químicas de um elemento em minerais, em sólidos amorfos ou em fases adsorvidas (KELLY et al., 2008). Para isso, nas últimas décadas, tem-se aplicado inúmeras técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS - X-ray absorption spectroscopy), uma técnica baseada em luz síncrotron (GINDER-VOGEL; SPARKS, 2010).

Luz síncrotron é uma radiação eletromagnética emitida quando elétrons que se deslocam a velocidades próximas à velocidade da luz são forçados a mudarem de direção, sob



ação de um campo magnético (LOMBI; SUSINE, 2009). A intensidade da energia produzida pode ser 10.000 vezes maior do que os feixes de energia convencionalmente gerados em tubos convencionais de raios-X (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2012). A absorção dos fótons de raios-X ocorre quando a energia dos raios-X que incide sobre uma amostra é aproximadamente igual à energia de ligação dos elétrons do átomo do elemento de interesse. Por consequência, há produção de fotoelétrons devido à excitação e ejeção dos elétrons do átomo para o meio. Para o átomo voltar ao seu estado fundamental, um elétron de um nível energético mais alto preenche a vacância deixada pela expulsão do fotoelétron. A diferença de energia entre dois níveis eletrônicos é emitida na forma de radiação por meio de um processo de fluorescência. Os processos de absorção e de fluorescência envolvem energias específicas dos raios-X incidentes e da fluorescência emitida, que são características da configuração eletrônica de cada átomo, o que confere especificidade de elementos à técnica XAS (LOMBI; SUSINE, 2009).

A técnica é denominada espectroscopia de absorção de raios-X próximo à estrutura da borda (XANES – X-ray spectroscopy near edge structure) quando o espectro é medido próximo a uma borda de absorção, entre -50 a + 200 eV relativo a energia da borda (KELLY et al., 2008). A XANES tem produzido muitas informações a respeito da sorção de ânions em óxidos metálicos e argilas silicatadas, tais como, estrutura, estequiometria, geometria da ligação (esfera interna vs esfera externa, monodentado vs bidentado) e a presença de complexos multinucleares e fases precipitadas (GINDER-VOGEL; SPARKS, 2010). Particularmente, a XANES tem sido bastante utilizada para especiação de P em solos, no qual as formas de P são diferenciadas pela comparação de características espectrais de uma amostra desconhecida com espectros padrões (HESTERBERG, 2010). A absorção de raios-X em XANES pode ser detectada por transmissão e por fluorescência, sendo o segundo método mais indicado para a caracterização de elementos que se encontram em baixas concentrações no solo, como o P (HARRELL, 2005).

### **1.3 Relação do fósforo com ânions orgânicos**

Ácidos orgânicos de baixa massa molar (AOBMM) dissociam-se no citoplasma das células radiculares das plantas e após exsudados formam ânions orgânicos capazes de competir com o P por sítios de adsorção. Podem também complexar Fe e Al de adsorventes, formando quelatos com esses metais e liberando P na solução do solo (OBURGER; JONES; WENZEL, 2011). São naturalmente encontrados na rizosfera de plantas, notadamente dicotiledôneas, exsudados por suas raízes, bem como produzidos por microrganismos do solo

por meio da decomposição da matéria orgânica (HEES; LUNDSTROM; GIESLER, 2000; VYAS; GULATI, 2009). A concentração de AOBMM na rizosfera é elevada em condições de estresse, tais como deficiências nutricionais e toxidez por Al (FUJII; AOKI; KITAYAMA, 2013; JONES; DARAH; KOCHIAN, 1996). Apesar de a absorção de P em condições de baixa disponibilidade ser atribuída à exsudação de AOBMM (KHADEMI et al., 2010; MARSCHNER; CROWLEY; RENGEL, 2011; PALOMO; CLAASSEN; JONES, 2006), a fitotoxidez por Al parece ser condição primária para iniciar o processo de exsudação pelas plantas (JONES, 1998).

A solubilização de P só ocorre a concentrações relativamente altas de ácidos orgânicos, com início crítico para liberação de P na faixa de 2,5 a 10  $\mu\text{mol}$  de carboxilato por grama de solo (OBURGER; JONES; WENZEL, 2011), que corresponde a concentrações de carboxilato na solução do solo na faixa de 25 a 100  $\text{mmol L}^{-1}$  (VENEKLAAS et al., 2003; WOUTERLOOD et al., 2004). De acordo com Oburger, Jones e Wenzel (2011), as concentrações de ácidos orgânicos na solução do solo são menores do que 1  $\text{mmol L}^{-1}$  na rizosfera da maioria das plantas, mas pode exceder 50  $\text{mmol L}^{-1}$  na rizosfera de plantas com raízes especializadas, tais como *Lupinus albus* e *Aspalathus linearis*.

O bloqueio da adsorção de P no solo por AOBMM se dá pelas ligações entre os grupos funcionais carboxílicos (COOH) e as hidroxilas da superfície dos óxidos de Fe ou de Al (AZEVEDO et al., 2004). Camargo et al. (2013) encontraram correlação positiva entre o teor de P disponível e o conteúdo de matéria orgânica (MO) num Latossolo cultivado com cana de açúcar. Este resultado foi atribuído à interação dos óxidos de Fe e de Al com a MO, que teria agido na redução dos sítios de ligação de P, de forma a aumentar o conteúdo de P disponível no solo para as plantas. Camargo et al. (2013) acrescentaram que a redução dos sítios de ligação de P ocorre devido à superfície dos óxidos de Fe e de Al terem um balanço positivo de cargas em condições de acidez normalmente encontradas em solos altamente intemperizados (pH entre 4,9 e 6,5). Por consequência, há competição entre fosfato e ânions orgânicos pelos sítios de adsorção de P.

Dentre os ânions de AOBMM presentes na rizosfera das plantas, citrato, malato e oxalato, derivados dos ácidos cítrico, málico e oxálico (Figura 1), são os mais estudados em relação à capacidade de biodisponibilização de P, que parece seguir a seguinte ordem: citrato > oxalato > malato (JONES, 1998; KHADEMI et al., 2010). Nessa série, o ácido tricarboxílico (cítrico) é mais eficiente que os ácidos dicarboxílicos (oxálico e málico).



Figura 1 - Estrutura molecular de ácido oxálico, málico e cítrico

Normalmente, oxalato possui maior meia-vida no solo, porém, sua concentração na solução é menor do que a de malato e de citrato (FUJII; AOKI; KITAYAMA, 2013). O citrato possui maior constante de afinidade com Al, Fe e Ca do que malato e oxalato (Tabela 1) (JONES, 1998). Porém, ele está envolvido na mobilização de P, enquanto malato e oxalato têm função adicional na desintoxicação de Al (MIMMO et al., 2011). Já Wei, Chen e Xu (2010) afirmaram que oxalato tem maior afinidade pelo  $\text{Ca}^{2+}$  do que citrato e o malato. Assim, a eficiência de solubilização de P por AOBMM é dependente de fatores relacionados tanto à natureza do ácido orgânico quanto aos atributos químicos do solo. A mobilização de P por AOBMM difere entre os tipos de solo (JONES et al., 2003). A concentração natural de AOBMM na rizosfera das plantas pode não ser suficiente para melhorar o aproveitamento da adubação fosfatada, principalmente em solos altamente intemperizados, com elevada capacidade de adsorção de P (OBURGER; JONES; WENZEL, 2011).

Tabela 1 – Logaritmo das constantes de estabilidade de complexos orgânicos ácido-metal determinados a uma proporção metal-ligante de 1:1, 25°C, e força iônica zero (OBURGER; JONES; WENZEL, 2011)

Ânion	Nº de grupos carboxílicos	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Citrato	3	11,5	7,9	4,9
Malato	2	7,1	6,0	2,7
Oxalato	2	7,5	6,2	4,9

A competição entre ânions orgânicos com grupos funcionais carboxílicos e P pelos sítios de adsorção no solo, bem como a complexação do Al em solução são as causas da solubilização de P em solos com diferentes texturas e constituições mineralógicas, em resposta à adição de MO (AZEVEDO et al., 2004; SOUZA et al., 2007). Oburger et al. (2009), Oburger, Jones e Wenzel (2011), Pavinato, Merlin e Rosolem (2008) e Wei, Chen e Xu (2010) já comprovaram a capacidade de solubilização de P no solo por AOBMM, seja pelos ácidos exsudados naturalmente na rizosfera, seja por adição de soluções no solo, que

continham esses ácidos. Apesar disso, pouco se sabe sobre quais são os possíveis mecanismos de solubilização de P pelos ânions orgânicos, destacando-se: (i) competição pelos sítios de adsorção no solo; (ii) dissolução complexométrica de adsorventes; e (iii) formação de complexos com Al, Fe e Ca dissolvidos na solução do solo. Nesse estudo, as hipóteses levantadas são que: (i) citrato, malato e oxalato solubilizarão P de solos devido à competição dos íons fosfatos e ânions orgânicos pelos sítios de adsorção e devido à complexação de Fe e Al de adsorventes, formando quelatos com esses metais e liberando P na solução do solo; (ii) a capacidade de solubilização de P seguirá a seguinte ordem: citrato > oxalato > malato. Para testar as hipóteses foram desenvolvidos dois estudos de lixiviação em colunas comparando a mobilização de P do solo pelos ânions de AOBMM com objetivo de determinar a capacidade de solubilização de fosfato pelos ânions dos ácidos orgânicos em solos tropicais.

## Referências

ALLEONI, L.R.F.; FERNANDES, A.R.; CORREIA, B.L. Sequential extraction of phosphorus in an Oxisol amended with biosolids in a long-term field experiment in Brazil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 161, p. 145-151, 2012.

AZEVEDO, W.R.; FAQUIN, V.; FERNANDES, L.A.; OLIVEIRA JÚNIOR, A.C. Disponibilidade de fósforo para o arroz inundado sob efeito residual de calcário, gesso e esterco de curral aplicados na cultura do feijão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 995-1004, 2004.

BRASIL. Ministério da Fazenda. **Panorama do mercado de fertilizantes: maio/2011**. Disponível em: <<http://www.seae.fazenda.gov.br>>. Acesso em: 04 jul. 2012.

CAMARGO, L.A.; MARQUES Junior, J.; PEREIRA, G.T.; ALLEONI, L.R.F. Spatial correlation between the composition of the clay fraction and contents of available phosphorus of an Oxisol at hillslope scale. **Catena**, Amsterdam, v. 100, p. 100-106, 2013.

CORREIA, B.L. **Formas de fósforo em Latossolo sob cana-de-açúcar colhida sem queima**. 2010. 103 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

FUJII, K.; AOKI, M.; KITAYAMA, K. Reprint of biodegradation of low molar weight organic acids in rhizosphere soils from a tropical montane rain forest. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 56, p. 3-9, 2013.

GINDER-VOGEL, M.; SPARKS, D.L. The impacts of X-ray absorption spectroscopy on understanding soil processes and reaction mechanisms. In: SINGH, B.; GRÄFE, M. (Ed.). **Synchrotron-based techniques in soils and sediments**. Amsterdam: ELSEVIER, 2010. chap. 1, p. 1-26. (Developments in Soil Science, 34).

HARRELL, D.L. **Chemistry, testing and management of phosphorus and zinc in calcareous Louisiana soils**. 2005. 212 p. Dissertation (Doctor degree) - Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, Louisiana, 2005. Idioma original

HEES, P.A.W. van; LUNDSTROM, U.S.; GIESLER, R. Low molar weight organic acids and their Al-complexes in soil solution-composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 94, p. 173-200, 2000.

HESTERBERG, D. Macroscale chemical properties and X-ray absorption spectroscopy of soil phosphorus. In: SINGH, B.; GRÄFE, M. (Ed.). **Synchrotron-based techniques in soils and sediments**. Amsterdam: Elsevier, 2010. chap. 11, p. 313-356. (Developments in Soil Science, 34).

JAITZ, L.; MUELLER, B.; KOELLENSPERGER, G.; HUBER, D.; OBURGER, E.; PUSCHENREITER, M.; HANN, S. LC-MS analysis of low molar weight organic acids derived from root exudation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 400, p. 2587-2596, 2011.

JONES, D.L. Organic acids in the rhizosphere: a critical review. **Plant and Soil**, The Hague, v. 205, p. 25-44, 1998.

JONES, D.L.; BRASSINGTON, D.S. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 49, p. 447 - 455, 1998.

JONES, D.L.; DARRAH, P.R.; KOCHIAN, L.V. Critical evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake. **Plant and Soil**, The Hague, v. 180, p. 57-66, 1996.

JONES, D.L.; DENNIS, P.G.; OWEN, A.G.; van HEES, P.A.W. Organic acid behavior in soils - misconceptions and knowledge gaps. **Plant and Soil**, The Hague, v. 248, p. 31-41, 2003.

KELLY, S.D.; HESTERBERG, D.; RAVEL, B. Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy. In: ULERY, A.L.; DREES, R.L. (Ed.). **Methods of Soil Analysis** – Madison: Soil Science Society of America, 2008. chap.14, p. 387–464. (pt 5: Mineralogical methods).

KHADEMI, Z.; JONES, D.L.; MALAKOUTI, M.J.; ASADI, F. Organic acids differ in enhancing phosphorus uptake by *Triticum aestivum* L.: effects of rhizosphere concentration and counter ion. **Plant and Soil**, The Hague, v. 334, p. 151-159, 2010.

KPOMBLEKOU-A, K.; TABATABAI, M.A. Effect of low-molar weight organic acids on phosphorus release and phytoavailability of phosphorus in phosphate rocks added to soils. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 100, p. 275-284, 2003.

LOMBI, E.; SUSINI, J. Synchrotron-based techniques for plant and soil science: opportunities, challenges and future perspectives. **Plant and Soil**, The Hague, v. 320, p. 1-35, 2009.

MIMMO, T.; HANN, S.; JAITZ, L.; CESCO, S.; GESSA, C.E.; PUSCHENREITER, M. Time and substrate dependent exudation of carboxylates by *Lupinus albus* L. and *Brassica napus* L. **Plant Physiology and Biochemistry**, Paris, v. 49, p. 1272-1278, 2011.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: UFV, DPS, 1999. 399 p.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J.; NUNES, F.N. Fósforo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Eds.) **Fertilidade do Solo**. Viçosa: SBCS, 2007. cap. 8, p. 471-537.

OBURGER, E.; JONES, D. L.; WENZEL, W.W. Phosphorus saturation and pH differentially regulate the efficiency of organic acid anion-mediated P solubilization mechanisms in soil. **Plant and Soil**, The Hague, v. 341, p. 363-382, 2011.

OBURGER, E.; LEITNER, D.; JONES, D.L.; ZYGALAKIS, K.C.; SCHNEPF, A.; ROOSE, T. Adsorption and desorption dynamics of citric acid anions in soil. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 62, p. 733-742, 2009.

PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 30, p. 1- 50, 1979.

PAVINATO, P.S.; MERLIN, A.; ROSOLEM, C.A. Organic compounds from plant extracts and their effect on soil phosphorus availability. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 43, p. 1379-1388, 2008.

SIMS, J.T.; SHARPLEY, A.N.; PIERZYNSKI, G.M.; WESTERMANN, D.T.; CABRERA, M.L.; POWELL, J.M.; DANIEL, T.C.; WITHERS, P.J.A. (Ed.). **Phosphorus: agriculture and environment**. Madison: American Society of Agronomy; Crop Science Society of America; Soil Science Society of America, 2005. 1121 p.

SOUZA, R.F.; FAQUIN, V.; ANDRADE, A.T.; TORRES, P.R.F. Formas de fósforo em solos sob influência da calagem e adubação orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p.1535-1544, 2007.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Disponível em: < <http://www.bnl.gov/world/>>. Acesso em: 11 out. 2012.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2012**. [s.l.], 2012. 198 p.

VENEKLAAS, E.J.; STEVENS, J.; CAWTHRAY, G.R; TURNER, S.; GRIGG, A.M; LAMBERS, H. Chickpea and white lupine rhizosphere carboxylates vary with soil properties and enhance phosphorus uptake. **Plant and Soil**, The Hague, v. 248, p. 187-197, 2003.

VYAS, P.; GULATI, A. Organic acid production in vitro and plant growth promotion in maize under controlled environment by phosphate-solubilizing fluorescent pseudomonas. **BMC Microbiology**, London, v. 9, p. 174, 2009.

WEI, L.; CHEN, C.; XU, Z. Citric acid enhances the mobilization of organic phosphorus in subtropical and tropical forest soils. **Biology and Fertility of Soils**, New York, v. 46, p. 765-769, 2010.

WOUTERLOOD, M.; CAWTHRAY, G.R.; SCANLON, T.T.; LAMBERS, H.,  
VEBEKLAAS, E.J. Carboxylate concentrations in the rhizosphere of lateral roots of chickpea (*Cicer arietinum*) increase during plant development, but are not correlated with phosphorus status of soil or plants. **New Phytologist**, Cambridge, v.162, p. 745-753, 2004.

## 2 MOBILIZAÇÃO DE FOSFATO POR ÂNIONS ORGÂNICOS EM SOLOS ALTAMENTE INTEMPERIZADOS

### Resumo

Teores muito baixos de fósforo (P) são encontrados em boa parte de solos da região tropical úmida. Ânions de ácidos orgânicos de baixa massa molar (AOBMM) competem com P por sítios de adsorção no solo e formam complexos estáveis com Al e com Fe em solução, o que além de evitar a precipitação de fosfatos insolúveis, provoca a dissolução de argilominerais, resultando a solubilização de P. Nosso objetivo foi avaliar se citrato, oxalato e malato podem mobilizar P de solos altamente intemperizados. Um experimento de lixiviação com soluções contendo os ânions orgânicos foi realizado em colunas, e foram determinados teores dos elementos nos efluentes, além da avaliação das alterações dos atributos químicos das amostras de solo após as lixiviações. A capacidade dos AOBMM em mobilizar P das amostras de solo não dependeu somente da natureza dos ânions orgânicos, mas também do teor de P disponível no solo e de outros atributos. Quando P foi adicionado às amostras de um Latossolo Vermelho ácrico antecipadamente à lixiviação das soluções, a lixiviação de malato promoveu aumento dos teores de P disponível no solo, bem como da mobilização de Ca, Mg, Si e Zn das colunas. Por outro lado, os mesmos aumentos ocorreram após lixiviação de citrato e de oxalato quando não houve adição de fósforo no solo. A lixiviação de oxalato ocasionou maiores teores de P disponível nas amostras de um Neossolo Quartzarênico típico somente quando fosfato foi adicionado às amostras de solo previamente à lixiviação das soluções. A lixiviação de oxalato também resultou em diminuição dos teores de Al extraído das amostras de solo com solução de ditonito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) e Fe extraído com solução ácida de oxalato de amônio, bem como, aumento da mobilização de Cu das colunas. Embora o teor de P disponível das amostras de solo tenha aumentado após a lixiviação dos ânions orgânicos, teores muito baixos no solo ainda foram encontrados.

Palavras-chave: Fósforo; Ácidos orgânicos de baixa massa molar; Colunas de lixiviação

### Abstract

Very low P concentrations are found in most of soils from the humid tropical region. Low molar mass organic acids (LMMOA) anions and P are adsorbed in the same surface sites from soil, and LMMOA anions form stable aqueous complexes with Al and Fe. These anions can avoid insoluble phosphate precipitation and induce complexometric dissolution of soil minerals, thus resulting in P solubilization. Our goal was determine whether citrate, malate and oxalate can mobilize P in highly weathered soils. A column leaching experiment with organic anions solutions was carried out, and elements from columns effluents were determined. Changes in soil chemical attributes after leaching were also evaluated. The ability of LMMOA to mobilize P from soil samples depend on the nature of organic anions and on the contents of available P and other soil attributes. Leaching with malate increased P, Ca, Mg, Si and Zn contents in samples of an Anionic Acrudox when phosphate was added to the soil samples previously to the leaching. However, the same results were obtained by after citrate and oxalate leaching without P addition in soil samples. Oxalate leaching increased P contents in samples of a Typic Quartzipsamment, but only when phosphate was added to the soil samples previously the solutions leaching. Oxalate leaching also decrease contents of Al from crystalline oxides and contents of Fe from amorphous oxides. The leaching of this anion also increased Cu mobilization from columns. Although available P concentration from soil



samples has increased after leaching of organic anions, very low levels of P were still found in the soil.

