

MATHEUS FONSECA DE SOUZA

**SORÇÃO E DESSORÇÃO COMPETITIVA DE FÓSFORO E CITRATO EM
SOLOS DE TEXTURA MUITO ARGILOSA E MÉDIA**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS- BRASIL
2013

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S729s
2013

Souza, Matheus Fonseca de, 1987-

Sorção e dessorção competitiva de fósforo e citrato em solos de textura muito argilosa e média / Matheus Fonseca de Souza. – Viçosa, MG, 2013. ix, 21f. : il. ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Emanuelle Mercês Barros Soares

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 15-19

1. Solos - Teor de fósforo. 2. Ácidos orgânicos. 3. Ácido cítrico. 4. Latossolos. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos. Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22. ed. 631.41

MATHEUS FONSECA DE SOUZA

**SORÇÃO E DESSORÇÃO COMPETITIVA DE FÓSFORO E CITRATO EM
SOLOS DE TEXTURA MUITO ARGILOSA E MÉDIA**

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

APROVADA: 28 de fevereiro de 2013

Ecila Mercês de Albuquerque Villani

Roberto Ferreira de Novais

Ivo Ribeiro da Silva
(Coorientador)

Emanuelle Mercês Barros Soares
(Orientador)

Aos meus pais José Campos de Souza e Eliane Carolina Fonseca de Souza, minha irmã Thamiris Fonseca de Souza e minha companheira Gabriela Vieira Braga pelo apoio, amor, carinho e dedicação.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por todas as graças recebidas.

Aos meus pais José Campos de Souza e Eliane Carolina Fonseca de Souza que não mediram esforços para estudar os filhos.

A minha irmã Thamiris Fonseca de Souza pelo carinho.

A minha companheira Gabriela Vieira Braga que sempre me incentivou.

Ao Departamento de Solos da UFV pela oportunidade e qualidade de ensino.

A professora Emanuelle Mercês Barros Soares e ao professor Ivo Ribeiro pela orientação durante o mestrado.

A Prof. Roberto Ferreira de Novais, pela atenção disponibilizada, e pelas valiosas críticas e sugestões que contribuíram para a melhora da presente dissertação.

Ao Prof. Leonardus Vergutz, Dr^a. Ecila Mercês de Albuquerque Villani, e ao Dr. Dalton pelas valiosas contribuições na elaboração dessa dissertação.

Os colegas de curso Ordiley, Danilo, Wedson, Gabriel e Henrique pela amizade.

Ao Maylson, Diogo, Tales, Reginaldo, Aline, Itamar, Mateus Baiano e todos do LIE.

A todos os funcionários do Departamento de Solos.

Aos meus orientadores de PIBIC-UFES durante minha graduação em Agronomia: Ruimário e Olavo.

Obrigado a todos que, de alguma forma, ajudaram em minha caminhada.

BIOGRAFIA

MATHEUS FONSECA DE SOUZA, filho de José Campos de Souza e Eliane Fonseca de Souza, nasceu em Manhuaçu, em 05 de dezembro de 1987.

Em 1994 iniciou o ensino fundamental na Escola Municipal João Cláudio Robadel, no córrego Guarani- Reduto- MG.

Em 1999 continuou o ensino fundamental de 5 a 8^a série na Escola Estadual Carlos Nogueira da Gama, em Reduto, MG.

Em 2003 iniciou o ensino médio e Técnico em Agropecuária na Escola Agrotécnica Federal de Alegre, ES.

Em 2006 iniciou o curso de Engenharia Agrônômica na Universidade Federal do Espírito Santo, onde foi monitor de química básica, fertilidade do solo e bolsista de iniciação científica.

