



Relações entre ácidos húmicos, cálcio e magnésio na adsorção de fósforo em Latossolo Vermelho⁽¹⁾

Henrique José Guimarães Moreira Maluf⁽²⁾; Carlos Alberto Silva⁽³⁾; Davi Lopes do Carmo⁽⁴⁾; Sara Dantas Rosa⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da CAPES e do CNPq.

⁽²⁾ Doutorando; Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras (UFLA); Lavras, MG; Bolsista CAPES; maluf.henrique@yahoo.com.br. ⁽³⁾ Professor; Departamento de Ciência do Solo, UFLA; csilva@dcs.ufla.br.

⁽⁴⁾ Estudante; Departamento de Ciência do Solo, UFLA; davigoldan@yahoo.com.br; saradantas@agronoma.eng.br.

RESUMO: Os ácidos húmicos aplicados ao solo podem minimizar a adsorção de P, no entanto a magnitude desse efeito pode ser influenciado pela dose e presença de cátions. Este estudo objetivou avaliar a capacidade máxima de adsorção de P e a energia de ligação em Latossolo Vermelho com doses de ácidos húmicos e fontes de carbonato. Os tratamentos foram constituídos por fatorial 6x2, seis doses de ácidos húmicos (AHs): 0; 20; 50; 100; 200 e 400 mg kg⁻¹ e duas fontes de carbonato para correção da acidez do solo, CaCO₃ e MgCO₃. Utilizou-se delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. A incubação do solo foi realizada com aplicação do corretivo com a respectiva dose de ácidos húmicos, por sessenta dias. Após esse período, estimou-se a capacidade máxima de adsorção de P e a energia de adsorção, por meio da isoterma de Langmuir. As doses de ácidos húmicos reduziram a capacidade máxima de adsorção de P e a energia de adsorção, aumentando o teor de P em solução, com maior intensidade no solo corrigido com MgCO₃ do que CaCO₃. Todavia, esses efeitos diminuíram e tenderam a aumentar após determinada dose de ácidos húmicos, o que pode estar relacionado com formação de complexos entre ácidos húmicos-cátion-P, provavelmente, com maior afinidade do Ca para essa formação em comparação ao Mg. A aplicação de ácidos húmicos no solo, de 20 até 331,67 mg kg⁻¹, reduziu o fator capacidade de P do solo. Maiores teores de Ca no solo favoreceram a adsorção de P no solo.

Termos de indexação: Isoterma de Langmuir; carbono no solo, fixação de P.

INTRODUÇÃO

Solos altamente intemperizados são constituídos, na fração argila, por minerais do tipo caulinita e oxi-hidróxidos de Fe e de Al, tendo como característica alta capacidade de adsorver P com grande energia, o que favorece a formação de adsorção específica (fixação), reduzindo a disponibilidade de P às plantas. Em função das grandes perdas de P no solo por fixação, esse nutriente é aplicado em maiores quantidades na

agricultura brasileira, via fertilizantes, e, frequentemente, é o que mais limita a produção agrícola em regiões tropicais.

A matéria orgânica do solo (MOS) pode reduzir a adsorção de P em minerais do solo, por meio da fixação de ânions orgânicos em sítios de adsorção de fosfato (Guppy et al., 2005), mantendo o P mais em solução e favorecendo o aproveitamento do nutriente pelas plantas. Os ácidos húmicos (AHs) podem promover esses efeitos, devido à carga e aos grupos funcionais existentes na estrutura, com a vantagem de serem mais estáveis no solo (Pavinato & Rosolem, 2008), entretanto, poucos estudos avaliam esses efeitos no solo, particularmente em solos tropicais, sendo mais frequente trabalhos com minerais sintéticos, como o realizado por Antelo et al. (2007); tampouco, tem-se o conhecimento sobre a influência de doses de AHs na adsorção de P no solo.

Os estudos de adsorção de P estão voltados à utilização de isotermas, em especial, a de Langmuir, podendo estimar a capacidade máxima de adsorção de P, bem como a energia em que o P está adsorvido no solo (Yagi & Fukushi, 2012). Embora os AHs possam minimizar a adsorção de P, pouco se sabe sobre esse efeito na presença de maiores teores de cátions, como Ca²⁺ e Mg²⁺, oriundos da correção da acidez do solo.