Keywords: Phosphorus; Low molar mass organic acids; Leaching columns

## 2.1 Introdução

O teor de P em solução é muito baixo em solos altamente intemperizados, menor que 0,1% do teor total de P do solo (NOVAIS; SMYTH, 1999). Além disso, P encontra-se associado aos óxidos de Fe e Al de baixa solubilidade (TIESSSEN, 2005). A mineralogia basicamente oxídica devida ao avanço do intemperismo confere a esses solos elevada capacidade em adsorver fosfato (FONTES; WEED, 1996). Alguns solos, em estágio extremo de intemperização, possuem carga líquida positiva no horizonte B latossólico, o que resulta maior adsorção de P do que solos menos intemperizados (CASAGRANDE; CAMARGO, 1997; CASAGRANDE et al., 2003).

A solubilização de P por ânions de ácidos orgânicos de baixa massa molar (AOBMM) naturalmente exudados por plantas e excretados por micro-organismos ou adicionados ao solo é principalmente atribuída à competição por sítios de adsorção no solo e à dissolução de minerais devido à complexação de Al e Fe (ANDRADE et al., 2007; DUPUTEL et al., 2013a; OBURGER; JONES; WENZEL, 2011). Dentre os AOBMMs presentes na solução do solo, oxalato, malato e citrato são os mais importantes ânions identificados em exsudados de raízes (JAITZ et al., 2011) e são os mais comumente associados à solubilização de P no solo (FUJII; AOKI; KITAYAMA, 2013; OBURGER et al., 2009). Embora a eficiência de solubilização de P por ânions de AOBMM seja relacionada com a natureza do ácido orgânico e com as características químicas do solo (JONES et al., 2003), tem-se verificado que maior é sua efetividade na competição pelos sítios de adsorção no solo quanto maior for o número de grupos funcionais nos compostos orgânicos (KPOMBLEKOU-A; TABATABAI, 2003; MIMMO et al., 2011).

Nosso propósito com essa pesquisa foi avaliar a capacidade de citrato, de malato e de oxalato em solubilizar fosfato de dois solos altamente intemperizados com atributos químicos distintos.

## 2.2 Material e Métodos

### 2.2.1 Amostras de solo

Foram coletadas amostras da camada superficial (0-20 cm) de um Neossolo Quartzarênico típico (RQ) em São Pedro, SP (22°31'72''S; 47°54' 39''O) e também da

camada subsuperficial (80-100 cm) de um Latossolo Vermelho ácrico (LVwf) em Uberlândia, MG (18°51'51"S; 48°9'1"O), cuja carga líquida era positiva. As amostras de solo foram destorroadas, secas ao ar e passadas em peneira de malha 2 mm.

A granulometria das amostras foi obtida utilizando o método do hidrômetro (GEE; OR, 2002). Foram realizadas análises químicas para a caracterização dos solos que incluíram: teor de C orgânico extraído via oxidação da matéria orgânica por íons dicromato em meio ácido e determinado pelo método titulométrico (NELSON; SOMMERS, 1996); pH em H<sub>2</sub>O e pH em KCl 1mol L<sup>-1</sup> (THOMAS, 1996); Al, Ca e Mg em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (BERTSCH; BLOOM, 1996); P e K em solução de Mehlich-1(HELMKE; SPARKS, 1996). O teor semitotal de P foi extraído por digestão ácida em micro-ondas (EPA 3051A) e determinado por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (LEYTEM; KPOMBLEKOU-A, 2009). A CTC foi obtida pelo método da troca compulsiva com BaCl<sub>2</sub> (SUMNER; MILLER, 1996).

A capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) dos solos foi estimada a partir de isotermas de adsorção em que os pontos obtidos foram ajustados à equação linear de Langmuir:  $C/x = 1/(Kb) + C/b$ , sendo  $x$  = massa de P adsorvido por massa de solo (mg kg<sup>-1</sup>);  $C$  = concentração de P na solução de equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);  $K$  = constante relacionada com a energia de ligação do P ao solo e  $b$  = adsorção máxima de P (mg kg<sup>-1</sup>) (SPARKS, 2003). As concentrações de P adicionadas na forma de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> puro para análise (p.a.) aos solos para a estimativa da CMAP foram baseadas nos valores de P remanescente (ALVAREZ; FONSECA, 1990) por meio do qual é possível estimar as doses de P necessárias para a obtenção da CMAP de um solo. O P remanescente foi obtido após agitação por 1 h das amostras de solo com solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> contendo 60 mg L<sup>-1</sup> de P na forma de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> numa proporção sólido/solução de 1:10 (ALVAREZ; FONSECA, 1990). Todos os procedimentos e extrações foram feitos em triplicata.

Os teores dos óxidos de Fe e de Al, cristalinos (livres) e mal cristalizados (amorfo) dos solos foram estimados a partir da extração com solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) (MEHRA; JACKSON, 1960) e solução ácida de oxalato de amônio (LOEPPERT; INSKEEP, 1996), respectivamente. As concentrações de Fe e Al nos extratos foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica (EAA).

### 2.2.2 Preparação das colunas e lixiviação das soluções

A mobilização de fosfato por ânions de AOBMM foi avaliada após lixiviação de soluções de KCl contendo ou citrato, ou malato ou oxalato, em colunas com amostras

deformadas de RQ ou de LVwf. O delineamento foi inteiramente casualizado em arranjo fatorial 4 x 2, com três repetições, totalizando 24 parcelas experimentais para cada solo. Os fatores consistiram de soluções de KCl contendo citrato, malato ou oxalato e solução de KCl sem ânions orgânicos (tratamento controle) e adição ou não de P na forma de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  p.a. às amostras de solo (com ou sem adição de P) previamente à lixiviação das colunas.

Foram utilizadas colunas de PVC rígido com 5 cm de diâmetro e 12 cm de altura. As paredes internas das colunas foram lixadas e receberam uma camada fina de parafina com a finalidade de criar rugosidade e evitar o escoamento preferencial de água. Na parte inferior das colunas foram acopladas capas de PVC com um furo no centro, e nesse furo foi fixada uma mangueira plástica para a coleta da solução lixiviada. As colunas foram mantidas em um suporte de madeira, em posição vertical.

Discos de manta acrílica foram colocados na base interna de cada coluna antes de seu preenchimento, com o objetivo de evitar perdas de solo. O preenchimento das colunas com amostras de solo previamente homogeneizadas e levemente umedecidas foi feito em camadas de 5 em 5 cm, até a altura de 10 cm fazendo-se leve compactação, usando um bastão (PAVINATO; MERLIN; ROSOLEM, 2008). As massas de solo necessária para preenchimento das colunas foram 246 g para o RQ e 195 g para o LVwf. Fósforo na forma de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  p.a. foi adicionado e homogeneizado às amostras de solo das parcelas experimentais com adição de P, previamente ao preenchimento das colunas, seguido de incubação por um período de 15 dias, mantendo-se a condição de umidade equivalente a 70% de sua capacidade máxima de retenção de água (CMRA). A dose equivalente a  $70 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$  no RQ e  $100 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$  no LVwf foi baseada na recomendação de adubação fosfatada para a cultura do milho para se obter a mais alta produtividade em ambos solos ( $10$  a  $12 \text{ ton ha}^{-1}$ ), e no teor de P do solo extraído pela Resina Trocadora de Íons, que foi de  $28 \text{ mg kg}^{-1}$  no RQ e estava abaixo do limite de detecção no LVwf (RAIJ et al., 1997). Essas doses corresponderam a  $11 \text{ mg kg}^{-1}$  de P no RQ e  $18 \text{ mg kg}^{-1}$  de P no LVwf. No cálculo do balanço de massas consideraram-se densidades do solo de  $1,4 \text{ kg dm}^{-3}$  para RQ e de  $1,2 \text{ kg dm}^{-3}$  para o LVwf, e profundidade de 20 cm (LINSLEY; KOHLER; PAULHUS, 1982; POFFIJN; BERKVENS; VANMARCKE, 1988).

As soluções contendo citrato, malato ou oxalato foram preparadas após diluição de sais derivados dos ácidos orgânicos p.a. em solução de KCl  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ . O pH das soluções foi mantido constante com adições de KOH, a fim de obter-se o mesmo pH das amostras de solo ( $5,6$  para o LVwf e  $5,0$  para o RQ). A lixiviação das colunas foi feita em quatro sessões espaçadas de dez dias, no intuito de evitar a formação de ambiente redutor nas amostras de

solo dentro das colunas. Volumes de 200 ml e de 170 ml de soluções lixiviadas nas colunas com amostras de LVwf e RQ, respectivamente, foram equivalentes a três vezes a CMRA de cada solo (35% no LVwf e 23% no RQ). No final das lixiviações, esses volumes corresponderam a oito volumes de poros de coluna (VPC) no LVwf e 7 VPC no RQ. A fim de se obter a mesma concentração de ânions orgânicos ( $4,1 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) em ambos os solos ao final das lixiviações, as concentrações das soluções lixiviadas contendo ânions orgânicos foram  $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$  no RQ e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  no LVwf. Durante o período experimental, as amostras de solo dentro das colunas foram mantidas sob condição de umidade equivalente a 70% da CMRA, controlada por pesagem diária.

As soluções foram gotejadas nas superfícies das colunas em cada lixiviação. Durante as lixiviações, os efluentes foram coletados, e as soluções foram filtradas e pesadas após a drenagem total das colunas por gravidade. O pH e a condutividade elétrica foram determinados imediatamente. As alíquotas de cada repetição, em cada coleta, foram armazenadas em frascos plásticos escuros e mantidas congeladas a uma temperatura de  $-4^\circ\text{C}$  até as análises químicas. Além do pH e da condutividade elétrica (CE) determinados por potenciometria e por eletrometria, respectivamente, o carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinado num analisador de carbono, e as concentrações totais de elementos catiônicos e aniônicos foram determinadas por ICP-OES, com exceção do potássio (K), uma vez que a fonte de P adicionada às amostras de solo e a base utilizada para controlar o pH das soluções contendo ânions de AOBMM continham K.

Ao fim das lixiviações, as colunas foram desmontadas. As amostras de solo foram separadas a cada 5 cm de profundidade, secas a  $40^\circ\text{C}$  em estufa e passadas em peneira de malha 2 mm. A seguir, pH em água, P extraído por solução de Mehlich-1, Ca e Al extraídos por solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , foram determinados. Os teores dos óxidos de Fe e de Al cristalinos e amorfos foram estimados como descrito no item 2.2.1.

A mobilização de elementos das colunas pela lixiviação dos ânions orgânicos foi calculada como se segue:  $(A * B)_1 + (A * B)_2 + (A * B)_3 + (A * B)_4$ , em que A é a concentração do elemento no efluente da coluna; B é o volume de efluente coletado após lixiviação, enquanto os números 1, 2, 3 e 4 subscritos representam cada sessão de lixiviação.

## **2.3 Resultados e Discussão**

### **2.3.1 Atributos das amostras de solo**

O resultado da análise de distribuição do tamanho das partículas nas amostras de solo indicou textura muito arenosa para o RQ (10% de argila) e argilosa para o LVwf (60% de

argila) . Ambas as amostras de solo tinham teores de C orgânico menores que  $10 \text{ g kg}^{-1}$ , e o LVwf tinha quantidades cerca de dez vezes maiores de óxidos cristalinos e amorfos de Fe e cerca de cinco vezes mais óxidos de Al do que o RQ (Tabela 1). Os teores mais elevados de óxidos de Fe e de Al no LVwf estão de acordo com seu grau de intemperização, balanço positivo de cargas e  $\Delta\text{pH}$  positivo. Embora o teor de P semitotal no LVwf tenha sido cerca de quatro vezes maior que no RQ, o P disponível, extraído com solução de Mehlich-1, foi cerca de três vezes menor. O menor teor de P na solução em equilíbrio com a fase sólida no LVwf em comparação com o RQ é devido seu elevado poder tampão de P que pode ser demonstrado pelo valor do coeficiente b da isoterma de Langmuir que se refere a CMAP ( $2500 \text{ mg kg}^{-1}$  no LVwf contra  $286 \text{ mg kg}^{-1}$  no RQ) e pelo valor de P remanescente (0 no LVwf contra  $48 \text{ mg L}^{-1}$  no RQ).

Tabela 1 - Atributos químicos das amostras de solo

Atributo	RQ	LVwf
P Mehlich-1 ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	5	2
P semi total ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	167	657
P remanescente ( $\text{mg L}^{-1}$ )	48	0
CMAP ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	286	2500
CO ( $\text{g kg}^{-1}$ )	2	9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ cristalino ( $\text{g kg}^{-1}$ )	14	177
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ amorfo ( $\text{g kg}^{-1}$ )	0,4	5
$\text{Al}_2\text{O}_3$ cristalino ( $\text{g kg}^{-1}$ )	4	19
$\text{Al}_2\text{O}_3$ amorfo ( $\text{g kg}^{-1}$ )	1	5
$\text{pH}_{\text{água}}$	5	5,6
$\text{pH}_{\text{KCl}}$	4,1	5,9
$\Delta \text{pH}$	-0,9	+0,3
Al ( $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	4	0
Ca ( $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	2	2,9
Mg ( $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	0,4	1,3
CTC ( $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	5	20

RQ = Neossolo Quartzarênico; LVwf = Latossolo Vermelho ácido; P semi total = P extraído por EPA 3051A; CMAP = capacidade máxima de adsorção de P; CO = carbono orgânico;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cristalinos = óxidos estimados após extração de Fe e Al com solução DCB;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfos = óxidos estimados após extração de Fe e Al com solução ácida de oxalato de amônio;  $\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl } 1\text{mol/L}} - \text{pH}_{\text{água}}$ ; Al, Ca e Mg extraídos por solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; CTC = obtida pelo método da troca compulsiva com  $\text{BaCl}_2$

### 2.3.2 Efluentes das colunas e alterações da fase sólida após lixiviações

O fósforo (P) somente foi detectado nos efluentes das colunas de LVwf na primeira lixiviação. No entanto, a lixiviação das soluções contendo ânions de AOBMM não modificou a concentração de P, que teve média de  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ , independentemente da adição de fosfato nas amostras de solo. Por outro lado, a lixiviação de todos os ânions orgânicos proporcionou

aumento de cerca de 50% no teor de P disponível extraído do solo, nas amostras que não receberam adição de fosfato (Figura 1). Quando fosfato foi adicionado às amostras do LVwf previamente a lixiviação das soluções, somente a lixiviação com malato resultou nesse aumento do teor de P do solo.

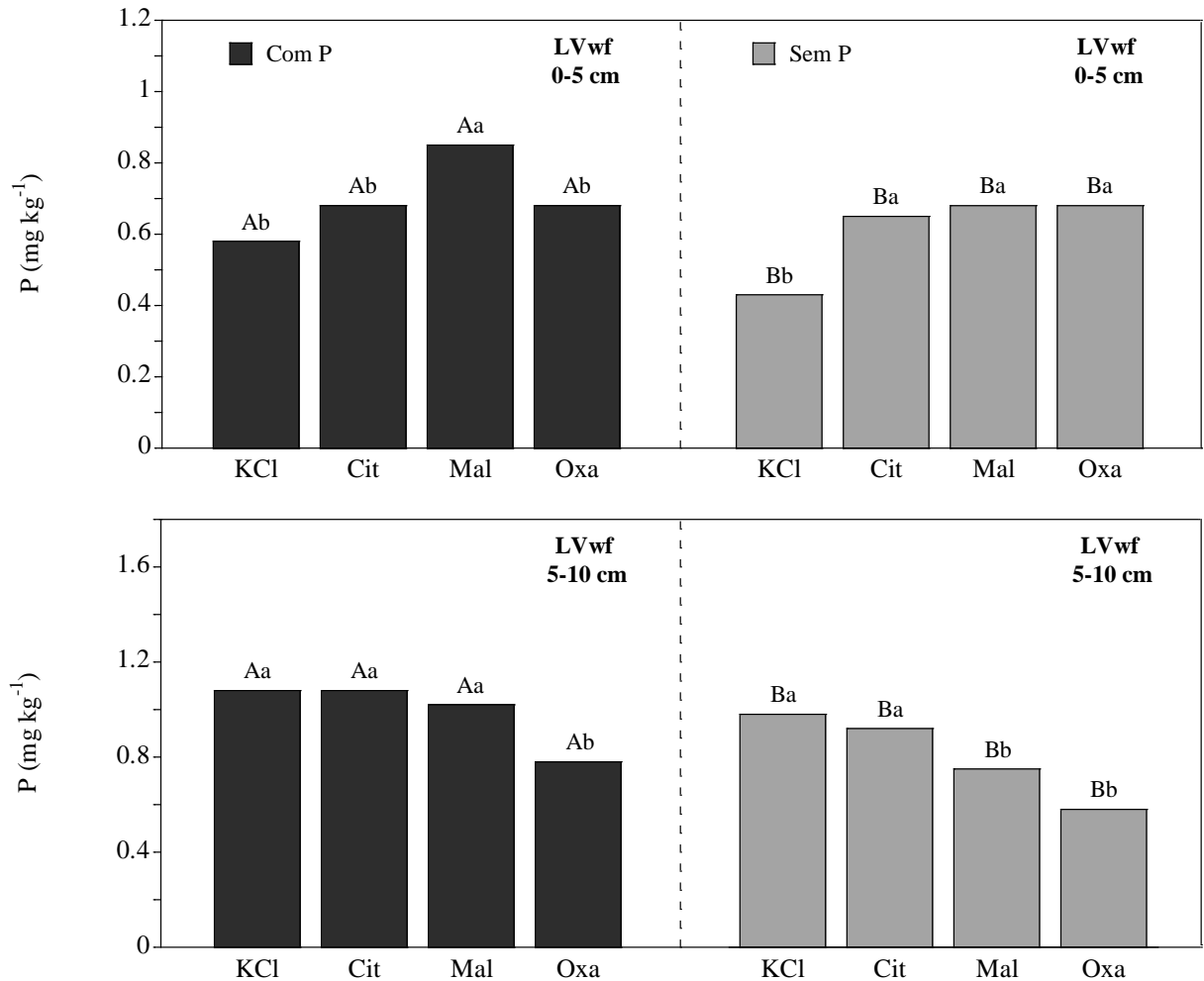


Figura 1 - Teor de P disponível no Latossolo Vermelho árcico (LVwf) após sua lixiviação com KCl, citrato (Cit), malato (Mal) ou oxalato (Oxa). Letras maiúsculas referem-se à comparação do teor de P entre as amostras que receberam adição de fosfato previamente à lixiviação das colunas e as amostras que não receberam, para cada solução que foi lixiviada. Letras minúsculas referem-se à comparação do teor de P nas amostras após a lixiviação das colunas com as soluções, em cada situação de P no solo (Com ou sem adição de P). Usou-se o teste de Scott- Knott a 5% em ambas as comparações

Embora o P tenha sido detectado nos efluentes das colunas de RQ na primeira e na segunda lixiviações, somente na segunda houve efeito das soluções com ânions orgânicos na concentração de P no efluente (Figura 2). As concentrações médias de P nos efluentes do RQ na primeira lixiviação foram de  $2,6 \text{ mg L}^{-1}$  para as colunas com adição de P e  $1,2 \text{ mg L}^{-1}$  para as colunas sem adição de P no solo. Na segunda lixiviação, a concentração de P nos efluentes das colunas de RQ que receberam adição de fosfato praticamente dobrou devido à lixiviação de citrato. No entanto, o teor de P disponível extraído do solo aumentou cerca de 20%

somente após a lixiviação de solução contendo oxalato (Figura 3). De fato, citrato e oxalato são os ânions de AOBMM normalmente mais relacionados com a mobilização de fosfato no solo (OBURGER; JONES; WENZEL, 2011; OBURGER et al., 2009), citrato por apresentar maior número de grupos funcionais carboxílicos e oxalato por ser mais resistente a degradação microbiana (KHADEMI et al., 2010). O aumento tanto do P em solução quanto do P no solo só foi verificado nas amostras que receberam adição de P previamente a lixiviação das soluções. Isso sugere que a mobilização de P das amostras de RQ pelos ânions orgânicos foi dependente da solubilização de formas mais lábeis de P do solo. A capacidade de citrato em mobilizar o P somente de frações mais lábeis do solo já foi sugerida por Palomo et al. (2006), uma vez que com o passar do tempo de contato do fosfato com o solo, o fósforo tende a ficar retido mais fortemente (NOVAIS; SMYTH, 1999).