Em 2011 iniciou o mestrado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se a defesa da dissertação em fevereiro de 2013.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. MATERIAL E MÉTODOS	2
2.1. Efeito do citrato na sorção de P.....	5
2.2. Efeito do P na sorção de citrato.....	6
2.3. Tempo de incubação e dessorção do P do solo	6
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	7
3.1. Efeito do citrato na sorção de P.....	7
3.2. Efeito do P na sorção de citrato.....	10
3.3. Tempo de incubação e dessorção do P do solo	11
4. CONCLUSÕES	14
5. LITERATURA CITADA.....	15
ANEXOS.....	20

RESUMO

SOUZA, Matheus Fonseca de, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2013. **Sorção e dessorção competitiva de fósforo e citrato em solos de textura muito argilosa e média.** Orientadora: Emanuelle Mercês Barros Soares. Coorientador: Ivo Ribeiro da Silva.

O P é considerado um dos nutrientes mais limitantes para o crescimento e desenvolvimento das plantas, principalmente em solos mais intemperizados como os Latossolos. Todavia, o aumento de ácidos orgânicos pode induzir à redução da sorção de P destes solos. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a sorção competitiva de P e citrato em solos de textura muito argilosa e média, utilizando o sistema *stirred-flow*. Foram realizados três ensaios com amostras da camada de 0 a 20 cm de dois Latossolos Vermelho-Amarelos, texturas muito argilosa (LVA_arg) e média (LVA_med). No primeiro ensaio foi avaliado o efeito do citrato na sorção de P. Os tratamentos foram estabelecidos segundo o fatorial 2 x 5 sendo dois solos e cinco formas de aplicação de P no solo (apenas P, P e citrato juntos, e citrato 7, 22, 52 min antes do P), com três repetições em blocos casualizados. O valor máximo da sorção de P no LVA_arg e LVA_med foi observado na testemunha sem aplicação de citrato, correspondendo a 44,1 e 25,2 % do P aplicado, respectivamente. Com a aplicação de citrato, a sorção de P foi estatisticamente inferior em todos os tratamentos. A aplicação de citrato junto com P reduziu a sorção do P aplicado para 25,8 % no LVA_arg e 16,7 % no LVA_med, em relação à aplicação de P sem citrato. No segundo ensaio foi avaliado o efeito da aplicação de P na sorção de citrato. Os tratamentos foram definidos segundo o fatorial 2 x 2, sendo dois solos e duas formas de aplicação de P e citrato no solo (apenas citrato, citrato e P juntos), com três repetições em blocos casualizados. O valor máximo da sorção de citrato no LVA_arg e LVA_med ocorreu no tratamento sem adição de P, correspondendo a 32,0 e 30,2 % do citrato aplicado, respectivamente. Com aplicação de P a sorção de citrato reduziu para 26,4 e 19,7 % do citrato aplicado no LVA_arg e LVA_med, respectivamente. No terceiro ensaio foi avaliada a dessorção de P do solo com o tempo de incubação e adição de citrato. Cada solo recebeu uma dose de P (LVA_arg= 0,545 mg g⁻¹ e LVA_med= 0,2 mg g⁻¹) correspondente a 50 % da Capacidade Máxima de Sorção de P (CMSP) de cada solo e foram deixados incubados por 0, 6, 24, 240, 480 e 960 h. Os tratamentos foram definidos segundo

um fatorial 2 x 2 x 6, sendo dois solos, dois extratores (citrato e água) e os seis períodos de incubação. A dessorção de P foi maior com a utilização do citrato. A dessorção com citrato e água foi inicialmente superior (até 24 h de incubação de P) no LVA_arg e LVA_med, caracterizando uma fase inicialmente rápida, seguida de uma fase lenta, sugerindo que dependendo do tempo de contato do P com os colóides do solo, o P previamente sorvido pode ser liberado para a solução se ligantes competitivos como o citrato estiverem presente.

ABSTRACT

SOUZA, Matheus Fonseca de, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2013. **Competitive sorption and desorption of phosphate and citrate in clayey and sandy loam soils.** Adviser: Emanuelle Mercês Barros Soares. Co-Adviser: Ivo Ribeiro da Silva.