Erros de calagem, frequentemente, estão associados à escolha do tipo de corretivo, em função da relação ideal entre Ca:Mg, esses erros podem influenciar não apenas a absorção de cátions pelas plantas, mas também a adsorção de P no solo. A presença em maior quantidade de determinado cátion pode intermediar à ligação entre o mineral do solo e o P, também a formação de complexos entre AHs e P, e reduzir o efeito benéfico dos AHs sobre a adsorção de P.

O objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade máxima de adsorção de P e a energia dessa ligação, estimados pela isoterma de Langmuir, em Latossolo Vermelho submetido a doses de ácidos húmicos e fontes de carbonato para correção da acidez do solo.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica do Solo, pertencente ao Departamento de Ciência do Solo, da Universidade Federal de Lavras. Os tratamentos foram constituídos por fatorial 6 x 2, sendo seis doses de ácidos húmicos (AHs): 0; 20; 50; 100; 200 e 400 mg kg⁻¹ e duas fontes de carbonato para correção da acidez do solo, CaCO₃ e MgCO₃. Utilizou-se delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições.

Foram utilizadas amostras de Latossolo Vermelho, coletadas na camada de 0 a 20 cm em área de floresta nativa do município de Lavras-MG, contendo: 500 g kg⁻¹ de argila; pH em água de 4,7; K e P (Mehlich-1) de 40,00 e 1,52 mg dm⁻³, respectivamente; Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, H+Al, CTC efetiva e a pH 7,0 de 0,37, 0,13, 1,03, 7,07, 1,64 e 7,67 cmol_c dm⁻³, respectivamente; saturação por bases de 8%; P-rem de 24 mg L⁻¹ e matéria orgânica de 25,8 g kg⁻¹. Os AHs foram extraídos de leonardita, utilizando solução de 0,5 mol L⁻¹ KOH, seguindo o método recomendado pela International Humic Substances Society (SWIFT, 1996), contendo 372,60 g kg⁻¹ de C orgânico total e 0 g kg⁻¹ de P.

Cada unidade experimental foi constituída de 150 g de solo seco peneirado em malha de 2 mm, colocados em recipiente de polietileno com capacidade de 200 mL e incubado, durante sessenta dias, na presença do corretivo, CaCO₃ ou MgCO₃, ambos puros para análise (p.a.), e da respectiva dose de AHs, com umidade do solo corrigida a 80% da capacidade de campo.

Após a incubação, o solo foi seco e peneirado em peneira com malha de 2 mm, a fim de estimar a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) e a energia de adsorção (EA). Para isso, amostras de 2,5 g de solo, de cada unidade experimental, foram colocados em tubos de centrífuga com capacidade de 50 mL, onde receberam 25 mL das soluções de CaCl₂.2H₂O 0,01 mol L⁻¹, contendo 11 teores de P conhecidos (KH₂PO₄ p.a.): 0,0; 5,5; 11,0; 16,5; 27,5; 38,5; 49,5; 60,5; 77,0; 93,5; 110,0 mg L⁻¹. Os teores de P nas soluções foram baseados no teor de P-rem do solo, de acordo com a metodologia proposta por Alvarez V. et al. (2000). Após a dosagem, agitou-se os tubos por 24 horas, centrifugou por 5 minutos a 3.000 rpm e filtrou, determinando a concentração de P na solução sobrenadante por espectrofotometria UV-visível (Braga & Defelipo, 1974). Utilizou-se a isoterma de Langmuir linearizada ($C/(x/m) = 1/ab + 1/bC$) para estimar a CMAP (b), expressa em mg g⁻¹; e a EA (a), expressa em L mg⁻¹.

Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias referentes às fontes de carbonato foram comparados por meio do teste F, a

5% de probabilidade; além dessas, análises de regressão foram realizadas para CMAP e EA em função das doses de AHs, utilizando o programa computacional R 3.0.3. (R Core Team, 2014). A escolha do modelo de regressão foi feita com base no menor valor da soma de quadrados do resíduo, significância dos parâmetros da equação (p<0,05) e maior valor do coeficiente de determinação (R²) ajustado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o ajuste das isotermas de Lagmuir aos dados, foi possível observar diferenciações quanto às doses de ácidos húmicos (AHs) e às fontes de carbonato (**Figura 1**). Observou-se aumento da concentração de P na solução de equilíbrio em razão do incremento da dose de AHs, com maiores teores no solo corrigido com MgCO₃ em comparação ao corrigido com CaCO₃.

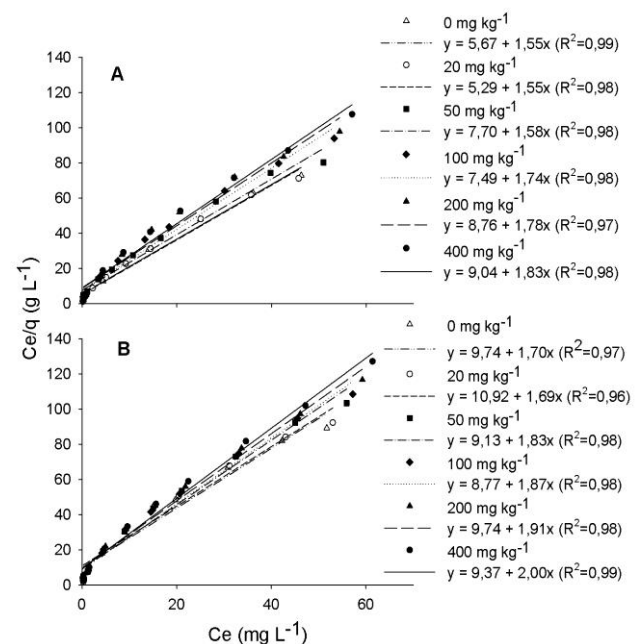


Figura 1 – Isotermas de Lagmuir linearizadas para o solo corrigido com CaCO₃ (A) e com MgCO₃ (B) em cada dose de ácidos húmicos (mg kg⁻¹). C_e representa a concentração de P na solução de equilíbrio (mg L⁻¹) e q o P adsorvido (mg g⁻¹).

Os valores estimados da CMAP, por meio das isotermas de Langmuir linearizadas, foram influenciados pelas doses de AHs (p<0,05), sem efeito da interação entre doses de AHs e fontes de carbonato (p>0,05), onde foi observado diminuição da quantidade adsorvida de P no solo em função do aumento da dose de AHs (**Figura 2**). Esse efeito reforça a potencialidade de uso de AHs no solo, a



fim de reduzir a fixação de P, aumentando a quantidade desse nutriente na solução do solo, o que pode elevar, conseqüentemente, o teor de P disponível às plantas.

O principal fato para a redução da CMAP do solo é a inibição competitiva do P pelos AHs nos sítios ativos de ligação, bloqueando-os. Com o aumento da dose de AHs ocorre aumento desse bloqueio, promovendo a redução da CMAP de forma quadrática, tendendo a um aumento ou estabilização, após um ponto mínimo de CMAP, o que ocorre na dose de 331,67 mg kg⁻¹ de AHs (**Figura 2**). O valor mínimo de CMAP representa uma redução de, aproximadamente, 15% em relação a dose 0 mg kg⁻¹ de AHs, isso significa que nesse ponto o solo deixa de adsorver 187,60 kg ha⁻¹ de P ou 429,87 kg ha⁻¹ de P₂O₅, o que favoreceria a aquisição de P pelas plantas. Resultado similar foi observado por Heng (1989), com reduções, em torno, de 10% na adsorção de P em cinco solos altamente intemperizados da Malásia, após aplicação de AHs.

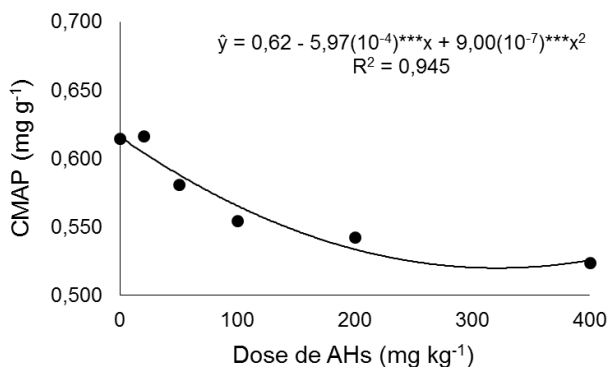


Figura 2 – Capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) em função de doses de ácidos húmicos (AHs). * parâmetro da equação significativo a 5%; ** 1%; *** < 1% de probabilidade.