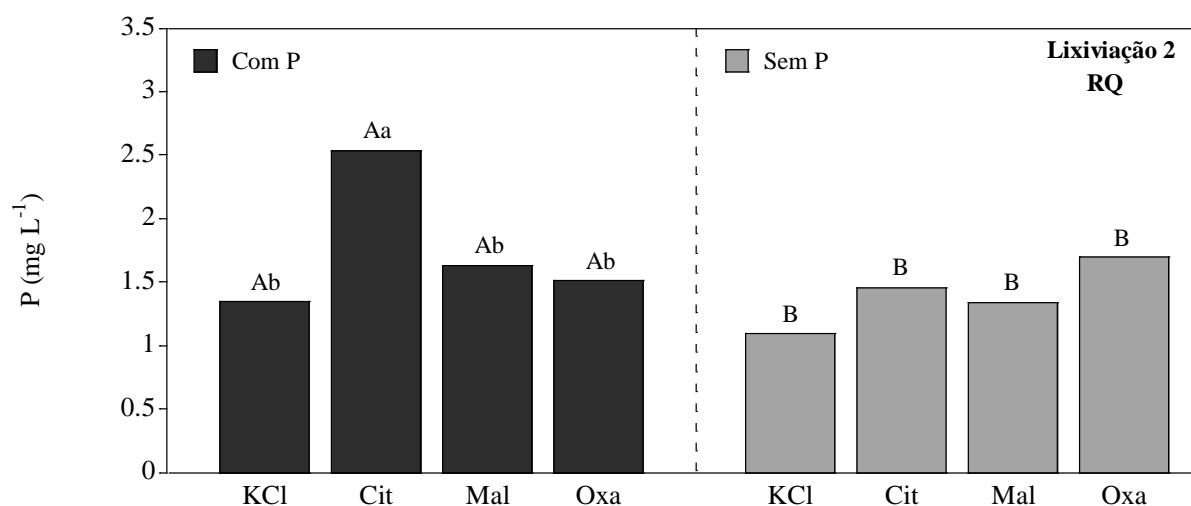


Figura 2 - Lixiviação de P de amostras de Neossolo Quartzarênico (RQ) por KCl, citrato (Cit), malato (Mal) ou oxalato (Oxa). Letras maiúsculas referem-se à comparação da concentração de P nos efluentes das colunas que tiveram adição de fosfato às amostras de solo previamente à lixiviação das soluções e as amostras que não tiveram adição de fosfato, para cada solução que foi lixiviada. Letras minúsculas referem-se à comparação da concentração de P nos efluentes das colunas após a lixiviação das soluções, em cada situação de P no solo (Com ou sem adição de P). Usou-se o teste de Scott- Knott a 5% em ambas as comparações

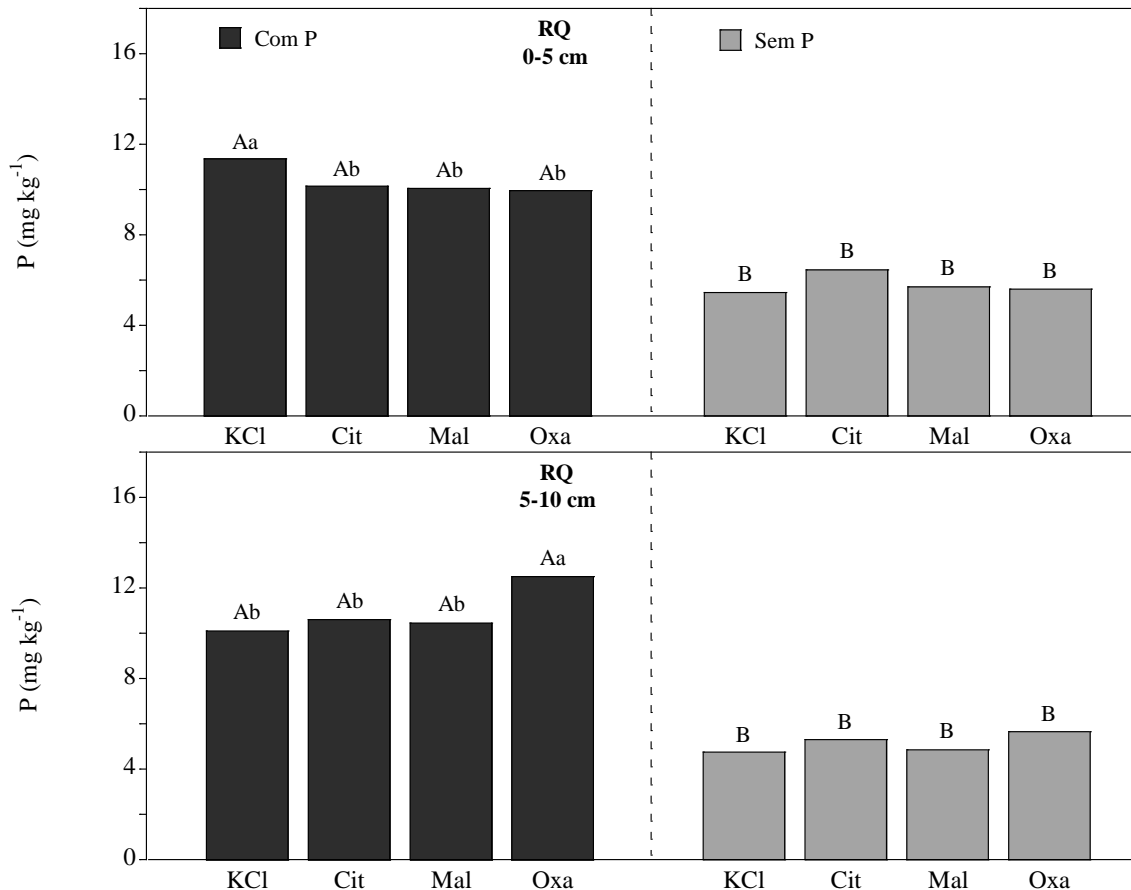


Figura 3 - Teor de P disponível no RQ após sua lixiviação com ânions orgânicos. RQ = Neossolo Quartzarênico. Cit = citrato; Mal = malato; Oxa = oxalato. Letras maiúsculas referem-se à comparação do teor de P disponível entre as amostras de solo que receberam adição de fosfato previamente à lixiviação das colunas e as amostras que não receberam, para cada solução que foi lixiviada. Letras minúsculas referem-se à comparação do teor de P disponível nas amostras de solo após a lixiviação das colunas com as soluções, em cada situação de P no solo (Com ou sem adição de P). Usou-se o teste de Scott-Knott a 5% em ambas as comparações

O aumento dos teores de P disponível no solo, causado pelas lixiviações dos ânions de AOBMM só ocorreram nas camadas de 0-5 cm no LVwf e 5-10 cm no RQ. As amostras de RQ possibilitaram maior movimentação tanto de fosfato quanto dos ânions orgânicos pelas colunas por apresentarem apenas 10% de argila. Assim, o fósforo mobilizado do RQ na camada de 0-5 cm lixiviou e concentrou-se na camada de 5-10 cm da coluna. Pôde-se notar diminuição do teor de P disponível com a lixiviação de oxalato na camada de 0-5 cm bem como seu aumento na camada de 5-10 cm (Figura 3). A mobilização de P pelos ânions orgânicos, na ordem de dez vezes maior no RQ que no LVwf (Figuras 1 e 3), está de acordo com sua menor capacidade de adsorção de P do que o LVwf. O coeficiente b da isoterma de Langmuir, que está relacionado com a CMAP do solo foi cerca de 9 vezes maior no LVwf que no RQ (Tabela 1). Isso também explica o maior movimento de fosfato nas colunas com amostras de RQ que nas colunas com amostras de LVwf.



As amostras de LVwf muito argilosas e com teores de Fe e Al de óxidos cristalinos e amorfos superiores aos do RQ possibilitaram muito pouco movimento de ânions no solo. Por esse motivo, os ânions orgânicos lixiviados podem ter sido quase totalmente adsorvidos aos primeiros cm da coluna, do que resultou ausência de mobilização de P pelos ânions orgânicos na camada de 5-10 cm. A maior concentração de COD nos efluentes das colunas de RQ do que das colunas de LVwf, após a lixiviação dos ânions de AOBMM, sustentam essa hipótese (Figura 4). Ao considerar a diferença das concentrações de COD das colunas com lixiviação de KCl e com lixiviação de ânions orgânicos, observou-se que somente a lixiviação de citrato no RQ causou aumento do COD em  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , provavelmente devido ao maior número de carbonos na estrutura molecular do citrato ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ) que do malato ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5^{2-}$ ) e oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Embora tenhamos lixiviado soluções de AOBMM um pouco mais concentradas no RQ ( $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) que no LVwf ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ), a diferença de apenas  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  na concentração das soluções não justificaria a ausência de acréscimo na concentração de COD no efluente das colunas de LVwf após a lixiviação das soluções contendo os ânions de AOBMM.

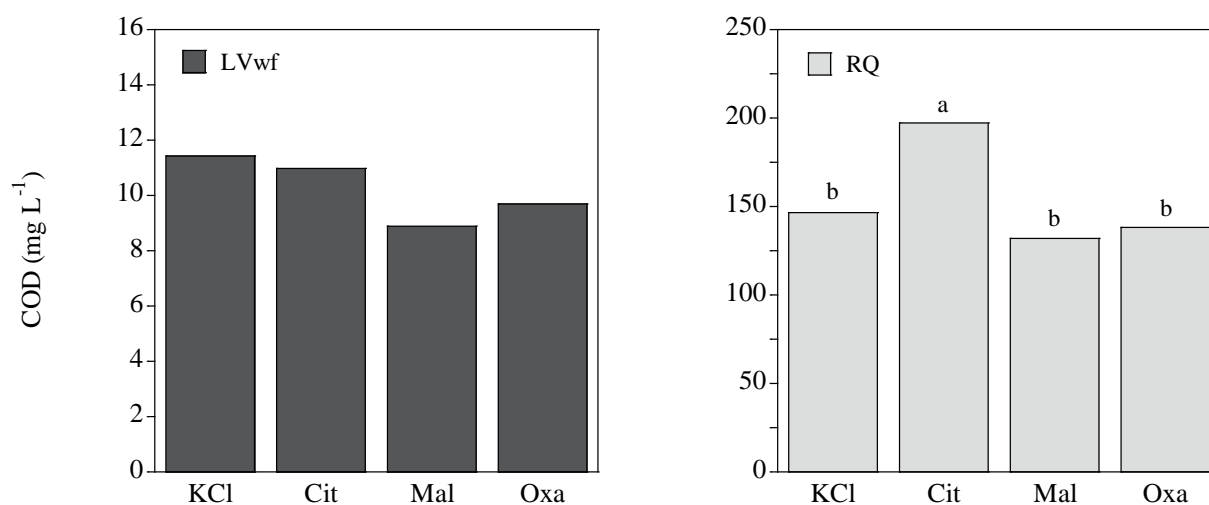
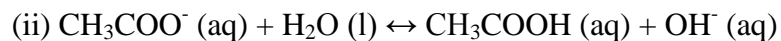
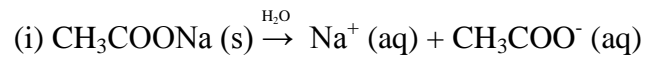


Figura 4 - Carbono orgânico dissolvido (COD) nos efluentes das colunas de RQ e LVwf após a primeira lixiviação dos ânions orgânicos. RQ = Neossolo Quartzarênico; LVwf = Latossolo Vermelho ácido. Cit = citrato; Mal = malato; Oxa = oxalato. As letras referem-se à comparação do teor de COD nos efluentes das colunas após a lixiviação das soluções em cada solo, pelo teste de Scott-Knott a 5%

A lixiviação de soluções contendo ânions de AOBMM promoveu aumento de cerca de uma unidade nos valores de pH de ambos os solos, independentemente da adição de P (Figura 5). O aumento do pH no RQ ocorreu em ambas camadas da coluna, 0-5 e 5-10 cm e foi maior após a lixiviação de oxalato. Verificou-se aumento no pH das amostras de LVwf somente na camada de 0-5 cm após a lixiviação de todos os ânions orgânicos. Assim como o P disponível,

o aumento do pH das amostras de solo foram dependentes da mobilidade dos ânions orgânicos no solo. A adsorção de ânions orgânicos ao solo, assim como a adsorção de P pelo mecanismo específico de troca de ligantes, libera hidroxilas no meio que podem causar aumento no pH (TRAINA; SPOSITO; HESTERBERG, 1986). Por outro lado, a dissociação dos grupos funcionais carboxílicos de um AOBMM é constantemente relacionada à diminuição do pH do meio de acordo com a equação genérica de dissociação:  $R-COOH \xrightarrow{H_2O} R-COO^- + H^+$ , em que R é o radical orgânico. O aumento do pH de uma solução devido a hidrólise salina é um fenômeno no qual a solução de um sal que resulta de uma base forte e um ácido fraco, como no caso do acetato de sódio, exemplificado pelas equações a seguir, é básica (CHANG; GOLDSBY, 2013):



De fato, os AOBMM são excretados do citoplasma das células radiculares como ânions orgânicos (JONES, 1998). Quando íons  $H^+$  também são excretados pelas raízes, o que acontece, por exemplo, quando há deficiência de P, os ânions orgânicos chegam ao solo como ácidos orgânicos (JONES, 1998). Porém, sob níveis de Al tóxicos na rizosfera, por exemplo, os ânions orgânicos podem ter o  $K^+$  como contra íon (JONES, 1998). Nesse sentido, Palomo, Claassen e Jones (2006) avaliaram a mobilização de P por ácido cítrico e citrato de potássio em amostras de Cambissolo com alta saturação por bases (V%), pH em água próximo de 6 e teores de P e C orgânico também altos e num Espodossolo ácido, com baixa V% e teores de P disponível e C orgânico similares ao dos solos utilizados em nosso estudo. Palomo, Claassen e Jones (2006) observaram aumento do teor de P extraído tanto com ácido cítrico quanto com citrato de potássio de ambos os solos, e que o ácido cítrico promoveu diminuição no pH enquanto o citrato de potássio promoveu aumento no pH dos solos. Em concordância com os resultados de Palomo, Claassen e Jones (2006) e com as reações de equilíbrio ácido-base (CHANG; GOLDSBY, 2013), outra causa possível para o aumento do pH das amostras de solo após a lixiviação dos ânions de AOBMM no nosso estudo pode ter sido a hidrólise dos ânions, liberando hidroxilas no meio, uma vez que as soluções foram fonte de ânions parcial e totalmente dissociados em vista do pH das soluções lixiviadas em ambas amostras de solo (RQ = 5 e LVwF = 5,6) e das constantes de dissociação dos grupos funcionais carboxílicos dos ânions orgânicos: citrato ( $pka_1 = 3,15$ ;  $pka_2 = 4,77$  e  $pka_3 = 6,4$ ), malato ( $pka_1 = 3,4$  e  $pka_2 = 5,13$ ) e oxalato ( $pka_1 = 1,27$  e  $pka_2 = 4,28$ ) (OBURGER; JONES; WENZEL, 2011).

Embora o aumento do pH possa ter influenciado indiretamente, tanto o aumento da disponibilidade de P, quanto a diminuição da atividade de  $Al^{3+}$  no solo, Duputel al. (2013a) e Oburger; Jones; Wenzel (2011) tem atribuído o aumento da biodisponibilidade de P à adsorção de ânions de AOBMM aos argilominerais. A correlação positiva entre o teor de P disponível e pH no LVwf (Tabela 2) respaldam ambas ideias: (i) aumento do pH do solo devido ao processo de troca de ligantes entre os ânions de AOBMM e argilominerais, ou (ii) aumento do pH devido à hidrólise dos ânions orgânicos parcial ou totalmente dissociados.

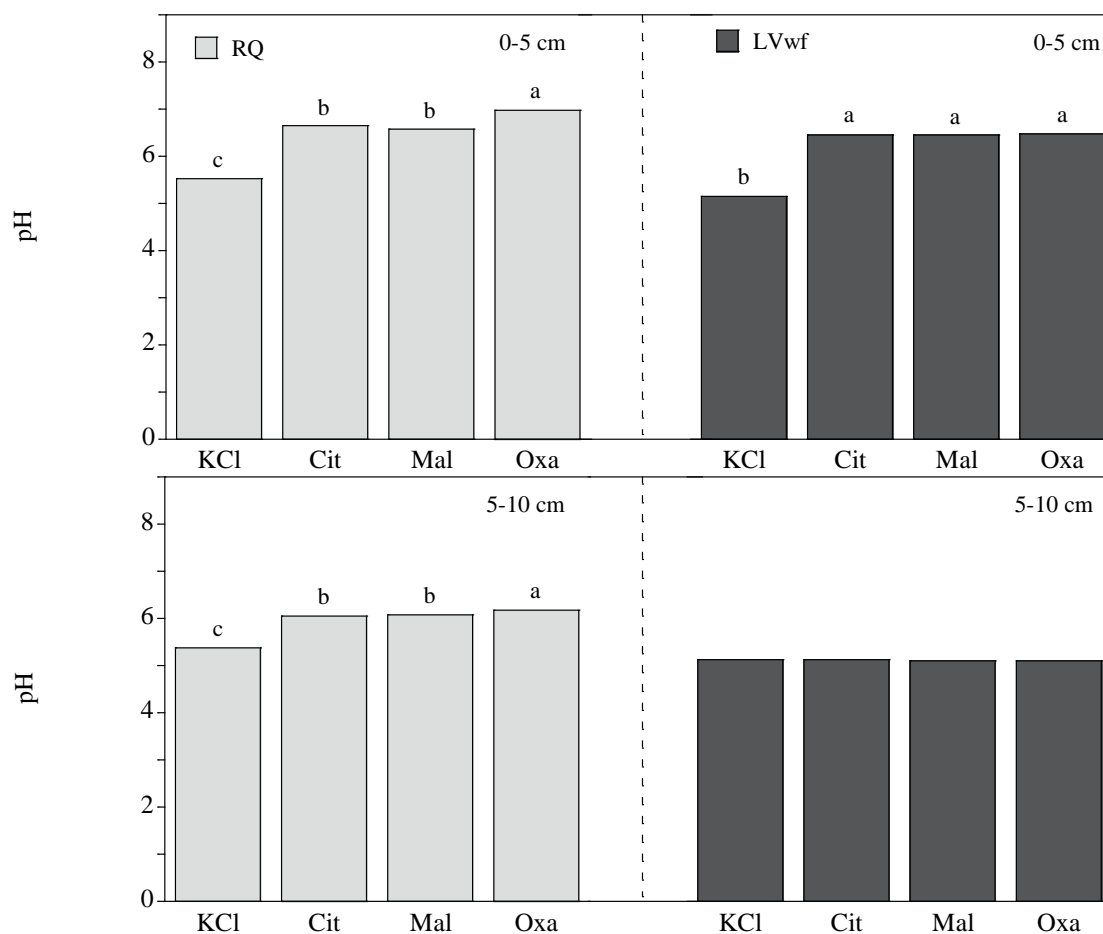


Figura 5 - Aumento do pH de amostras de solo após sua lixiviação com ânions orgânicos. RQ = Neossolo Quartzarênico; LVwf = Latossolo Vermelho ácrico. Cit = citrato; Mal = malato; Oxa = oxalato. As letras referem-se à comparação do pH do solo após a lixiviação das soluções, pelo teste de Scott- Knott a 5%

Tabela 2 - Correlações de Pearson para os atributos do solo após a lixiviação das soluções

Latossolo Vermelho ácrico (0-5 cm)								
	P	pH	Ca	Al-KCl	Al-DCB	Al-Oxa	Fe-DCB	Fe-Oxa
P	1	0,80*	-0,61	0,26	0,01	0	0,31	-0,47
pH		1	-0,85**	-0,12	-0,14	-0,21	0,46	-0,53
Ca			1	0,16	-0,12	0,32	-0,44	0,45
Al-KCl				1	0,17	0,27	-0,12	-0,56
Al-DCB					1	0	0,68	-0,27
Al-Oxa						1	-0,13	-0,1
Fe-DCB							1	-0,54
Fe-Oxa								1
Latossolo Vermelho ácrico (5-10 cm)								
	P	pH	Ca	Al-KCl	Al-DCB	Al-Oxa	Fe-DCB	Fe-Oxa
P	1	0,72*	0,68	-0,13	0,17	0,13	-0,81*	-0,77*
pH		1	0,33	-0,30	0,23	0,29	-0,22	-0,35
Ca			1	-0,08	-0,06	0,09	-0,69	-0,52
Al-KCl				1	0,36	0,26	0,13	-0,21
Al-DCB					1	-0,03	0,02	-0,59
Al-Oxa						1	0,04	-0,03
Fe-DCB							1	0,78*
Fe-Oxa								1
Neossolo Quartzarênico (0-5 cm)								
	P	pH	Ca	Al-KCl	Al-DCB	Al-Oxa	Fe-DCB	Fe-Oxa
P	1	-0,05	0,05	0,1	0,02	-0,35	0,13	0,04
pH		1	-0,41	-0,94**	-0,66	0,91**	-0,82**	0,67
Ca			1	0,09	0,29	-0,38	0,23	0,25
Al-KCl				1	0,68	-0,86**	0,82**	-0,84**
Al-DCB					1	-0,55	0,43	-0,47
Al-Oxa						1	-0,85**	0,68
Fe-DCB							1	-0,78*
Fe-Oxa								1
Neossolo Quartzarênico (5-10 cm)								
	P	pH	Ca	Al-KCl	Al-DCB	Al-Oxa	Fe-DCB	Fe-Oxa
P	1	-0,05	0,05	0,1	0,2	-0,35	0,13	0,04
pH		1	-0,41	-0,94**	-0,66	0,91	-0,82**	0,67
Ca			1	0,09	0,29	-0,38	0,23	0,25
Al-KCl				1	0,68	-0,86**	0,82**	-0,84**
Al-DCB					1	-0,55	0,43	-0,47
Al-Oxa						1	-0,85**	0,68
Fe-DCB							1	-0,78*
Fe-Oxa								1

\* e \*\* correlações significativas a 5 e 1% respectivamente.