Phosphorus (P) is one of the nutrients that often limit plant growth, mainly in highly weathered soils, such as Oxisols. However, low molecular weight organic acids can reduce P sorption in these soils. The aim of the study was to evaluate the P and citrate competitive sorption in clayey and sandy loamy soils using a stirred-flow system. Experiments were performed with soil samples (0-20 cm layer) from clayey (RYL_clay) and sandy loam (RYL_sand_loam) Red-Yellow Latosols (Oxisols). In the first study citrate effect on the P sorption was evaluated. Treatments were set up according to a 2 x 5 factorial, with two soils types and five forms of P application (only P, P and citrate, and citrate addition 7, 22, 52 min before P addition), three replicates in a completely randomized block design. The highest P sorption in the RYL_clay and RYL_sand_loam corresponding to 44.1 e 25.2 % of P added, respectively, was found with no citrate application. In the presence of citrate, P sorption was lower for all treatments evaluated. Citrate and P together reduced the sorption of P initially added to 25.8 % in RYL_clay and 16.7 % in RYL_sand_loam, in comparison to P application only. In the second assay was evaluated the P application effect on the citrate sorption. Treatments were defined according to a 2 x 2 factorial, with two soils two forms of P and citrate application (only citrate, citrate and P) in three replications in randomized blocks. The highest citrate sorption in RYL_clay and RYL_sand_loam occurred when there was no P application, corresponding to 32.0 and 30.2 % of citrate applied, respectively. With P application citrate sorption was reduced to 26.4 and 19.7 % of citrate initially added in RYL_clay and RYL_sand_loam, respectively. In the study assay it was evaluated the kinetics of desorption of previously adsorbed as affected by citrate addition. Each soil received a P dose (RYL_clay = 0.545 mg g⁻¹ and RYL_sand_loam = 0.2 mg g⁻¹) corresponding to 50 % of P sorption maximum capacity (PSMC) and they were incubated for 0, 6, 24, 240, 480 and 960 h before evaluating the kinetics of P desorption. Treatments were defined according to a 2 x 2 x 6 factorial scheme, with two soils, two extractors (citrate and water) and six incubation times. The P

desorption was greater when citrate was use as extractor. P desorption with citrate and water was initially higher (up to 24 h incubation of P) in the RYL_clay and RYL_sand_loam, consisting in an initially rapid phase, followed by a slow release phase, suggesting that depending on the time of contact of P with the soil colloids the previously adsorbed P may be released to the soil solution if effectively competing ligands such as citrates are present.

1. INTRODUÇÃO

A maioria dos solos de clima tropical possui alta capacidade de sorção P, dada a predominância de oxihidróxidos de Fe e Al na fração argila. A sorção reduz a disponibilidade de P para as plantas, pois o dreno solo passa a predominar sobre o dreno planta (Novais & Smyth, 1999). Nesses solos, as reações de sorção de P são rápidas. De acordo com Gonçalves et al. (1985), cerca de 75 % do P adicionado foi retido em menos de meia hora de equilíbrio com um Latossolo.

A interação predominante do P com oxihidróxidos de Fe e Al determina a labilidade do P e, conseqüentemente, sua disponibilidade para as plantas. O P em solução e o fracamente sorvido são considerados a forma lábil de P no solo (P-lábil). O P com ligações mais estáveis, de difícil dessorção, caracteriza as formas não-lábeis. Com o aumento do período de incubação de P no solo há redução de sua disponibilidade, independente do tipo de solo ou da dose de P aplicada (Novais & Smyth, 1999; Broggi et al., 2010).