Esses resultados estão de acordo com as sugestões de Pushparajah (1998), em que a aplicação de AHs minimiza a fixação de P em solos intemperizados. Entretanto, a aplicação de AHs no solo pode promover, a partir de determinado ponto, a formação de pontes metálicas, complexo entre AHs adsorvido-cátion-P, o que aumentaria a adsorção de P no solo (Guppy et al., 2005). Assim, esse efeito pode estar ocorrendo, predominantemente, após o ponto mínimo de CMAP (**Figura 2**).

A CMAP também foi influenciada pelas fontes de carbonato utilizadas na correção da acidez do solo (p<0,05). Com maiores valores de CMAP para o solo corrigido com CaCO₃ do que com MgCO₃ (**Figura 3**). Esse efeito está ligado ao cátion

acompanhante em maior concentração no solo, onde o Ca possa ter maior afinidade química para intermediar ligações com o P, nos minerais do solo e, ou com o ânion orgânico para formação de complexos entre AHs e P, do que o Mg.

A formação de complexos entre substâncias húmicas-cátions-P pode ser observada em diferentes cátions (Gerke, 2010), mas pouco se sabe sobre a afinidade do Ca e do Mg com AHs. Dessa forma, erros de calagem envolvendo a relação Ca:Mg do corretivo podem alterar não somente a absorção de cátions pelas plantas, mas também a adsorção de P no solo e, provavelmente, regular o teor disponível e a absorção desse nutriente pela planta.

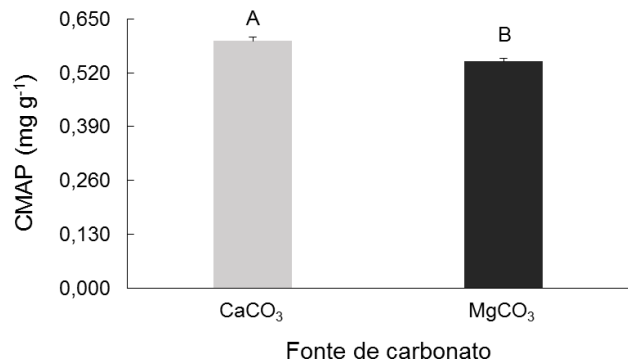


Figura 3 – Capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) em função da fonte de carbonato utilizado para correção da acidez do solo. Barras seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste F, a 5% de probabilidade.

A adsorção de P no solo não pode ser avaliada apenas por valores quantitativos, como a CMAP, sendo necessário avaliar a qualidade dessa adsorção por meio da Energia de Adsorção (EA), para que assim possa verificar de forma mais adequada o fator capacidade de P do solo. A EA foi influenciada apenas pelas doses de AHs no solo (p<0,05), sem efeito das fontes de carbonato ou da interação entre esses fatores (p>0,05). Observou-se redução da EA à medida em que aumentou a dose de AHs no solo, com tendência quadrática para esse efeito e maior redução da EA na dose de 298,50 mg kg⁻¹ de AHs (**Figura 4**).

A tendência da EA em função das doses de AHs (**Figura 4**) é semelhante à observada na CMAP (**Figura 2**), o que reflete a inibição competitiva do P pelos AHs, minimizando a atração química do P pelos minerais do solo, entretanto aumento da EA é observada após o ponto mínimo, o que pode estar relacionado a retomada da adsorção de P com maior energia pela fase sólida, via formação de



complexos com pontes metálicas, AHs-cátion-P.