O aumento do teor de P disponível no RQ, acompanhado do aumento do pH, também pode estar relacionado à diminuição do teor de Al trocável no solo, o que levou à solubilização de fosfatos de Fe e de Al, uma vez que a hidrólise de íons Al gera acidez na solução do solo, que por sua vez governa a precipitação de P com Fe e com Al (RAIJ, 2011). Íons Al e Fe foram mobilizados da fase sólida após a lixiviação dos ânions orgânicos (Figuras 6 e 7), o que resultou em aumento de sua concentração nos efluentes das colunas (Figura 8).

Correlações negativas entre Al trocável e pH foram observadas no RQ, bem como correlações positivas entre Al trocável e Fe dos óxidos cristalinos (Tabela 2). A diminuição nos teores de Fe e de Al, extraídos tanto com DCB como com solução ácida de oxalato de amônio, nas amostras de RQ (Figuras 6 e 7), indica que a lixiviação dos ânions orgânicos levou à dissolução de óxidos no solo, o que também contribuiu com o aumento da mobilização de P (OBURGER; JONES; WENZEL, 2011).

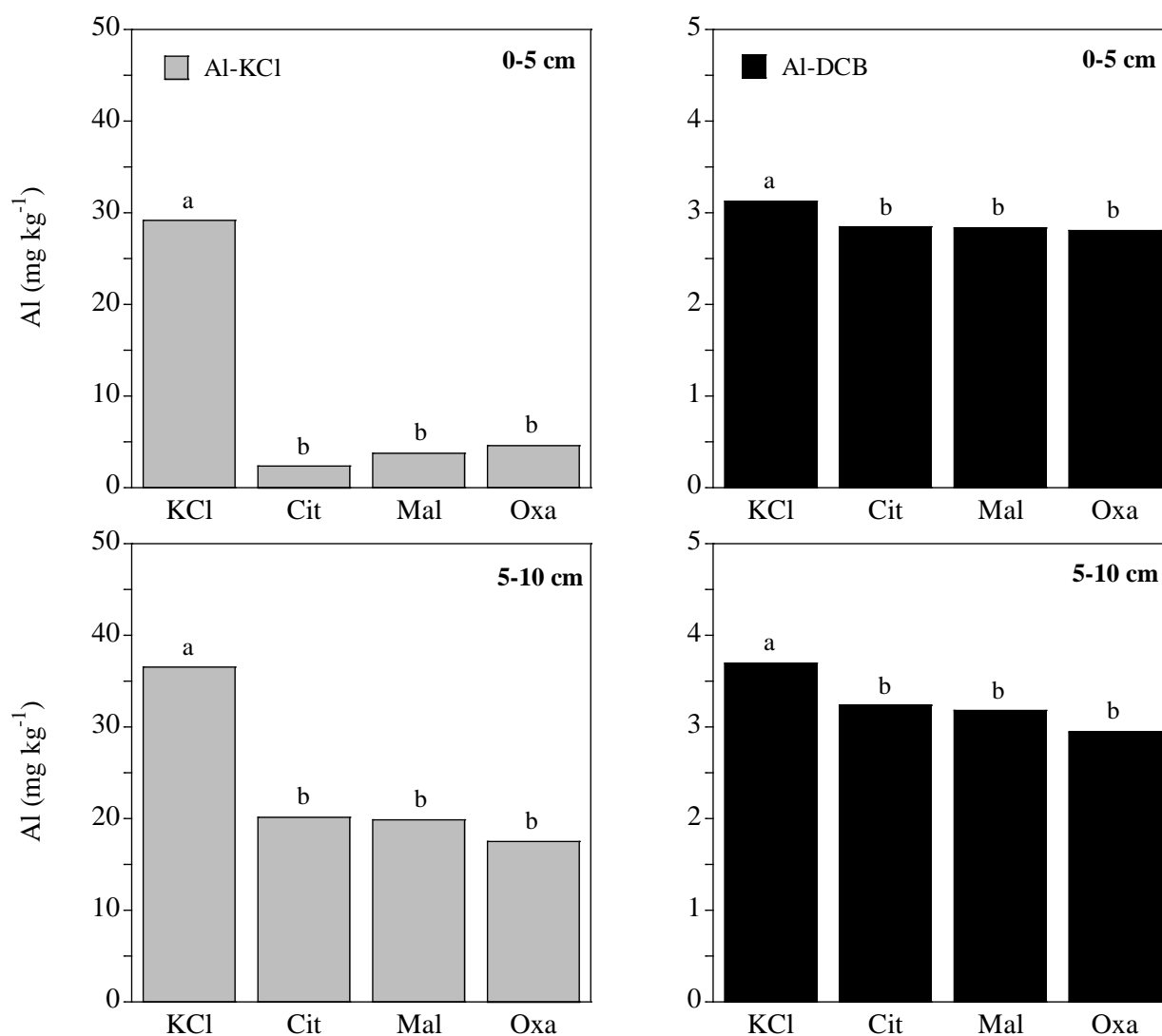


Figura 6 - Diminuição do Al extraído com solução de KCl e solução de DCB das amostras de RQ após a lixiviação de ânions orgânicos. DCB = ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. RQ = Neossolo Quartzarênico. Cit = citrato; Mal = malato; Oxa = oxalato. As letras referem-se à comparação do teor de Al no solo após a lixiviação das soluções, pelo teste de Scott- Knott a 5%

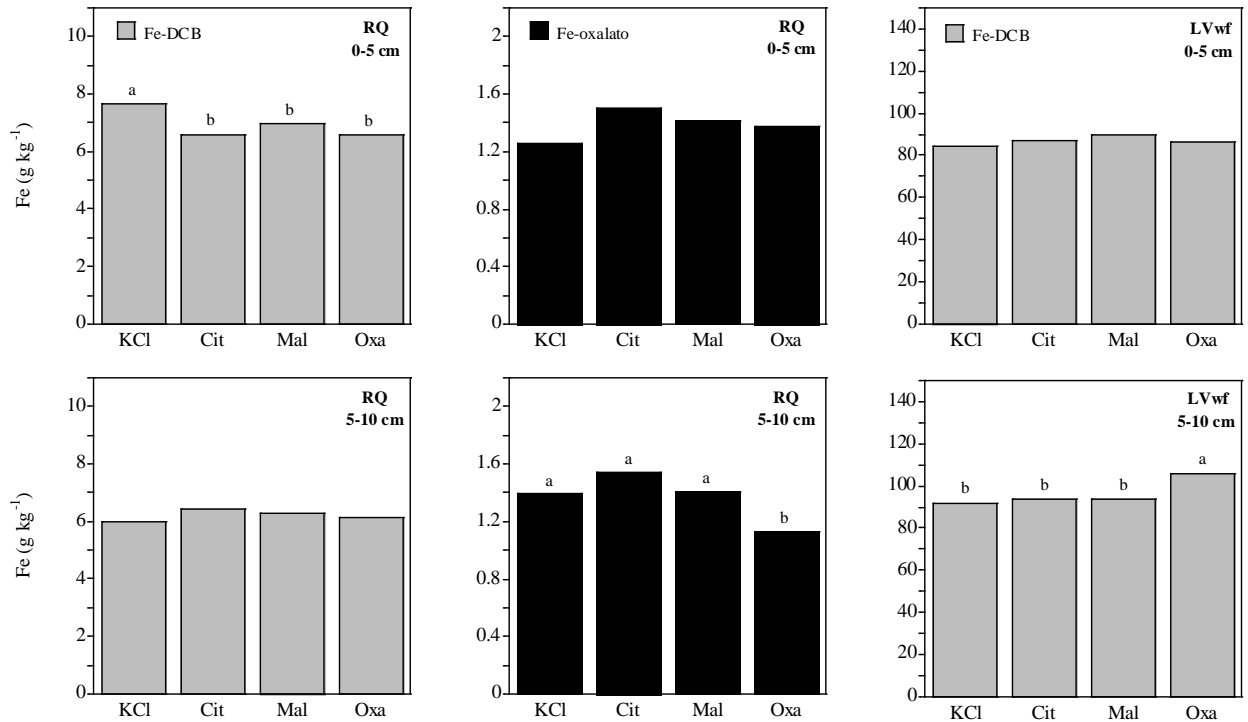


Figura 7 - Teores de Fe em amostras de solo após sua lixiviação com ânions orgânicos. RQ = Neossolo Quartzarênico; LVwf = Latossolo Vermelho ácrico; Cit = citrato; Mal = malato; Oxa = oxalato. Fe-DCB = Fe extraído com solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Fe-oxalato = Fe extraído com solução ácida de oxalato de amônio. As letras referem-se à comparação do teor de Fe no solo após a lixiviação das soluções, pelo teste de Scott- Knott a 5%

Em geral, as maiores concentrações de Al e de Fe nos efluentes das colunas com RQ foram observadas após lixiviação de citrato, com ou sem adição prévia de fosfato às amostras de solo (Figura 8). O citrato forma os complexos mais estáveis com Fe e com Al em solução, com constantes de estabilidade iguais a 13,13 e 9,98 respectivamente (GUSTAFSSON, 2011). Por essa razão, a adição de citrato ao solo ou sua exsudação natural por plantas e microorganismos na rizosfera tem sido associadas à dissolução de minerais como caulinita, óxidos e hidróxidos de Fe e de Al, com consequente mobilização de P da fase sólida para a fase líquida, o que possibilita sua absorção pelas plantas (OBURGER; JONES; WENZEL, 2011; WANG et al., 2005).

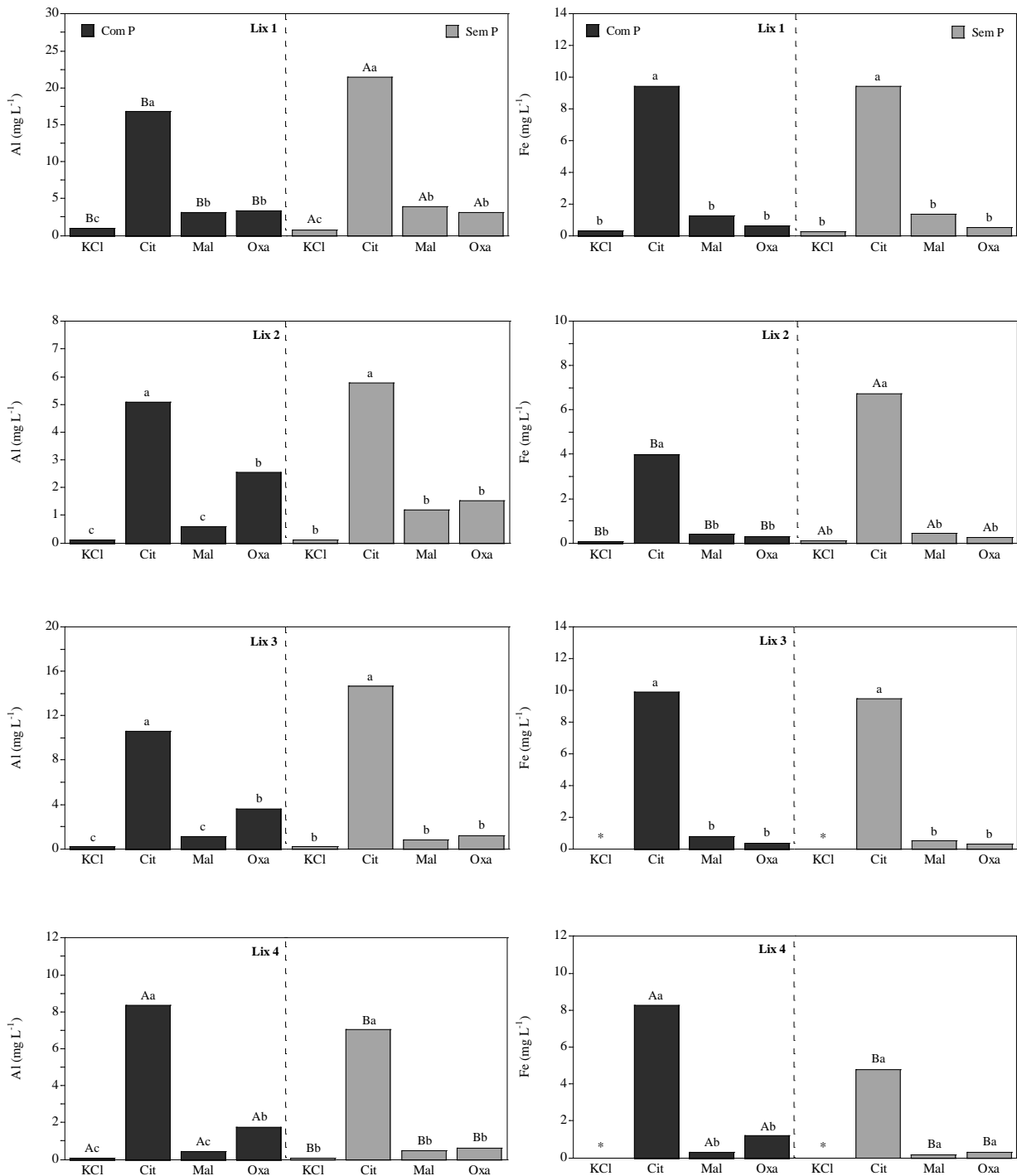


Figura 8 - Lixiviação de Al e Fe de amostras de RQ por ânions orgânicos. \* Valores iguais a zero; RQ = Neossolo Quartzarênico; Cit = citrato; Mal = malato; Oxa = oxalato. Letras maiúsculas referem-se à comparação da concentração de Al e Fe nos efluentes das colunas que tiveram adição de fosfato às amostras de solo previamente à lixiviação das soluções e as amostras que não tiveram adição de fosfato, para cada solução que foi lixiviada. Letras minúsculas referem-se à comparação da concentração de Al e Fe nos efluentes das colunas após a lixiviação das soluções, em cada situação de P no solo (Com ou sem adição de P). Usou-se o teste de Scott-Knott a 5% em ambas as comparações

Os teores de Al trocável das amostras de RQ diminuíram cerca de oito vezes na camada de 0-5 cm e duas vezes na camada de 5-10 cm, após a lixiviação das colunas com os

ânions de AOBMM, independentemente da adição de P no solo (Figura 6). As reduções nos teores de Al de óxidos cristalinos seguiram a mesma tendência, porém foram menores, cerca de 10% na camada de 0-5 cm e 15% na camada de 5-10 cm. Os teores de Fe de óxidos cristalinos e amorfos extraídos do RQ também diminuíram após a lixiviação das soluções contendo os ânions de AOBMM (Figura 6). Uma redução cerca de 20% nos teores de Fe de óxidos amorfos pode ser vista na camada de 5-10 cm devido à lixiviação de oxalato. Os teores de Fe extraídos dos óxidos cristalinos foram igualmente diminuídos pelos anions orgânicos na camada de 0-5 cm (Figura 7).

A lixiviação de malato e de citrato resultou nas maiores reduções dos teores de Al trocável e de Al de óxidos cristalinos nas amostras de LVwf (Figura 9), apesar de Al não ter sido detectado nos efluentes das colunas. A lixiviação de citrato provocou diminuição de cerca de 20% nos teores de Al trocável da camada de 0-5 cm, nas parcelas em que fosfato foi adicionado às amostras de solo previamente a lixiviação das soluções. Sem a adição de P, as lixiviações de citrato e de malato promoveram diminuição pela metade do teor de Al trocável nas amostras de solo. A lixiviação das soluções contendo ânions de AOBMM, de maneira mais efetiva a lixiviação de malato, causou redução nos teores de Al extraído de óxidos cristalinos apenas na camada de 5-10 cm (Figura 9). Devido ao malato ser dicarboxílico, ele possui uma menor adsorção no solo do que o citrato que é tricarboxílico. Por isso, malato teve maior mobilidade nas colunas e complexou Al na camada de 5-10 cm, enquanto o citrato, teve a mobilidade reduzida por sua adsorção na camada de 0-5 cm.

Embora a soma dos teores de Fe extraídos do LVwf com solução DCB e com solução ácida de oxalato de amônio tenha sido quase oito vezes maior que a dos teores de Al extraídos com as mesmas soluções (Tabela 1), não foi observada diminuição nos teores de Fe do solo com a lixiviação dos ânions orgânicos (Figura 7). A lixiviação de um volume maior de solução contendo AOBMM nas colunas de LVwf pode ter sido requerida para haver maior dissolução de óxidos de Fe, com conseqüente detecção de Fe nos seus efluentes, tendo em vista a menor solubilidade de óxidos de ferro comparada com os óxidos de Al (JONES; DARAH; KOCHIAN, 1996).