Alguns trabalhos foram realizados para avaliar a sorção competitiva entre o P e ácidos orgânicos, principalmente ácido cítrico, em solos (Andrade et al., 2003; Souza et al., 2006; Matias, 2010). Os ácidos orgânicos provenientes da decomposição da matéria orgânica e da exsudação radicular podem ser retidos no solo com alta energia e bloquear sítios de sorção de P (Haynes, 1984). Também ânions orgânicos podem bloquear microporos do solo (Mikutta et al., 2006), reduzindo a sorção de fosfato no solo. A sorção de ânions orgânicos no solo depende de características do ânion, de sua concentração e do tipo de solo. A afinidade dos ânions pelos sítios de sorção do solo segue, de modo geral, a seqüência fosfato > citrato > malato > acetato (Jones & Brassington, 1998; Van Hees et al., 2003; Guppy et al., 2005).

O citrato possui alta afinidade pelos sítios de sorção dos oxihidróxidos de Fe e Al, e alta capacidade de complexação com metais, podendo ocasionar a dissolução da estrutura cristalina ou pobremente cristalizada de minerais do solo, aumentando o teor de Fe e Al em solução (Oburger et al., 2011a). Os grupos carboxílicos desses ácidos orgânicos podem dissociar-se e liberar prótons em ampla faixa de pH, promovendo a dissolução de minerais do solo (Sposito, 1989; Andrade et al., 2003; Oburger et al., 2011a). A dissolução de Fe e Al poderia reduzir a superfície de sorção do fosfato, favorecendo a sorção competitiva entre P e ácidos orgânicos.

A ordem de aplicação de ácidos orgânicos e P no solo pode influenciar a competição entre o fosfato e os ânions orgânicos. A aplicação de ácidos orgânicos antes do P foi mais eficiente na redução da sorção de P comparada à aplicação simultânea ou após o P (Andrade et al., 2003). Esses autores observaram que após a aplicação dos ácidos orgânicos houve redução na sorção de P e aumento na concentração de P em solução, o que foi atribuído à competição pelos sítios de sorção ou ao prévio bloqueio desses sítios.

Alguns autores avaliaram a cinética de sorção e dessorção de P nos solos e observaram duas fases: uma inicialmente rápida, seguida de uma fase lenta (Shariatmadari et al., 2006; Harvey & Rhue, 2008; Fekri et al., 2011). A cinética de sorção e dessorção de P no solo é controlada pelo teor de C, teor de argila, pH, oxihidróxidos de Fe e Al (Sharpley, 1983; Nafiu, 2009).

O presente trabalho teve como objetivos avaliar o efeito do citrato na sorção de P e do P na sorção de citrato em solos de textura muito argilosa e média e avaliar o efeito do citrato e água na dessorção de P em diferentes tempos de incubação deste nutriente no solo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras da camada de 0 a 20 cm de dois Latossolos Vermelho-Amarelos, um de textura muito argilosa (LVA_arg) do município de Viçosa-MG e outro de textura média (LVA_med) do município de Três Marias-MG.

A caracterização física e química dos solos são apresentadas no quadro 1. A análise granulométrica foi feita de acordo com o método da pipeta adaptado por Ruiz (2005) e o teor de C pelo método Yeomans & Bremner (1988); o N total do solo pelo método de Kjeldahl; P e K pelo extrator Mehlich-1; Ca, Mg e Al trocáveis pelo extrator KCl 1 mol L⁻¹, e pH em água. O teor de P foi determinado por colorimetria do complexo fosfomolibdico, de acordo com Braga & Defelipo (1974); K por fotometria de chama; Ca e Mg por espectrofotometria de absorção atômica e Al por titulação (Defelipo & Ribeiro, 1981). O Fe, Cu e Mn foram extraídos com Mehlich-1 e determinados por espectrofotometria de absorção atômica. O P remanescente (P-rem) foi determinado na solução de equilíbrio após agitar por 1 h o solo com CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, contendo 60 mg L⁻¹ de P, na relação 1:10 (Alvarez et al., 2000).