A propensão dos AHs em adsorver P é a formação de pontes de cátions, pelo Fe ou Al, mas pode ser formado com o Ca, entre outros cátions do solo (Guppy et al., 2005; Pavinato & Rosolem, 2008). A formação desses complexos é uma importante forma de adsorção e transformação de P no solo, assim como as que ocorrem nos minerais de argila (Gerke, 2010), entretanto, os complexos entre AHs e P pode não representar uma forma direta de perda de P no solo, mas um processo de proteção contra a fixação, pois segundo Pushparajah (1998), o P pode ser liberado para a solução do solo, lentamente.

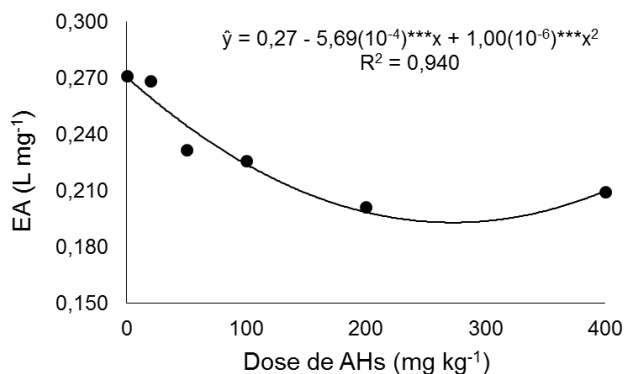


Figura 4 – Energia de adsorção (EA) em função de doses de ácidos húmicos (AHs). * parâmetro da equação significativo a 5%; ** 1%; *** < 1% de probabilidade.

É possível que a formação de complexos na fase sólida do solo, envolvendo AHs e P, seja regulada pela concentração do ânion orgânico e do cátion, e, provavelmente, pelo tipo de solo, em função da quantidade de sítios de ligação e dos minerais, especialmente da fração argila.

CONCLUSÕES

A aplicação de AHs no solo, de 20 até 331,67 mg kg⁻¹, reduz a capacidade máxima de adsorção de P e a energia de ligação, o que resulta na diminuição do fator capacidade de P do solo.

O tipo de corretivo da acidez do solo influencia na adsorção de P, pela relação Ca:Mg, onde maiores teores de Ca no solo, provenientes do CaCO₃, favorece a adsorção de P no solo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES por conceder bolsa de estudos ao primeiro autor; ao Laboratório de Estudo da Matéria Orgânica do Solo e ao Departamento de Ciência do Solo, ambos da UFLA,

pelo estrutura utilizada na condução do experimento e nas determinações analíticas. Ao CNPq (processos 308592/2011-5 e 461935/2014-7), por financiar parte do estudo; e à FAPEMIG, pelo auxílio financeiro para participação neste congresso.

REFERÊNCIAS

ALVAREZ, V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. et al. Determinação e uso do fósforo remanescente. Viçosa, MG: SBCS, 2000. 32p. (Boletim informativo, 25).

ANTELO, J.; ARCE, F.; AVENA, M. et al. Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate. *Geoderma*, 138:12-19, 2007.

BRAGA, J.M. & DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *Revista Ceres*, 21:73-85, 1974.

GERKE, J. Humic (organic matter)-Al(Fe)-phosphate complexes: An underestimated phosphate form in soils and source of plant-available phosphate. *Soil Science*, 175:417-425, 2010.

GUPPY, C.N.; MENZIES, N.W.; MOODY, P.W. et al. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: A review. *Australian Journal of Soil Research*, 43:189-202, 2005.

HENG, L.C. Influence of some humic substances on P-sorption in some Malaysian soils under rubber. *Journal of Natural Rubber Research*, 4:186-194, 1989.

PAVINATO, P.S. & ROSOLEM, C.A. Disponibilidade de nutrientes no solo: Decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32:911-920, 2008.

PUSHPARAJAH, E. Nutrient management and challenges in managing red and lateritic soils. In: SEHGAL, J.; BLUM, W.E. & GAJBHIYE, K.S., eds. *Red and lateritic soils*. Balkema, Rotterdam, 1998. p.293-304.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2014.

SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A. et al. (Eds.). *Methods of soil analysis: part 3: chemical methods*. Madison: SSSA, 1996. p.1011-1020.

YAGI, S. & FUKUSHI, K. Removal of phosphate from solution by adsorption and precipitation of calcium phosphate onto monohydrocalcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 384:128-136, 2012.