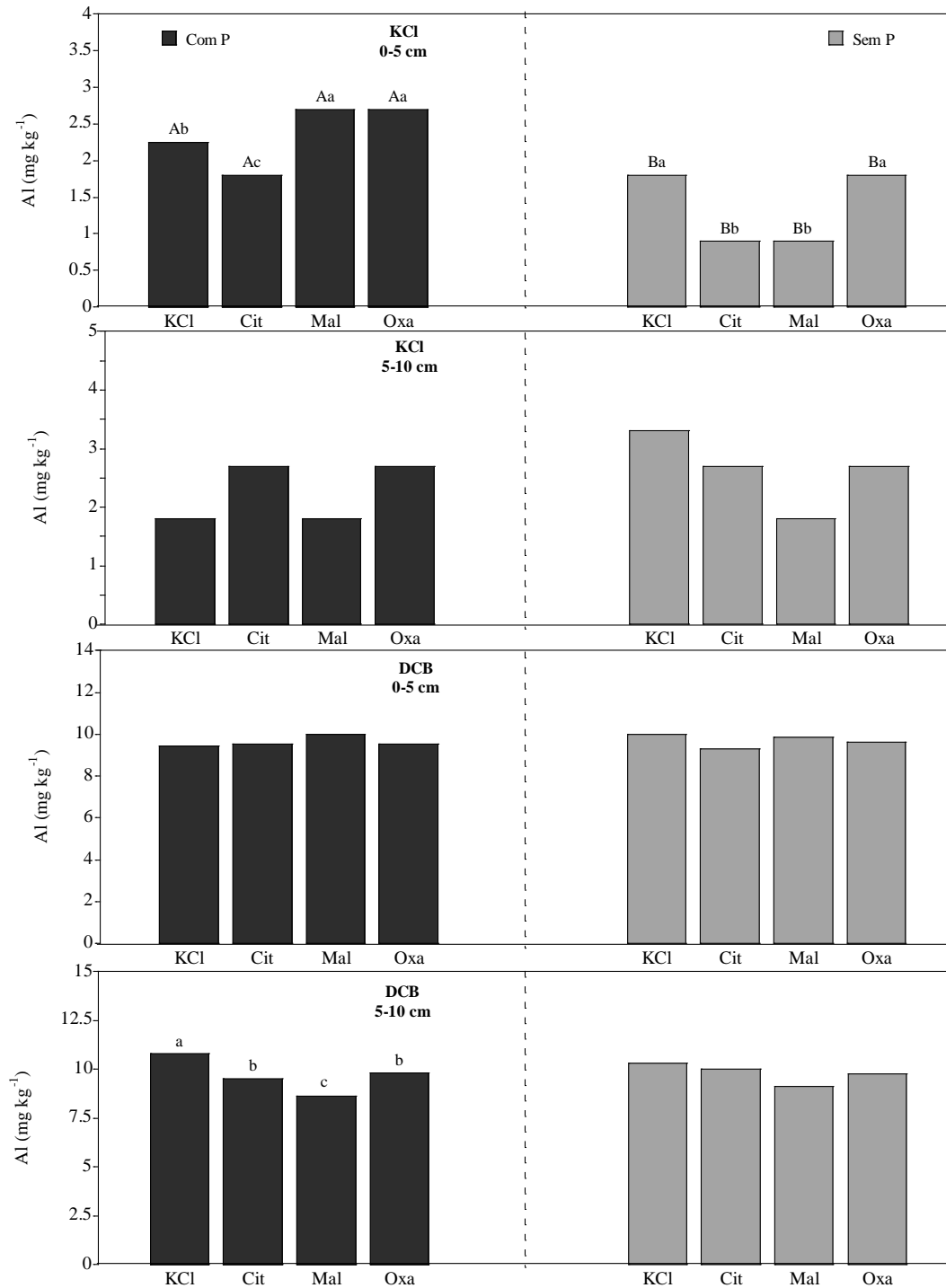


Figura 9 - Diminuição do Al extraído com solução de KCl e solução de DCB nas amostras de LVwf após a lixiviação de ânions orgânicos. DCB = ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. LVwf = Latossolo Vermelho ácido. Cit = citrato; Mal = malato; Oxa = oxalato. As letras maiúsculas referem-se à comparação do teor de Al no solo com e sem aplicação de P. Letras maiúsculas referem-se à comparação do teor de Al entre as amostras de solo que receberam adição de fosfato previamente à lixiviação das colunas e as amostras que não receberam, para cada solução que foi lixiviada. Letras minúsculas referem-se à comparação do teor de Al nas amostras de solo após a lixiviação das colunas com as soluções, em cada situação de P no solo (Com ou sem adição de P). Usou-se o teste de Scott- Knott a 5% em ambas as comparações

Outros elementos além de P, Al e Fe não foram detectados nos efluentes das colunas em todas as lixiviações. Por isso, suas quantidades totais mobilizadas do solo foram calculadas conforme descrito no item 2.2. Houve incremento na mobilização de Ca e de Mg das colunas pela lixiviação das soluções contendo ânions de AOBMM somente no LVwf, com efeito mais marcante nas parcelas que receberam adição de fosfato previamente à lixiviação das soluções (Figura 10). No entanto, a lixiviação de solução contendo oxalato causou diminuição cerca de 20% nos teores Ca trocável na camada de 0-5 cm do RQ (Figura 11). Os teores de Ca trocável nas amostras do LVwf diminuíram após a lixiviação de todos os ânions orgânicos na camada de 0-5 cm, sendo de maneira mais expressiva após lixiviação de malato e de oxalato, com cerca de 30% de diminuição. Somente a lixiviação de oxalato causou diminuição dos teores de Ca trocável da camada de 5-10 cm. A ausência de Fe e de Al nos efluentes das colunas de LVwf, associada à ausência de acidez trocável nesse solo (Tabela 1), sugere que o aumento do teor de P nas amostras de LVwf após a lixiviação com ânions orgânicos foi mais dependente da solubilização de fosfatos de Ca precipitados na solução do solo. A correlação positiva entre pH e teores de P nas amostras de LVwf, associada com a correlação negativa entre pH e Ca, sustenta essa hipótese (Tabela 2). O valor do pH das amostras de LVwf, próximo de 6 (Tabela 1), favoreceu a precipitação de P com Ca e com Mg (PIERZYNSKI; MCDOWELL; SIMS, 2005). O aumento da disponibilidade de P no solo devido à solubilização de fosfatos de Ca por meio da complexação de Ca por citrato e por malato, bem como pela precipitação de oxalato com Ca já foi relatada em outros estudos (JONES; DARRAH, 1994; KHADEMI et al., 2010; OBURGER et al., 2009).

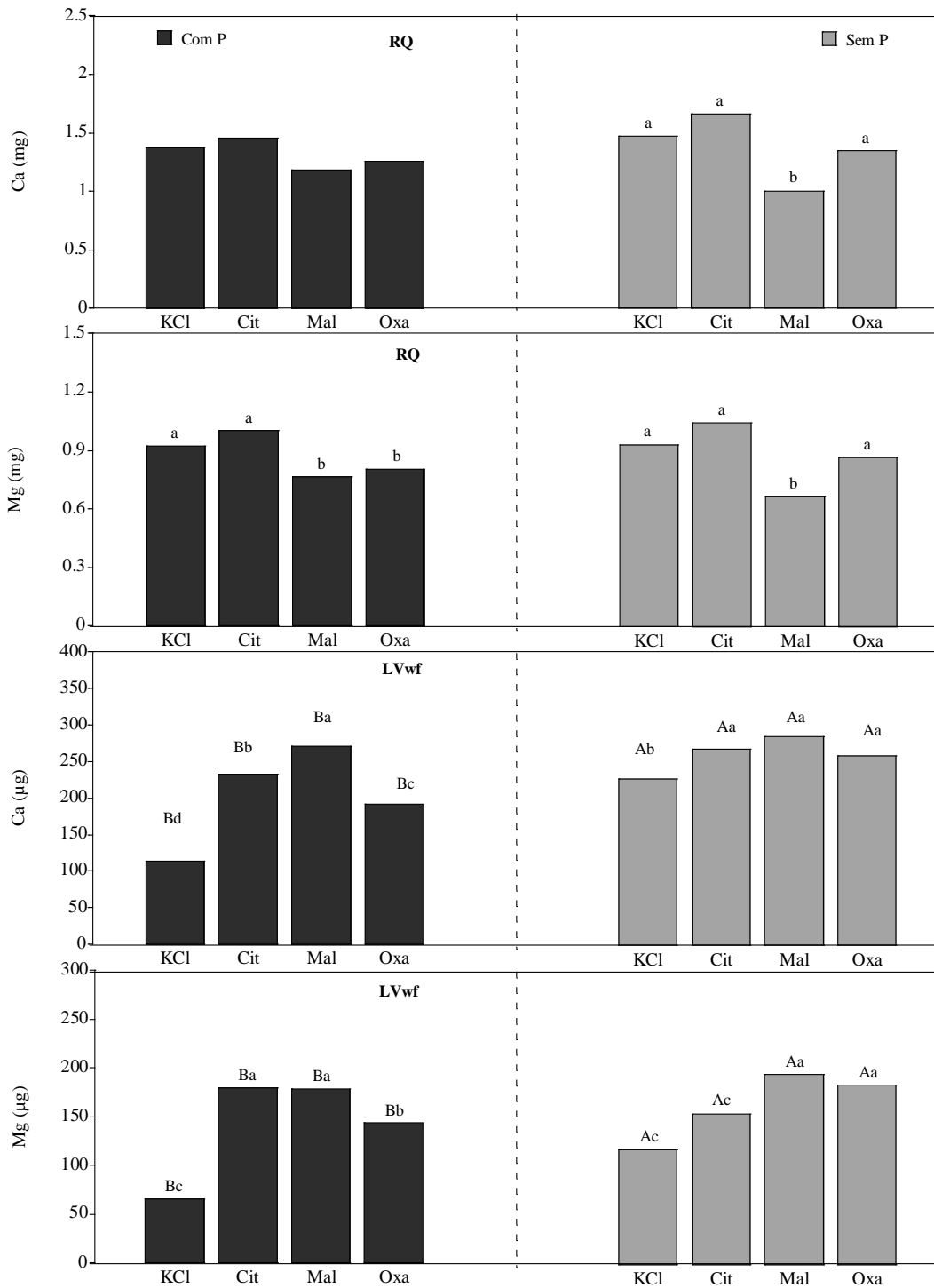


Figura 10 - Mobilização de Ca e Mg das colunas por ânions orgânicos. RQ = Neossolo Quartzarênico; LVwf = Latossolo Vermelho árido; Cit = citrato; Mal = malato; Oxa = oxalato. Letras maiúsculas referem-se à comparação da quantidade de Ca e Mg mobilizados entre as amostras de solo que receberam adição de fosfato previamente à lixiviação das colunas e as amostras que não receberam, para cada solução que foi lixiviada. Letras minúsculas referem-se à comparação da quantidade de Ca e Mg mobilizados após a lixiviação das colunas com as soluções, em cada situação de P no solo (Com ou sem adição de P). Usou-se o teste de Scott-Knott a 5% em ambas as comparações

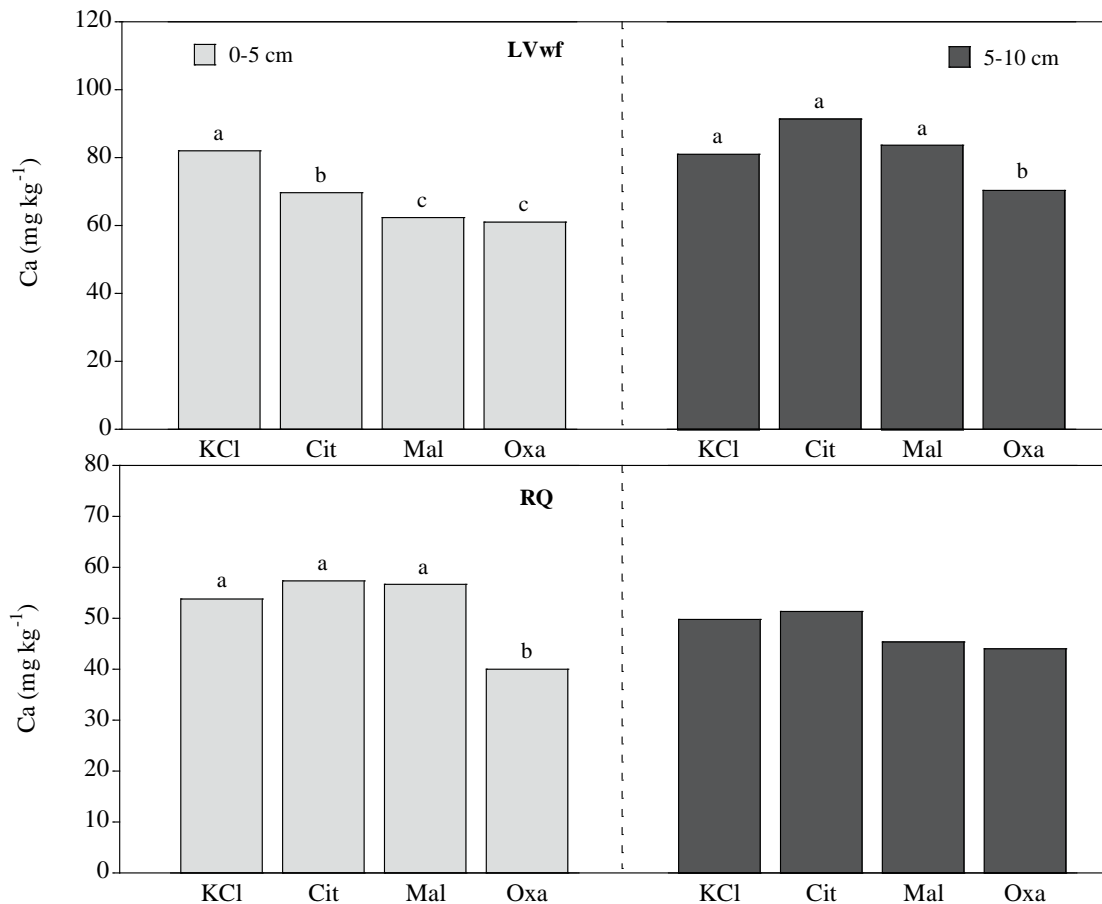


Figura 11 - Teores de Ca em amostras de solo após sua lixiviação com citrato (Cit) malato (Mal), oxalato (Oxa) ou KCl. RQ = Neossolo Quartzarênico; LVwf = Latossolo Vermelho ácrico. As letras referem-se à comparação do teor de Ca no solo após a lixiviação das soluções, pelo teste de Scott- Knott a 5%

Si e Zn no LVwf e Mn e Cu no RQ também foram mobilizados das colunas após lixiviação das soluções contendo ânions de AOBMM (Figura 12). Quando fosfato foi adicionado às amostras do LVwf previamente a lixiviação das soluções, somente a lixiviação de malato resultou em incrementos na mobilização de Si e Zn das colunas. Sem a adição de fosfato às amostras de solo, porém, a lixiviação de oxalato e citrato resultaram em maiores mobilizações. No RQ, somente a lixiviação de citrato promoveu aumento da mobilização de Mn das colunas, enquanto a mobilização de Cu triplicou com a lixiviação de citrato e de oxalato e dobrou com a lixiviação de malato. A solubilização de Si por citrato, malato e oxalato é relacionada à dissolução complexométrica de caulinita (WANG et al., 2005). É possível inferir que óxidos de Al também foram dissolvidos do LVwf, devido à diminuição dos teores de Al extraído com DCB. Já a solubilização de micronutrientes catiônicos é relacionada à complexação de elementos de quelatos insolúveis (JONES, 1998). De fato, Cu, Zn e Mn formam complexos estáveis com a matéria orgânica do solo (DICK et al., 2009).

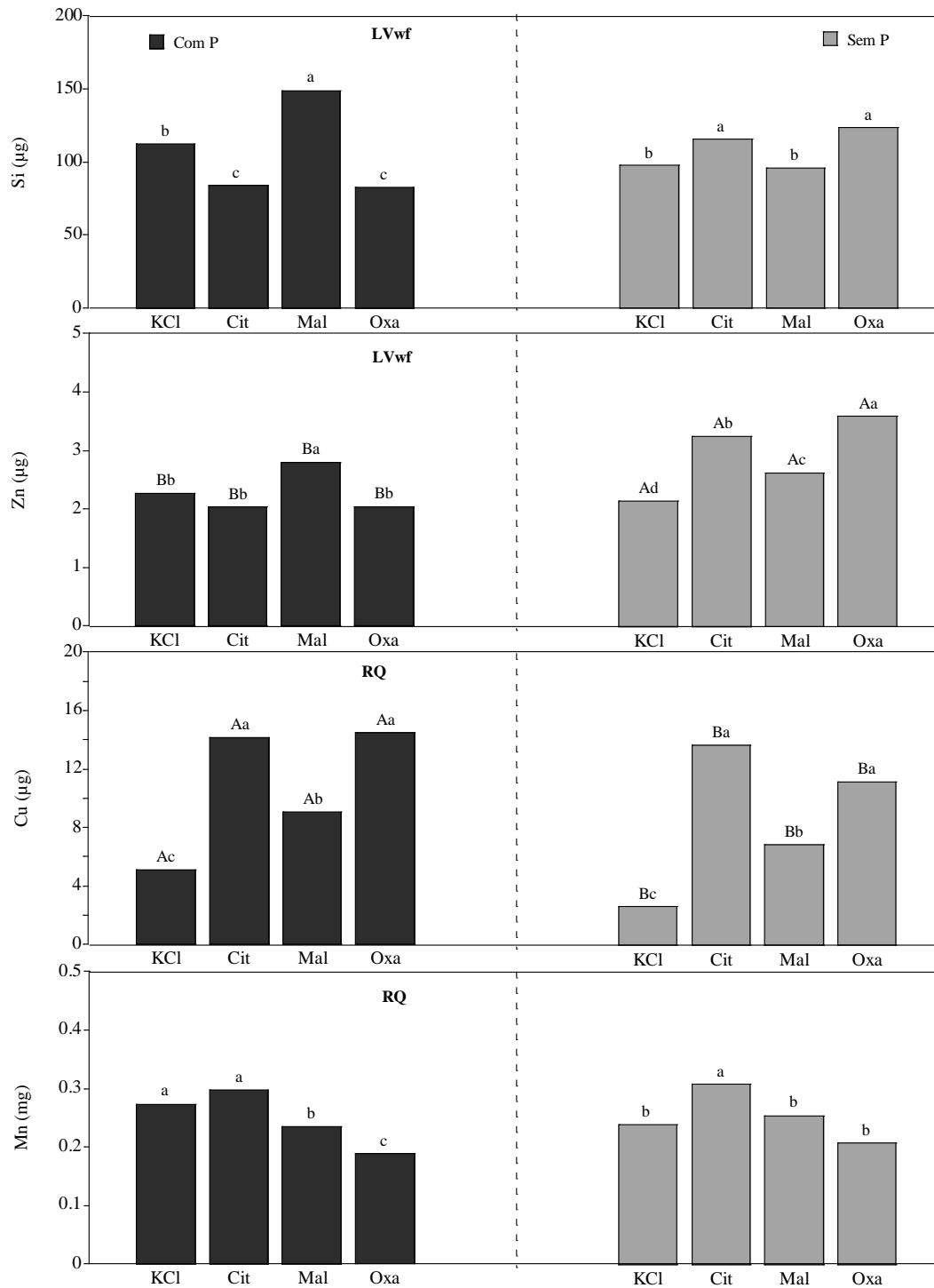


Figura 12 - Mobilização de nutrientes de Neossolo Quartzarênico (RQ) e Latossolo Vermelho ácrico (LVwf) por KCl, citrato (Cit), malato (Mal) ou oxalato (Oxa). Letras maiúsculas referem-se à comparação das mobilizações entre as amostras que receberam adição de P previamente às lixiviações e as amostras que não receberam, para cada solução que foi lixiviada. Letras minúsculas referem-se à comparação das mobilizações após as lixiviações das soluções, em cada situação de P no solo (Com ou sem adição). Usou-se o teste de Scott- Knott a 5% em ambas as comparações

## 2.4 Conclusões

Todos os ânions orgânicos mostraram potencial de mobilizar P das amostras de solo, principalmente quando fosfato foi adicionado ao solo anteriormente a lixiviação das colunas. No entanto, o teor de P disponível dos solos somente foi aumentado após a lixiviação de oxalato no RQ, e após a lixiviação de qualquer dos ânions de AOBMM no LVwf.

O aumento do teor de P disponível nas amostras do LVwf e nas amostras do RQ foi acompanhado por aumento do pH. O aumento do pH do solo correlacionou-se diretamente com a diminuição do teor de Ca trocável do LVwf e diminuição do teor de Al trocável no RQ.

Embora a lixiviação de ânions de AOBMM tenham causado aumento do teor de P disponível nas amostras de ambos os solos, a quantidade aumentada (menos de 0,3 mg kg<sup>-1</sup> no LVwf e 3 mg kg<sup>-1</sup> no RQ) não alterou a classe do teor muito baixo de P no solo.

## Referências

ALVAREZ, V.H.; FONSECA, D.M. Definição de doses de fósforo para determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfatos e para ensaios em casa de vegetação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 14, p. 49–55, 1990.

ANDRADE, F.V.; MENDONÇA, E.S.; SILVA, I.R.; MATEUS, R.F. Dry-matter production and phosphorus accumulation by maize plants in response to the addition of organic acids in oxisols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 38, n. 19/20, p. 2733–2745, Nov. 2007.

BERTSCH, P. M.; BLOOM, P. R. Aluminum. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. chap. 18, p. 517–550.

CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Adsorção de fosfato em solos com caráter ácido avaliada por um modelo de complexação de superfície. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, n. 2, p. 329–337, 1997.

CASAGRANDE, J.C.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; BORGES, M. Adsorção fosfato e sulfato em solos com cargas elétricas variáveis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 51–59, 2003.

DICK, D.P.; NOVOTNY, E.H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. p. 1–68.

DUPUTEL, M.; HOYE, F.V.; TOUCET, J.; GÉRARD, F. Citrate adsorption can decrease soluble phosphate concentration in soil: experimental and modeling evidence. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 39, p. 85–92, 2013.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 72, n. 1/2, p. 37–51, 1996.

FUJII, K.; AOKI, M.; KITAYAMA, K. Reprint of “Biodegradation of low molecular weight organic acids in rhizosphere soils from a tropical montane rain forest”. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 56, p. 3–9, Jan. 2013.

GEE, G.W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J.H.; TOOP, G.C. (Ed.). **Methods of soil analysis: physical methods**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. p. 255–293.

GUSTAFSSON, J.P. **Visual Minteq 3.0**. Sweden, 2011. Disponível em: <<http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/Vminteq>>. Acesso em: 15 jun. 2015.

HELMKE, P.A.; SPARKS, D.L. Lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. chap. 19, p. 551–574.

JAITZ, L.; MUELLER, B.; KOELLENSPERGER, G.; HUBER, D.; OBURGER, E.; PUSCHENREITER, M.; HANN, S. LC–MS analysis of low molecular weight organic acids derived from root exudation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 400, n. 8, p. 2587–2596, 2011.

JONES, D. Organic acids in the rhizosphere: a critical review. **Plant Soil**, The Hague, v. 205, p. 25–44, 1998.

JONES, D.L.; DARRAH, P.R. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. **Plant and Soil**, The Hague, v. 166, n. 2, p. 247–257, 1994.

JONES, D.L.; DARRAH, P.R.; KOCHIAN, L.V. Critical evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake. **Plant and Soil**, The Hague, v. 180, n. 1, p. 57–66, 1996.

JONES, D.L.; DENNIS, P.G.; OWEN, A.G.; van HEES, P.A.W. Organic acid behavior in soils: misconceptions and knowledge gaps. **Plant and Soil**, The Hague, v. 248, p. 31–41, 2003.

KHADEMI, Z.; JONES, D.L.; MALAKOUTI, M.J.; ASADI, F. Organic acids differ in enhancing phosphorus uptake by *Triticum aestivum* L.: effects of rhizosphere concentration and counterion. **Plant and Soil**, The Hague, v. 334, n. 1/2, p. 151–159, 2010.

KPOMBLEKOU-A, K.; TABATABAI, M.A. Effect of low-molecular weight organic acids on phosphorus release and phytoavailability of phosphorus in phosphate rocks added to soils. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 100, n. 2/3, p. 275–284, 2003.

LEYTEM, A.; KPOMBLEKOU-A, K. Total phosphorus in soil. In: KOVAR, J.L.; PIERZYNSKI, G.M. (Ed.). **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters**. Virginia: Southern Cooperative, 2009. p. 44–49. (Southern Cooperative Series Bulletin, 408).

LINSLEY, R.K.; KOHLER, M.A.; PAULHUS, J.L.H. **Hydrology for Engineers**. New York: McGraw Hill, 1982. 508 p.

LOEPPERT, R.L.; INSKEEP, W.P. Iron. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. chap. 23, p. 639–664.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 7, p. 317–327, 1960.

MIMMO, T.; HANN, S.; JAITZ, L.; CESCO, S.; GESSA, C.E.; PUSCHENREITER, M. Time and substrate dependent exudation of carboxylates by *Lupinus albus* L. and *Brassica napus* L. **Plant Physiology and Biochemistry**, Paris, v. 49, n. 11, p. 1272–1278, 2011.

NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. chap. 34, p. 961–1010.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: UFV, 1999. 399 p.

OBURGER, E.; JONES, D.L.; WENZEL, W.W. Phosphorus saturation and pH differentially regulate the efficiency of organic acid anion-mediated P solubilization mechanisms in soil. **Plant and Soil**, The Hague, v. 341, n. 1/2, p. 363–382, Apr. 2011.

OBURGER, E.; KIRK, G.J.D.; WENZEL, W.W.; PUSCHENREITER, M.; JONES, D.L. Interactive effects of organic acids in the rhizosphere. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 41, n. 3, p. 449–457, 2009.

PALOMO, L.; CLAASSEN, N.; JONES, D.L. Differential mobilization of P in the maize rhizosphere by citric acid and potassium citrate. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 38, n. 4, p. 683–692, Apr. 2006.

PAVINATO, P.S.; MERLIN, A.; ROSOLEM, C.A. Organic compounds from plant extracts and their effect on soil phosphorus availability. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 43, n. 1, p. 1379–1388, 2008.



PIERZYNSKI, G.M.; MCDOWELL, R.W.; SIMS, J.T. Chemistry, cycling, and potential movement of inorganic phosphorus in soils. In: SIMS, J.T.; SHARPLEY, A.N.; PIERZYNSKI, G.M.; WESTERMANN, D.T.; CABRERA, M.L.; POWELL, J.M.; DANIEL, T.C.; WITHERS, P.J.A. (Ed.). **Phosphorus: agriculture and the environment**. Madison: American Society of Agronomy; Crop Science Society of America; Soil Science Society of America, 2005. p. 53–86.

POFFIJN, A.; BERKVEN, P.; VANMARCKE, H.; BOURGOIGNIE, R. On the exhalation and diffusion characteristics of concrete. **Radiation Protection Dosimetry**, Kent, v. 24, p. 203-206, 1988.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: IPNI, 2011. 420 p.

RAIJ, B. van; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 1997. 285 p.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 2003. 352 p.

SUMNER, M.E.; MILLER, W.P. Cation exchange capacity and exchange coefficients. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. chap. 40, p. 1201–1230.

THOMAS, G.W. Soil pH and soil acidity. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. chap. 16, p. 475–490.

TIESSEN, H. Phosphorus dynamics in tropical soils. In: SIMS, J.T.; SHARPLEY, A.N.; PIERZYNSKI, G.M.; WESTERMANN, D.T.; CABRERA, M.L.; POWELL, J.M.; DANIEL, T.C.; WITHERS, P.J.A. (Ed.). **Phosphorus: agriculture and the environment**. Madison: American Society of Agronomy; Crop Science Society of America; Soil Science Society of America, 2005. p. 253–262.

TRAINA, S.J.; SPOSITO, G.; HESTERBERG, D.; KAFKAFI, U. Effects of pH and organic acids on orthophosphate solubility in an acidic, montmorillonitic soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, p. 45–52, 1986.

WANG, X.; LI, Q.; HU, H.; ZHANG, T.; ZHOU, Y. Dissolution of kaolinite induced by citric, oxalic, and malic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 290, n. 2, p. 481–488, 2005.

### 3 ESPECIAÇÃO NA FASE SÓLIDA E MOBILIZAÇÃO DE FÓSFORO INDUZIDA POR CITRATO NUM LATOSSOLO ÁCRICO

#### Resumo

A adsorção de fosfato por Latossolos é uma das principais limitações para a produtividade agrícola. Latossolos ácricos estão num estado de intemperismo extremo, exibem balanço neutro ou positivo de carga na camada subsuperficial e, conseqüentemente, alta capacidade de fixação de fosfato. Nosso objetivo foi determinar se a reação de um Latossolo ácrico com citrato aumenta a disponibilidade de fósforo (P). Colunas preenchidas com amostras de um Latossolo ácrico fertilizado com P foram lixiviadas com solução de citrato, e as concentrações de P, Fe, Al e C dissolvidos no efluente foram monitoradas. A especiação da fase sólida foi avaliada após diversas lixiviações usando a espectroscopia de absorção de raios-X na borda K do P (XANES- X-ray absorption near edge structure). O fósforo não foi detectado nos efluentes quando as colunas de solo foram lixiviadas com até 56 volumes de poros de coluna de solução de citrato, enquanto as concentrações de Al e Fe aumentaram. Com aumento da lixiviação, uma pequena proporção de fosfato adsorvido aos óxidos de Fe aumentou à medida que o teor de fosfato adsorvido aos óxidos de Al diminuiu. O citrato tende a induzir pequena redistribuição das espécies de fosfato entre as formas ligadas aos óxidos de Al e de Fe, mas a mobilização de fosfato foi baixa quando comparada com a mobilização complexométrica de Fe e de Al. Conclui-se que a biodisponibilidade de P induzida por citrato seria mínima nesse Latossolo ácrico.

Palavras-chave: Ácido cítrico; Fosfato; Espectroscopia XANES na borda K do P

#### Abstract

Phosphate adsorption fixation by Oxisols is a main limitation to crop productivity. Acric Oxisols are at an extreme stage of weathering, exhibiting neutral or positive balance of surface charge in the subsurface layer and, consequently, a high capacity for adsorbing phosphate. Our objective was to determine whether reaction of an Acric Oxisol with citrate increases P availability. We leached columns of P-amended Acric Oxisol samples with citrate solution, and effluent was monitored for dissolved P, Fe, Al, and C. Solid-phase speciation was measured for different stages of leaching using P K-edge XANES spectroscopy. When soil columns were leached with up to 56 column pore volumes of citrate solutions, no P was detected in column effluent samples, whereas Al and Fe contents increased. A minor proportion of phosphate adsorbed on Fe-oxides increased as phosphate adsorbed on Al-oxides decreased with increased leaching. Citrate tends to induce minor species redistribution of phosphate between Al-and Fe-oxide bound forms, but phosphate mobilization was trivial as compared to complexometric mobilization of Fe and Al. We hypothesize that citrate-induced plant availability of P would be minimal in this Acric Oxisol.

Keywords: Citric acid; Phosphate; P K-edge XANES spectroscopy

### 3.1 Introdução

As principais áreas agrícolas no Brasil estão localizadas no bioma Cerrado. Mais de 50% dos solos do cerrado são Latossolos (LOPES, 1994), que tem alta habilidade de fixar fósforo, fazendo a maioria do P aplicado com fertilizantes ficar pouco disponível para o crescimento das culturas (CARVALHO et al., 2014; MOREIRA et al., 2014; SOUZA et al., 2013). Embora a produtividade agrícola nos Latossolos no Brasil tenha aumentado intensivamente pelas adições de calcário, P e outros nutrientes (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS - ANDA, 2015; COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2013), maneiras mais rentáveis de manejar o P são desejáveis.

As áreas plantadas com soja e com milho, as commodities agrícolas mais importantes no Brasil, aumentaram três vezes nos últimos dezesseis anos, e a produção aumentou quatro vezes. Esse aumento na produção requereu um aumento de três vezes, no consumo de calcário e de fertilizantes (ANDA, 2015; CONAB, 2013). A fertilização representa cerca de 30% do custo de produção total das culturas (CONAB, 2013), e o Brasil gastou 1,31 bilhão de dólares em fertilizantes fosfatados solúveis, importados dos Estados Unidos em 2011 e 2012 (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2012).

Solos num estado de intemperismo extremo podem exibir propriedades ácidas nos horizontes subsuperficiais. As camadas subsuperficiais de Latossolos ácidos são caracterizadas por colóides com carga de superfície líquida positiva (FONTES; ALLEONI, 2006). Estas camadas subsuperficiais podem tornar-se expostas à superfície do solo por erosão, que ocorre principalmente no sistema de cultivo convencional (mais que em plantio direto) que representa cerca de 50% da produção de grãos no Brasil (CARVALHO et al., 2014; CASTRO; CRUSCIOL, 2013). A erosão de Latossolos ácidos é particularmente problemática para a agricultura devido ao subsolo exposto possuir capacidade muito alta de fixação de P ( $>1300 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (CASAGRANDE et al., 2003; FONTES; WEED, 1996) e CTC (capacidade de troca de cátions) muito baixa (SOIL SURVEY STAFF, 1999).

Uma maneira possível de aumentar a disponibilidade de P para as plantas cultivadas em Latossolos ácidos é mobilizá-lo com ânions orgânicos. Ânions de ácidos orgânicos complexantes, como citrato, malato e oxalato, aumentam a solubilidade de P em solos (JONES; DARRAH, 1994; TAGHIPOUR; JALALI, 2013; WEI; CHEN; XU, 2010). Os mecanismos incluem (i) troca de ligantes de grupos funcionais carboxílicos e fósforo adsorvido aos sítios de adsorção na superfície de óxidos de Fe e Al, (ii) dissolução complexométrica de minerais oxídicos, dissolução de fosfatos de Fe e Al, e (iii) inibição da

precipitação de fosfatos de Fe e Al pela complexação de Fe (III) e de Al (III) dissolvidos (DUPUTEL et al., 2013b; JONES, 1998; OBURGER; JONES; WENZEL, 2011; OBURGER et al., 2009). O citrato é particularmente efetivo para mobilizar fosfato da fase sólida porque é um ânion tricarbóxico com altas afinidades de ligação pela superfície de minerais oxídicos e constante de complexação aquosa com Fe (III) e de Al (III) ( $\log K = 11,5$  e  $7,87$ , respectivamente) (JONES, 1998). O citrato também é exsudado comum de raízes de plantas cultivadas (ARUNAKUMARA; WALPOLA; YOON, 2013; WANG et al., 2013), e assim as próprias plantas devem ser capazes de mobilizar P na rizosfera (JONES, 1998). Por exemplo, plantas cultivadas em solos com alta capacidade de fixar de P podem ser geneticamente selecionadas ou modificadas para aumentar a exsudação radicular de citrato e de outros ânions orgânicos que mobilizem P (WANG et al., 2013; YANG et al., 2013).

Nosso propósito é avaliar a mobilização de P por citrato lixiviado pelas amostras de um Latossolo ácrico e a especiação de P na fase sólida induzida pela lixiviação de citrato.

## **3.2 Material e Métodos**

### **3.2.1 Amostra de solo**

Uma amostra de um Latossolo Vermelho ácrico (LVwf) foi coletada a 80 cm de profundidade em Uberlândia, MG ( $18^{\circ}51'51''S$   $48^{\circ}9'1''O$ ). A amostra de solo foi destorroada, seca ao ar e passada em peneira de 2 mm de malha. A granulometria foi obtida utilizando o método do hidrômetro (GEE; OR, 2002). Análises químicas para a caracterização dos solos incluíram: Al, Ca e Mg extraídos por solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (BERTSCH; BLOOM, 1996); K por solução de Mehlich-1 (HELMKE; SPARKS, 1996); CTC pelo método da troca compulsiva com  $\text{BaCl}_2$  (SUMNER; MILLER, 1996); Matéria orgânica pela oxidação por dicromato de potássio (NELSON; SOMMERS, 1996); pH em  $\text{H}_2\text{O}$  e pH em KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  numa relação solo: solução de 1:2,5 (THOMAS, 1996); P extraído por solução de Mehlich-1 e determinado colorimetricamente pelo método azul de molibdato; e P semitotal por digestão ácida com 9 ml de ácido nítrico e 3 ml de ácido clorídrico, em micro-ondas (EPA 3051A), determinado por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (LEYTEM; KPOMBLEKOU-A, 2009). A capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) do solo foi estimada a partir de ajuste dos resultados à isoterma de Langmuir (SPARKS, 2003). A faixa de concentração de P adicionada ao solo na forma de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  puro para análise (p.a.) para a estimativa da CMAP foi baseada na concentração em solução do P remanescente (ALVAREZ; FONSECA, 1990), que foi obtido pela agitação das amostras de

solo por 1 h com solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $60 \text{ mg L}^{-1}$  de P na forma de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  numa proporção sólido/solução de 1:10.

Os teores dos óxidos cristalinos (livres) e mal cristalizados (amorfos) de Fe e de Al foram estimados a partir da extração com solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) (MEHRA; JACKSON, 1960) e solução ácida de oxalato de amônio (LOEPPERT; INSKEEP, 1996), respectivamente. As concentrações de Fe e Al nos extratos foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica (EAA). Ferro (Fe) e Al dos minerais secundários do solo foram extraídos com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $9 \text{ mol L}^{-1}$ , e Si foi extraído com solução de NaOH 30% (v/v). As concentrações extraíveis de Fe e de Al foram determinadas por EAA, e Si foi mensurado gravimetricamente (CAMARGO et al., 2009). A partir dessas concentrações, os índices de intemperismo  $K_i$   $(\text{SiO}_2/60)/(\text{Al}_2\text{O}_3/102)$  e  $K_r$   $(\text{SiO}_2/60)/[(\text{Al}_2\text{O}_3/102)+(\text{Fe}_2\text{O}_3/160)]$  foram calculados (VALETON, 1972). O ponto de efeito salino nulo (PESN) foi obtido por curvas de titulação potenciométrica (ALLEONI; CAMARGO, 1994; SPARKS, 2003). Todos os procedimentos e extrações foram feitos em triplicata.

### 3.2.2 Lixiviação das colunas de solo

Colunas de aço inoxidável de 4,8 cm de diâmetro e 3 cm de altura foram usadas para lixiviação de amostras de solo com solução de citrato. Uma camada de parafina foi aplicada nas paredes internas de cada coluna para criar rugosidade na interface solo-superfície e prevenir o fluxo preferencial de água. Um material de fios de poliéster foi colocado na base interna de cada coluna antes de seu preenchimento para evitar perdas de solo. Amostras de solo (23 g) foram colocadas dentro das colunas a uma altura de 1 cm e densidade do solo de  $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ . Todas as colunas foram saturadas com água deionizada por capilaridade e colocadas para drenar por gravidade. Em seguida, as colunas foram mantidas em suporte metálico em posição vertical. Os tratamentos constituídos de volumes de lixiviação foram aplicados em duplicata por meio do gotejamento de solução aquosa contendo solução de KCl  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  e solução de citrato  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  ajustadas para pH 5,6 (pH do solo) na superfície do solo. Os volumes corresponderam a 14, 28, 42 e 56 volume de poros da coluna (VPC). O tratamento controle de 0 VPC representou uma amostra de solo não lixiviada.

Antes do preenchimento das colunas, as amostras de solo foram misturadas com  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  p.a. -  $18 \text{ mg kg}^{-1}$  de P, equivalente a  $100 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , dose considerada baixa para um Latossolo nativo do Cerrado antes de qualquer fertilização de P. Esta dose de P foi baseada na recomendação de adubação fosfatada para a cultura do milho, tomando como

referência o teor de P do solo extraído pela Resina Trocadora de Íons, que teve seu valor abaixo do limite de detecção do espectrômetro (RAIJ et al., 1997). Os volumes lixiviados com citrato corresponderam a uma razão molar citrato:P de 0, 9, 18, 27 e 36 mol mol<sup>-1</sup> para os tratamentos de 0, 14, 28, 42 e 56 VPC, respectivamente.

Os efluentes de cada coluna foram coletados, filtrados e pesados. O pH e a condutividade elétrica foram determinados imediatamente após a coleta. Alíquotas de cada coluna foram armazenadas em frascos plásticos escuros e mantidas congeladas até as análises químicas. As concentrações de P, Fe e Al foram medidas por ICP-OES, e o carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinado por um analisador de carbono orgânico total. As concentrações de COD foram convertidas para concentrações de citrato para cálculos da especiação química pelo software Visual MINTEQ 3.0 (GUSTAFSSON, 2011). Considerou-se que o teor de COD oriundo do solo seria trivial, em vista do seu baixo teor de matéria orgânica, menor que 2%.

### 3.2.3 Coleta de dados por XANES

As amostras de solo das colunas foram secas a 40 °C, moídas com um almofariz e pistilo, e misturadas intensamente para coletar uma subamostra para as análises XANES na borda K do fósforo. Amostras com aproximadamente 5 mm de espessura foram montadas atrás de um filme de raios-X de polipropileno de 6 µm de espessura para a coleta dos dados XANES na linha de luz BL8 do Instituto de Pesquisa em Luz Síncrotron (Synchrotron Light Research Institute) de Nakhon Ratchasima, na Tailândia em Dezembro de 2014. A linha de luz é equipada com um monocromador de cristal duplo de In-Sb(111), que não teve o fluxo de raios incidentes diminuídos por um processo de eliminação dos harmônicos, chamado “detuning”, para permitir máximo fluxo de raios-X para a amostra. A energia do feixe de elétrons foi de 1.2 GeV e a corrente do feixe variou entre 105 e 54 mA. Devido à faixa de energia produzida pelo anel de armazenamento do síncrotron, harmônicos mais altos foram considerados insignificantes (PRIETZEL et al., 2013).

Um detector de estado sólido Ge, de 13 canais foi utilizado para coletar os dados no modo de fluorescência através de uma faixa de energia de 2115,5 - 2445,5 eV (-30 até + 300 eV) relativo a borda do fósforo elementar calibrada a 2145,5 eV. Os sinais nos canais dos detectores foram avaliados, e os dados de quatro canais que produziram espectros atípicos foram omitidos.

O monocromador foi calibrado para o máximo da primeira derivada de um padrão de P elementar preparado recentemente ajustado para 2145,5 eV. A calibração foi verificada a

cada injeção de feixe, e não mudou em todo o período de coleta dos dados. Os passos de energia utilizados na coleta de dados variaram da seguinte maneira: 1 eV entre -30 e -15 eV (energia relativa), 0,2 eV entre -15 e +65 eV, 1,5 eV entre +65 e +155 eV, e 3 eV entre +155 e +300 eV.

### 3.2.4 Análise dos resultados por XANES

Um máximo de cinco espectros para as amostras de solo e três espectros para a maioria dos padrões foram combinados para diminuir o ruído. Os espectros combinados foram analisados por meio do software de análise de dados Athena (RAVEL; NEWVILLE, 2005). O  $E_0$  do espectro de cada amostra foi ajustado para o valor máximo na primeira derivada do espectro. As linhas de base foram subtraídas por meio de uma regressão linear através da região de pré-borda de aproximadamente -35 a -10 eV (relativo à  $E_0$  da amostra), e uma função quadrática que incluiu o recurso “flatten” no Athena foi utilizada para normalizar os espectros ao longo de um intervalo de energia relativa de +30 a +45 eV (KELLY et al., 2008).

Trinta e dois padrões de formas adsorvidas, minerais e orgânicas de fosfato (HESTERBERG et al., 1999) foram utilizados para ajustar os espectros XANES do solo por meio de duas abordagens da análise de ajuste de combinação linear (LCF-Linear Combination Fitting): (i) uma abordagem de eliminação sequencial de padrões, como descrita por Manceau, Marcus e Grangeon (2012); e (ii) ajuste com todas as combinações possíveis de até três padrões. Os ajustes finais foram realizados em uma faixa de energia de -7 a 35 eV (relativo à  $E_0$ ), e ajustes somente no pico (-7 a 5 eV) também foram realizados para verificar a consistência dos resultados, ambos com os espectros XANES normalizados e XANES derivados.

Durante os ajustes iniciais, a escala de energia não foi deslocada. Após selecionar os dois ou três padrões finais que consistentemente produziram ajustes com resíduos baixos (R-factors) (KELLY et al., 2008), para todas as abordagens, um deslocamento de até  $\pm 0,4$  eV (dois passos de energia) foi permitido para os ajustes finais apresentados. As incertezas dos ajustes foram calculadas pelo software Athena (KELLY et al., 2008).

## 3.3 Resultados e Discussão

### 3.3.1 Atributos do solo

A textura do solo foi argilosa (600 g  $\text{kg}^{-1}$  de argila), 200 g  $\text{kg}^{-1}$  de silte e 200 g  $\text{kg}^{-1}$  de areia (Tabela 1). O teor de P extraído com solução de Mehlich-1 foi menor que 0,4% do teor

semitotal de P de  $657 \text{ g kg}^{-1}$ , consistente com a alta capacidade de fixação de P dos Latossolos ácidos. A capacidade máxima de adsorção de P do solo foi  $2.500 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $80 \text{ mmol kg}^{-1}$ ).

Tabela 1 - Granulometria e atributos químicos da amostra de solo

Atributo	Extrator	Valor
Argila ( $\text{g kg}^{-1}$ )	-	601
Silte ( $\text{g kg}^{-1}$ )	-	199
Areia ( $\text{g kg}^{-1}$ )	-	200
P disponível ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Mehlich-1	2
P remanescente ( $\text{mg L}^{-1}$ )	-	0
P semi-total ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	EPA 3051A	657
CMAP ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	-	2500
MO ( $\text{g kg}^{-1}$ )	Dicromato de potássio	15,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ cristalino ( $\text{g kg}^{-1}$ )	DCB	177
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ amorfo ( $\text{g kg}^{-1}$ )	Oxalato de amônio	5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ total ( $\text{g kg}^{-1}$ )	Ácido sulfúrico	263
$\text{Al}_2\text{O}_3$ cristalino ( $\text{g kg}^{-1}$ )	DCB	19
$\text{Al}_2\text{O}_3$ amorfo ( $\text{g kg}^{-1}$ )	Oxalato de amônio	5
$\text{Al}_2\text{O}_3$ total ( $\text{g kg}^{-1}$ )	Ácido sulfúrico	269
$\text{SiO}_2$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )	Hidróxido de sódio	92
Ki	-	0,6
Kr	-	0,4
PESN	-	6
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	-	5,6
$\text{pH}_{\text{KCl}}$	-	5,9
$\Delta \text{pH}$	-	+0,3
Al ( $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	KCl $1 \text{ mmol L}^{-1}$	0
Ca ( $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	KCl $1 \text{ mmol L}^{-1}$	2,9
Mg ( $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	KCl $1 \text{ mmol L}^{-1}$	1,3
K ( $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	Mehlich-1	0,2
CTCe ( $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	-	4,4
CTC <sub>T</sub> ( $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	Cloreto de bário	20

CMAP = Capacidade máxima de adsorção de P; DCB: solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Ki =  $1.7 * (\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{total}})$ ; Kr =  $1.7 * \text{SiO}_2/[\text{Al}_2\text{O}_{3\text{total}} + (0,64 * \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{total}})]$ ; PESN = ponto de efeito salino nulo;  $\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{água}}$ ; CTCe = CTC efetiva calculada pela soma dos cátions: Ca + Mg + K + Al; CTC<sub>T</sub> = CTC total = Ca + Mg + K + H + Al

Com base nas extrações com DCB e de oxalato de amônio, os teores de Al e de Fe em formas cristalinas foram 5 e 35 vezes maiores do que em formas não cristalinas, enquanto os teores de Fe e Al extraídos com ácido sulfúrico foram, aproximadamente, três vezes maiores do que os teores de Si extraídos com NaOH. Com isso, os índices Ki (0,6) e Kr (0,4) foram baixos e consistentes com a mineralogia oxídica dos Latossolos ácidos. Goethita, hematita e gibbsita são óxidos/hidróxidos tipicamente encontrados em Latossolos ácidos (CAMÊLO et al., 2015; SOARES; ALLEONI, 2008). O pH em água de 5,6 está dentro da faixa adequada para a produção de milho e de outras culturas em Latossolos do Brasil (FAGERIA;



ZIMMERMANN, 1998). De fato, o teor de Al trocável não foi detectado (Tabela 1). O PESN foi 0,4 unidade maior que o pH do solo em água, o que sugere balanço positivo de carga de superfície no solo.

### 3.3.2 Mobilização de elementos induzida por citrato

Fósforo (P) dissolvido não foi mensurável em nenhuma amostra de efluente de todas as colunas. No entanto, as concentrações de Al e de Fe dissolvidos aumentaram linearmente com o aumento do volume de lixiviação, até concentrações médias máximas de  $30 \pm 3,7$  (desvio padrão) e  $1,4 \pm 0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente (Figura 1). Estas concentrações representam mobilização de  $17 \text{ mg kg}^{-1}$  de Al e  $2 \text{ mg kg}^{-1}$  de Fe para o volume de lixiviação máximo, calculadas a partir das concentrações dissolvidas e volumes de solução dos efluentes, e massa de amostra de solo de cada coluna. Essas quantias representam menos de 1% do Al e do Fe extraíveis por solução ácida de oxalato de amônio e muito menos que Al e Fe nos minerais mais cristalinos (Tabela 1).

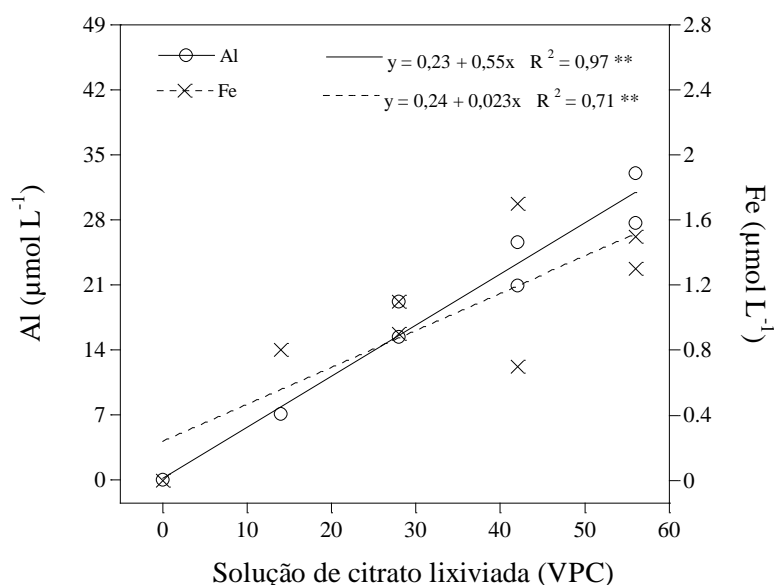


Figura 1 - Concentrações de Al e Fe nos efluentes das colunas de solo após lixiviação contínua. As concentrações dos elementos para o tratamento de 0 VPC foram derivadas de um experimento de lixiviação com o mesmo material de solo e volume de lixiviação equivalente a aproximadamente 1 VPC com solução de KCl  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ . Asteriscos (\*\*) representam a significância da regressão a 1%

Um aumento linear do COD medido nas amostras dos efluentes das colunas indicou movimento do citrato aplicado (Figura 2). O ponto em 1VPC representou o teor de COD medido num experimento à parte, em colunas maiores, de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, em que foi lixiviada apenas solução de KCl  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ . Ao considerar que a solução de citrato  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  aplicada às colunas de solo deveria conter  $72 \text{ mg L}^{-1}$  de COD, as concentrações de COD medidas nos efluentes entre  $5,6$  e  $22,1 \text{ mg L}^{-1}$  indicou que

aproximadamente 70 a 90% do citrato aplicado foi adsorvido ao solo entre as lixiviações de 14 e de 56 VPC. No entanto, a falta de P dissolvido nos efluentes sugeriu que a troca de ligantes entre citrato e fosfato adsorvido ao solo foi mínima nas colunas. O aumento linear do COD e Al e Fe dissolvidos indicou dissolução complexométrica desses metais.

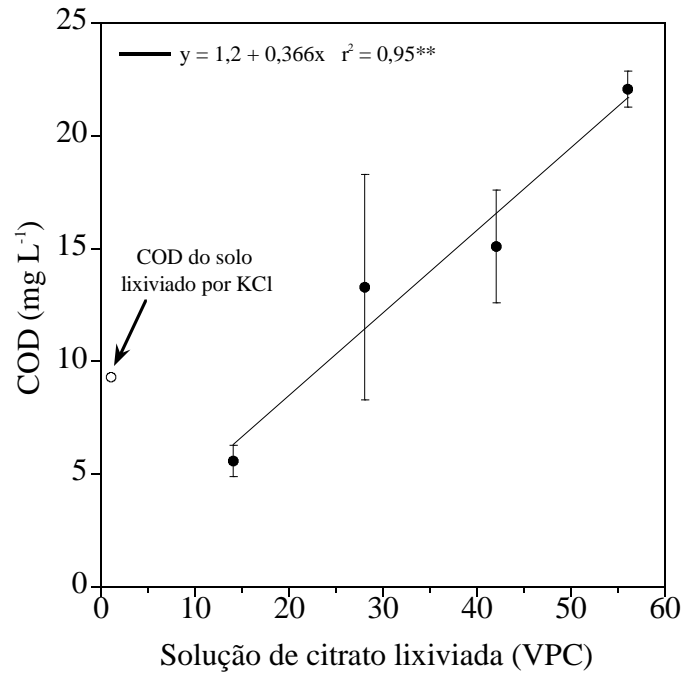


Figura 2 - Concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) nos efluentes das colunas de solo. O COD do tratamento de 1 VPC representa o COD determinado no efluente de uma coluna de solo grande (5 cm de diâmetro x 10 cm de altura) após sua lixiviação com 1 VPC de solução de KCl 1 mmol L<sup>-1</sup> e foi considerado ser proveniente do carbono orgânico dissolvido da matéria orgânica do solo. Asteriscos (\*\*) representam a significância da regressão a 1%

Ao presumir que o COD entre 14 e 56 VPC (Figura 2) veio a partir do citrato, os cálculos da especiação aquosa das soluções dos efluentes feitos com o software Visual MINTEQ, indicou que mais de 99% do Al dissolvido e mais de 89% do Fe dissolvido foram complexados por citrato (Figura 3), o que sugere que a dissolução complexométrica foi responsável pela lixiviação destes cátions metálicos. Além disso, o pH dos efluentes aumentou curvilineamente de 4,6 a 7 à medida que a lixiviação avançou (Figura 4), o que em condições normais, diminuiria as atividades de Al (III) e de Fe(III) dissolvidos na ausência de agentes complexantes. O aumento do pH é consistente com a troca de ligantes de citrato por hidroxilas das superfícies de óxidos de Fe e de Al (TRAINA; SPOSITO; HESTERBERG, 1986), aparentemente sem induzir mobilização de fosfato suficiente para lixiviá-lo das colunas.

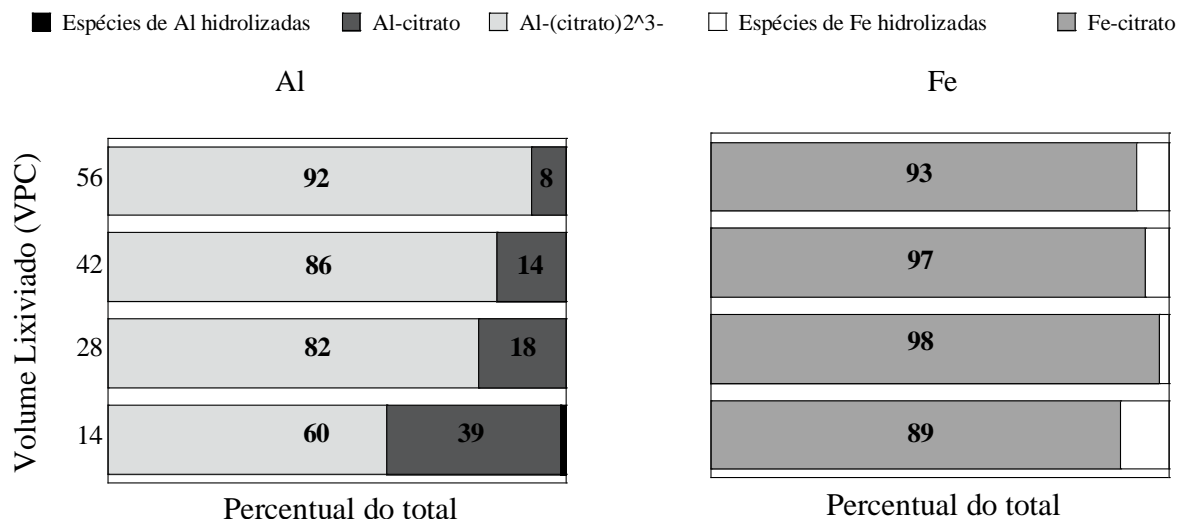


Figura 3 – Distribuição percentual de espécies aquosas de Al e de Fe complexadas com citrato nos efluentes de colunas após lixiviação com volumes de solução de citrato 1 mmol L<sup>-1</sup>.

A ausência da detecção de fosfato nas amostras dos efluentes das colunas durante a lixiviação de citrato 1 mmol L<sup>-1</sup> indica que esse ânion induziu menor mobilização de fosfato que de Fe e de Al (Figura 1). A lixiviação dos metais indicou dissolução complexométrica de minerais de Fe e de Al pelos grupos funcionais carboxílicos, que é um dos principais mecanismos para solubilização de fosfato por citrato em solos (Figura 3) (JONES, 1998). A adsorção competitiva dos grupos funcionais carboxílicos e fosfato é mais importante à medida que a capacidade de adsorção de P do solo diminui. Embora a maior parte do Al (III) e do Fe (III) nos efluentes tenha sido modelada para estar complexada com citrato, apenas uma fração pequena (menor que 50%) do citrato foi estimada como complexada com estes ou outros metais. O aumento do pH com o aumento da lixiviação sugeriu que pode ter havido troca de ligantes entre o citrato e hidroxilas para formar complexos de esfera interna nas superfícies minerais de óxidos, que é similar ao mecanismo de adsorção de fosfato, ou seja,  $\equiv\text{M-OH} + \text{L}^- \leftrightarrow \equiv\text{M-L} + \text{OH}^-$ , em que M = Al (III) ou Fe(III), e L = fosfato ou citrato. Apesar disso, a ausência de lixiviação de fosfato sugeriu que a mobilização de fosfato do solo pelo mecanismo de troca de ligantes de citrato por fosfato adsorvido ao solo foi mínima. Além disso, o aumento do pH pode indicar a liberação de hidroxilas na solução do solo devido à hidrólise de formas total ou parcialmente dissociadas de citrato por meio de reações de equilíbrio (CHANG; GOLDSBY, 2013).

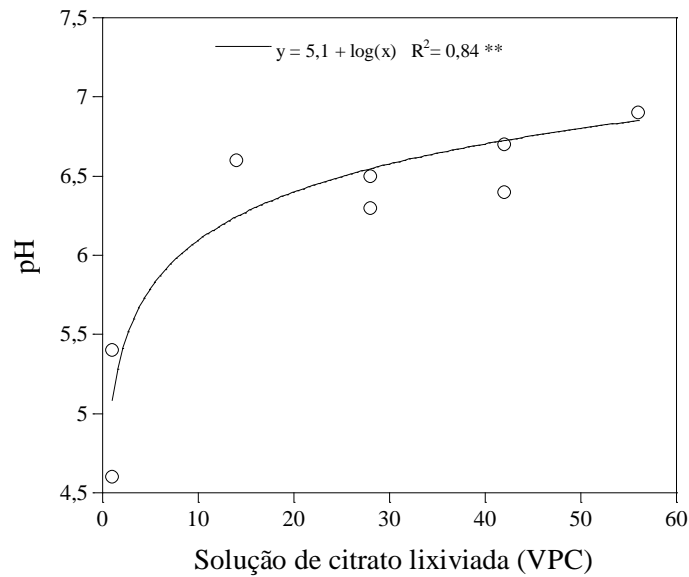


Figura 4 - Valores de pH dos efluentes das colunas de solo em função da lixiviação de citrato. O pH para o tratamento de 0 VPC foi derivado de um experimento de lixiviação com o mesmo material de solo e volume de lixiviação equivalente a aproximadamente 1 VPC com solução de KCl 1 mmol L<sup>-1</sup>. Os asteriscos (\*\*) representam à significância da regressão a 1% de probabilidade

### 3.3.3 Especificação de P na fase sólida

Dos 32 padrões utilizados na análise LCF, a combinação dos padrões de fosfato adsorvido à goethita e fosfato adsorvido à gibbsita (a 150 mmol kg<sup>-1</sup> do mineral) produziu o melhor ajuste pra os espectros das amostras de solo em todos os tratamentos de lixiviação das colunas (Tabela 2). A qualidade dos ajustes obtidos pela análise LCF pode ser vista pela similaridade dos espectros XANES e os ajustes para as amostras de solo em todos os tratamentos (Figura 5). A consistência desses resultados também pode ser inferida pelos resíduos consistentemente baixos (R-fators) de 0,003 - 0,004, incertezas sobre as proporções dos padrões ajustados menores do que 2% e pela soma de suas frações antes da normalização de  $1,00 \pm 0,01$  (Tabela 2).

Tabela 2 - Resultados da análise do ajuste de combinação linear (LCF – Linear combination fitting) mostrando a proporção relativa de padrões de fosfato adsorvido à goethita ou à gibbsita que produziu o melhor ajuste para os espectros normalizados XANES na borda K do fósforo das amostras de Latossolo lixiviadas com solução de citrato  $1 \text{ mmol L}^{-1}$

Volume lixiviado de solução de citrato	P adsorvido à goethita	P adsorvido à gibbsita	Soma das frações antes da normalização	R-factor <sup>¥</sup>	Média de PO <sub>4</sub> adsorvido à goethita <sup>†</sup>	Média de PO <sub>4</sub> adsorvido à gibbsita <sup>†</sup>
Volume de poros da coluna	% do P total ± incerteza <sup>‡</sup>				_____ % do P total _____	
0 (1)	43 ± 2	57 ± 2	1.01	0.003	42 ± 1.4	58 ± 1.4
0 (2)	41 ± 2	59 ± 2	1.00	0.003		
14 (1)	55 ± 2	45 ± 1	0.99	0.003	50 ± 7.1	50 ± 7.1
14 (2)	45 ± 2	55 ± 2	1.00	0.004		
28 (1)	41 ± 2	59 ± 2	1.00	0.003	42 ± 1.3	58 ± 1.3
28 (2)	43 ± 2	57 ± 2	1.01	0.004		
42 (1)	47 ± 2	53 ± 2	1.00	0.003	50 ± 4.9	50 ± 4.9
42 (2)	54 ± 2	46 ± 2	1.00	0.004		
56 (1)	49 ± 2	51 ± 2	0.99	0.003	55 ± 8.5	45 ± 8.5
56 (2)	61 ± 2	39 ± 2	0.99	0.003		

<sup>†</sup> Média do percentual modelado de P total para duas colunas que receberam o mesmo tratamento.

<sup>‡</sup> Percentual de P total após a normalização para somar 100% ± incertezas calculadas pelo Athena para as frações dos padrões.

<sup>¥</sup> R-factor =  $\sum(\text{dado} - \text{modelo})^2 / \sum(\text{dado}^2)$  (Kelly et al., 2008)

Além disso, os espectros XANES das amostras mostraram uma feição de pré-borda discernível a aproximadamente 3 eV (energia relativa), consistente com o padrão de fosfato adsorvido à goethita e outros óxidos de Fe(III) (HESTERBERG et al., 1999; KHARE; HESTERBERG; MARTIN, 2005), e um pico mais forte a uma energia consistente com a energia do fosfato adsorvido à gibbsita (Figura 5). Estes padrões representam os principais minerais de óxidos adsorventes de fosfato, normalmente encontrados em Latossolos do Brasil.

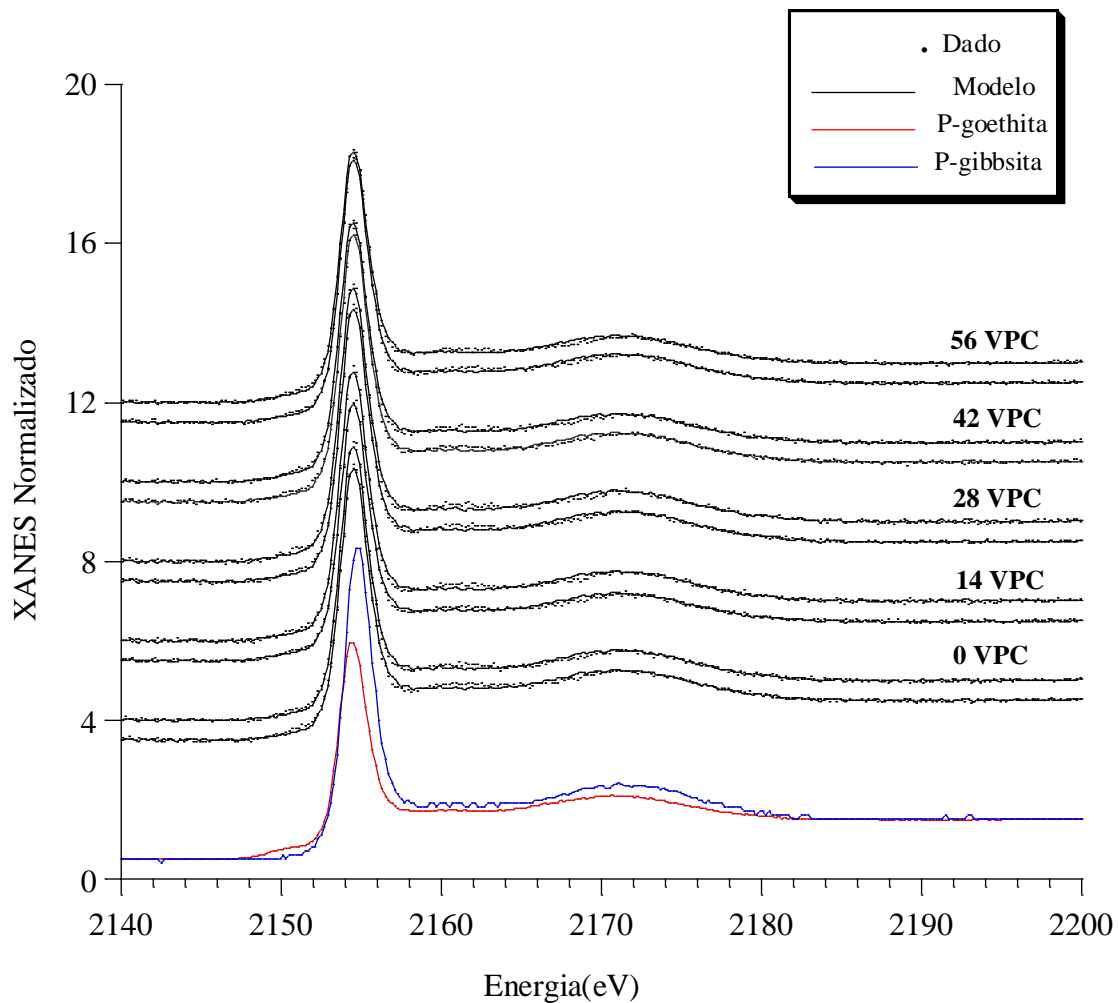


Figura 5 – Espectros XANES na borda K do fósforo empilhados para os padrões de fosfato adsorvido à goethita e à gibbsita e amostras de Latossolo ácrico que receberam os tratamentos sem lixiviação (amostra original = VPC 0) e lixiviação com 14, 28, 42 ou 56 VPC de solução de citrato  $1 \text{ mmol L}^{-1}$

De maneira geral, os espectros XANES diferiram na intensidade dos picos entre amostras de solo que receberam tratamentos de lixiviação distintos (Figura 5). A análise LCF mostrou tendência de aumento da proporção de P adsorvido à goethita em relação ao P adsorvido à gibbsita nos ajustes para as amostras que receberam volumes de lixiviação maiores, mas a tendência não foi consistente entre os tratamentos de 14 e 28 VPC, e mostrou variação entre as repetições (Tabela 2).

Houve tendência de aumento de fosfato ligado com óxidos de Fe(III) relativo a óxidos de Al(III) com aumento da lixiviação de citrato (Tabela 2). Essa tendência associada com a média de lixiviação de Al das colunas de solo 17 vezes maior que a lixiviação de Fe sugere

que a maior dissolução complexométrica de Al do que a de Fe por citrato teria mobilizado fosfato ligado a óxidos de Al que foi depois redistribuído às superfícies de óxidos de Fe.

A dissolução complexométrica de Fe de hidróxidos de ferro pouco cristalinos por citrato é um processo rápido, enquanto sua mobilização de óxidos de ferro cristalinos é extremamente lenta (JONES; DARAH; KOCHIAN, 1996). O teor de Al extraível por oxalato de amônio ( $185 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) foi o dobro do teor de Fe ( $89 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) numa base molar. A dose de fosfato aplicada às amostras de solo anteriormente a lixiviação das colunas ( $18 \text{ mg kg}^{-1}$  ou  $0,6 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) juntamente com o teor de P semitotal nativo do solo de  $21,2 \text{ mmol kg}^{-1}$  (tabela 1) representa uma razão molar P/(Fe + Al extraíveis por oxalato de amônio) de somente 0,08, que é duas a três vezes menor que o grau de saturação de fosfato (P-oxalato/(Fe-oxalato + Al-oxalato) de aproximadamente 0,2 a 0,3, geralmente considerado um limiar para o aumento da lixiviação de P em solos (GBUREK et al., 2005).

A maior parte dos sítios de adsorção das superfícies de  $\equiv\text{Fe-OH}$  e  $\equiv\text{Al-OH}$  nas amostras de solo deveria estar livre de fosfato já que menos de 1% do Fe e do Al do solo extraível por solução ácida de oxalato de amônio foi lixiviado por citrato em nossos tratamentos, e a amostra de solo utilizada ainda ter apresentado uma maior abundância de óxidos cristalinos que poderiam contribuir para a capacidade de adsorção de fosfato (por exemplo, Fe extraído com solução DCB na tabela 1). Oburger, Jones e Wenzel (2011) concluíram que a dissolução complexométrica de minerais é o principal mecanismo para mobilizar fosfato de solos com alta quantidade de sítios de adsorção de fosfato desocupados. No nosso caso, a dissolução complexométrica e a lixiviação de sítios de superfície de Fe e de Al livres de fosfato, abundantes no solo, poderia ocorrer devido à adição de citrato, com mobilização e redistribuição mínimas do fosfato adsorvido por ação de massa. Pequenas alterações na especiação XANES (Tabela 2) sugerem que algum fosfato foi mobilizado de óxidos de Al e migrou para óxidos de Fe com quantidades não detectáveis sendo lixiviadas das colunas.

Qualquer mobilização de P por citrato poderia aumentar potencialmente a biodisponibilidade de P. No entanto, as concentrações de ácidos orgânicos na rizosfera da maioria das plantas são menores do que a concentração da solução de citrato de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  lixiviada nesse estudo. Nos solos altamente intemperizados, em que as plantas tenham desenvolvido estruturas radiculares especializadas, no entanto, a concentração de citrato na solução do solo pode exceder  $50 \text{ mmol L}^{-1}$  (OBURGER; JONES; WENZEL, 2011). Uma concentração de citrato de  $50 \text{ mmol L}^{-1}$  corresponde a uma concentração na massa do solo de  $5 \text{ mmol kg}^{-1}$ , assumindo 10% de água do solo (VENEKLAAS et al., 2003; WOUTERLOOD

et al., 2004). No final da lixiviação das colunas no nosso estudo, as concentrações de citrato aplicadas às amostras de solo foram equivalentes a 5,5; 11; 16 e 22 mmol kg<sup>-1</sup> para os tratamentos 12, 28, 42 e 56 VPC, respectivamente. Uma taxa de lixiviação de citrato pelas plantas, suficiente para manter sua concentração na solução do solo consideravelmente maior que 50 mmol L<sup>-1</sup>, deve ser necessária para mobilizar quantidades significativas de fosfato de Latossolos ácidos que contenham teores de fosfato similares ao do solo utilizado neste estudo.

### 3.4 Conclusões

Embora a lixiviação de uma amostra subsuperficial de um Latossolo Vermelho ácido com solução de citrato 1 mmol L<sup>-1</sup> tenha dissolvido e lixiviado progressivamente Fe e Al dos minerais do solo, a lixiviação de fosfato que deveria estar adsorvido a esses minerais não foi detectável. Uma redistribuição mínima de fosfato ligado a óxidos de Al para óxidos de Fe foi indicada pela análise XANES na borda K do fósforo. Pode-se concluir que adicionar citrato à Latossolos ácidos com baixa disponibilidade de P ou cultivá-lo com plantas altamente produtoras de citrato resulta em aumento mínimo do teor de P disponível para as plantas.

### Referências

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Ponto de efeito salino nulo de Latossolos ácidos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 18, p. 175–180, 1994.

ALVAREZ, V.H.; FONSECA, D.M. Definição de doses de fósforo para determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfatos e para ensaios em casa de vegetação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 14, p. 49–55, 1990.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS. **Key indicators of 2001-2015**. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/Principais-Indicadores-2001-2015-Detalhados.pdf>>. Acesso em: 24 Abr. 2015.

ARUNAKUMARA, K.K.I.U.; WALPOLA, B.C.; YOON, M.-H. Aluminum toxicity and tolerance mechanism in cereals and legumes: a review. **Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry**, Seoul, v. 56, n. 1, p. 1–9, 28 Feb. 2013.

BERTSCH, P.M.; BLOOM, P.R. Aluminum. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. chap. 18, p. 517–550.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: IAC, 2009. v. 106, 77 p.



CAMÊLO, D.D. L.; KER, J.C.; NOVAIS, R.F.; CORRÊA, M.M.; LIMA, V.C. Sequential extraction of phosphorus by mehlich-1 and ion exchange resin from b horizons of Ferric and Perferric Latosols (Oxisols). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 39, n. 4, p. 1058–1067, 2015.

CARVALHO, A.M.; BUSTAMANTE, M.M.C.; AMONDES, Z.A.P.; FIGUEIREDO, C.C. Forms of phosphorus in an Oxisol under different soil tillage systems and cover plants in totation with mauze. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, Viçosa, v. 38, n. 1, p. 972–979, 2014.

CASAGRANDE, J.C.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; BORGES, M. Adsorção fosfato e sulfato em solos com cargas elétricas variáveis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 51–59, 2003.

CASTRO, G.S.A.; CRUSCIOL, C.AC. Effects of superficial liming and silicate application on soil fertility and crop yield under rotation. **Geoderma**, Amsterdam, v. 195/196, p. 234–242, 2013.

CHANG, R.; GOLDSBY, K.A. Ácidos e bases. In: **Química**. Porto alegre: AMGH, 2013. cap 15, p. 668-721.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos: grãos, sétimo levantamento**. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 22 abr. 2015.

DUPUTEL, M.; DEVAU, N.; BROSSARD, M.; JAILLARD, B.; JONES, D.L.; HINSINGER, P.; GÉRARD, F. Citrate adsorption can decrease soluble phosphate concentration in soils: results of theoretical modeling. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 35, p. 120–131, Aug. 2013.

FAGERIA, N.K.; ZIMMERMANN, F.J.P. Influence of pH on growth and nutrient uptake by crop species in an Oxisol. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 29, n. 17/18, p. 2675–2682, 1998.

FONTES, M.P.F.; ALLEONI, L.R.F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, n. 6, p. 589–608, 2006.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 72, n. 1/2, p. 37–51, 1996.

GBUREK, W.J.; BARBERIS, E.; HAYGARTH, P.M.; KRONVANG, B.; STAMM, C. Phosphorus mobility in the landscape. In: SIMS, J.T.; SHARPLEY, A.N.; PIERZYNSKI, G.M.; WESTERMANN, D.T.; CABRERA, M.L.; POWELL, J.M.; DANIEL, T.C.; WITHERS, P.J.A. (Ed.). **Phosphorus: agriculture and the environment**. Madison: American Society of Agronomy; Crop Science Society of America; Soil Science Society of America, 2005. p. 941–979.

GEE, G.W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J.H.; TOOP, G.C. (Ed.). **Methods of soil analysis: physical methods**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. p. 255–293.

GUSTAFSSON, J.P. **Visual Minteq 3.0**. Sweden, 2011. Disponível em: <<http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/Vminteq>>. Acesso em: 15 jun. 2015.

HELMKE, P.A.; SPARKS, D.L. Lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. cap. 19, p. 551–574.

HESTERBERG, D.; ZHOU, W.; HUTCHISON, K.J.; BEAUCHEMIM, S.; SAYERS, D.E. XAFS study of adsorbed and mineral forms of phosphate. **Journal of Synchrotron Radiation**, Copenhagen, v. 6, n. 3, p. 636–638, 1999.

JONES, D. Organic acids in the rhizosphere - a critical review. **Plant Soil**, The Hague, v. 205, p. 25–44, 1998.

JONES, D.L.; DARRAH, P.R. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. **Plant and Soil**, The Hague, v. 166, n. 2, p. 247–257, 1994.

JONES, D.L.; DARRAH, P.R.; KOCHIAN, L.V. Critical evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake. **Plant and Soil**, The Hague, v. 180, n. 1, p. 57–66, 1996.

KELLY, S.D.; HESTERBERG, D.; RAVEL, B. Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy. In: ULERY, A.L.; DREES, R.L. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America, 2008. chap. 14, p. 387–464. (pt 5: Mineralogical methods).

KHARE, N.; HESTERBERG, D.; MARTIN, J.D. XANES investigation of phosphate sorption in single and binary systems of iron and aluminum oxide minerals. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 39, n. 7, p. 2152–2160, 2005.

LEYTEM, A.; KPOMBLEKOU-A, K. Total phosphorus in soil. In: KOVAR, J.L.; PIERZYNSKI, G.M. (Ed.). **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters**. Virginia: Southern Cooperative, 2009. p. 44–49. (Southern Cooperative Series Bulletin, 408).

LOEPPERT, R.L.; INSKEEP, W.P. Iron. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. chap. 23, p. 639–664.

LOPES, A.S. **Solos sob cerrado: manejo da fertilidade para a produção agropecuária**. 2. ed. São Paulo: ANDA, 1994. 62 p.

MANCEAU, A.; MARCUS, M.A.; GRANGEON, S. Determination of Mn valence states in mixed-valent manganates by XANES spectroscopy. **American Mineralogist**, Washington, v. 97, n. 5/6, p. 816–827, 2012.

MOREIRA, A.; SFREDO, G.J.; MORAES, L.A.C.; FAGERIA, N.K. Agronomic efficiency of two types of lime and phosphate fertilizer sources in Brazilian Cerrado soils cultivated with soybean. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 45, n. 17, p. 2319–2330, 2014.

NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. chap. 34, p. 961–1010.

OBURGER, E.; JONES, D.L.; WENZEL, W.W. Phosphorus saturation and pH differentially regulate the efficiency of organic acid anion-mediated P solubilization mechanisms in soil. **Plant and Soil**, The Hague, v. 341, n. 1/2, p. 363–382, Apr. 2011.

OBURGER, E.; KIRK, G.J.D.; WENZEL, W.W.; PUSCHENREITER, M.; JONES, D.L. Interactive effects of organic acids in the rhizosphere. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 41, n. 3, p. 449–457, 2009.

PRIETZEL, J.; DUMIG, A.; WU, Y.; ZHOU, J.; KLYSUBUN, W. Synchrotron-based P K-edge XANES spectroscopy reveals rapid changes of phosphorus speciation in the topsoil of two glacier foreland chronosequences. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 108, p. 154–171, May 2013.

RAIJ, B. van; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 1997. 285 p.

RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, Copenhagen, v. 12, n. 4, p. 537–541, 2005.

SOARES, M.R.; ALLEONI, L.R.F. Contribution of soil organic carbon to the ion exchange capacity of tropical soils. **Journal of Sustainable Agriculture**, Binghamton, v. 32, n. 3, p. 439–462, 2008.

SOUZA, M.F.P.; SILVA, M.P.; ARF, O.; CASSIOLATO, A.M.R. Chemical and biological properties of phosphorus-fertilized soil under legume and grass cover (Cerrado Region, Brazil). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, n. 3, p. 1492–1501, 2013.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 2003. 352 p.

SUMNER, M.E.; MILLER, W.P. Cation exchange capacity and exchange coefficients. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. chap. 40, p. 1201–1230.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Soil taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soils surveys. 2<sup>nd</sup> ed. Washington: USDA, 1999. 869 p.

TAGHIPOUR, M.; JALALI, M. Effect of low-molecular-weight organic acids on kinetics release and fractionation of phosphorus in some calcareous soils of western Iran. **Environmental monitoring and assessment**, Dordrecht, v. 185, n. 7, p. 5471–82, Jul. 2013.

THOMAS, G.W. Soil pH and soil acidity. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. chap. 16, p. 475–490.

TRAINA, S.J.; SPOSITO, G.; HESTERBERG, D.; KAFKAFI, U. Effects of pH and organic acids on orthophosphate solubility in an acidic, montmorillonitic soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, p. 45–52, 1986.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2012**. Virginia, 2012. 198p.

VALETON, I. **BAUXITES**. Amsterdam: Elsevier, 1972. 226 p.

VENEKLAAS, E.J.; STEVENS, J.; CAWTHRAY, G.R.; TURNER, S.; GRIGG, A.M.; LAMBERS, H. Chickpea and white lupine rhizosphere carboxylates vary with soil properties and enhance phosphorus uptake. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 248, p. 187-197, 2003.

WANG, E.; RIDOUTT, B.G.; LUO, Z.; PROBERT, M.E. Using systems modelling to explore the potential for root exudates to increase phosphorus use efficiency in cereal crops. **Environmental Modelling & Software**, Oxford, v. 46, p. 50–60, Aug. 2013.

WEI, L.; CHEN, C.; XU, Z. Citric acid enhances the mobilization of organic phosphorus in subtropical and tropical forest soils. **Biology and Fertility of Soils**, New York, v. 46, p. 765-769, 2010.

WOUTERLOOD, M.; CAWTHRAY, G.R.; SCANLON, T.T.; LAMBERS, H.; VEBEKLAAS, E.J. Carboxylate concentrations in the rhizosphere of lateral roots of chickpea (*Cicer arietinum*) increase during plant development, but are not correlated with phosphorus status of soil or plants. **New Phytologist**, Cambridge, v. 162, p. 745-753, 2004.

YANG, L.-T.; QI, Y.- P.; JIANG, H.- X.; CHEN, L.- S. Roles of organic acid anion secretion in aluminium tolerance of higher plants. **BioMed Research International**, New York, v. 2013, p. 173682, Jan. 2013.