A capacidade máxima de sorção de P (CMSP) dos solos foi determinada de acordo com Olsen & Watanabe (1957), adaptado por Alvarez & Fonseca (1990). As concentrações de P para determinação da CMSP foram calculadas com base no teor de P-rem e cada solo recebeu 11 concentrações de P (Alvarez & Fonseca, 1990). Utilizaram-se 2,5 g de TFSA de cada solo e acrescentaram-se 25 mL de uma solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} contendo as concentrações de P. Agitou-se por 24 h e centrifugou-se por 5 min, determinando a concentração de P no sobrenadante. A CMSP foi estimada por meio da isoterma linearizada de Langmuir $C/q = 1/ab + (1/b)C$, em que C é a concentração de P na solução de equilíbrio, em mg L^{-1} ; b é a CMSP do solo, em mg g^{-1} ; e a é uma constante relacionada com a energia de ligação do elemento ao solo, em L mg^{-1} .

Quadro 1. Características físicas e químicas do Latossolo Vermelho-Amarelo textura muito argilosa (LVA_arg) e do Latossolo Vermelho-Amarelo textura média (LVA_med)

	LVA_arg	LVA_med
Areia grossa (g kg^{-1})	140	225
Areia fina (g kg^{-1})	190	535
Silte (g kg^{-1})	60	50
Argila (g kg^{-1})	610	190
C (g kg^{-1})	10,19	1,60
N total (g kg^{-1})	0,57	0,00
pH- H_2O	4,80	4,70
K (mg dm^{-3})	14,40	2,34
P (mg dm^{-3})	1,31	0,03
P-rem (mg L^{-1})	6,96	22,92
Ca^{2+} ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)	0,55	0,10
Mg^{2+} ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)	0,04	0,00
Al^{3+} ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)	0,78	0,00
Cu (mg dm^{-3})	1,58	0,39
Mn (mg dm^{-3})	5,80	0,88
Fe (mg dm^{-3})	48,83	13,61
CMSP (mg g^{-1})	1,09	0,40
Umidade equivalente (kg kg^{-1})	0,32	0,15

A análise mineralógica foi realizada nas frações areia, silte e argila. As frações argila e silte foram passadas em almofariz e orientadas em lâminas de vidro para identificação dos minerais por difratometria de raios-X. As amostras da fração areia foram passadas em almofariz e analisadas em lâminas de vidro escavadas (não orientadas). Foi utilizado o difratômetro PHNalytical, modelo X' PertPRO,

empregando-se radiação de $\text{CoK}\alpha$ (1,7889 nm) com varredura da amostra na faixa de 4 a $50^\circ 2\theta$, cujos intervalos foram de $0,02^\circ 2\theta$ a 1 passo s^{-1} , com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

Na fração areia dos dois solos (LVA_arg e LVA_med) foi identificado quartzo. Na fração silte do solo LVA_arg foram identificados caulinita, gibbsita, goethita e quartzo. No solo LVA_med foram identificados na fração silte caulinita e gibbsita e quartzo. Na fração argila dos dois solos (LVA_arg e LVA_med) foram identificados caulinita, gibbsita e goethita.

A sorção e dessorção de P no solo foram avaliadas com o uso da técnica *stirred-flow* (Figura 1), semelhante ao sistema descrito por Bar-Tal et al. (1990) e Strawn & Sparks (2000). Essa técnica é usada há muitos anos em trabalhos cinéticos em alguns países, porém pouco difundida no Brasil (Carski & Sparks, 1985; Bar-Tal et al., 1990; Strawn & Sparks, 2000; Staats et al., 2004; Pérez-Novo et al., 2011). O sistema *stirred-flow* foi composto por um tanque com nitrogênio, reservatórios para soluções estoques de P e citrato, uma bomba peristáltica com vazão de $1,58 \text{ mL min}^{-1}$, uma câmara de reação com 12 mL, agitador magnético, dois filtros de 25 mm de diâmetro e $0,45 \mu\text{m}$ de poro para separar o solo da solução de equilíbrio e tubos para coleta das amostras. A relação solo:solução utilizada na câmara de reação foi de 1:11, de acordo com Bar-Tal et al. (1990), Strawn & Sparks (2000) e Carski & Sparks (1985).

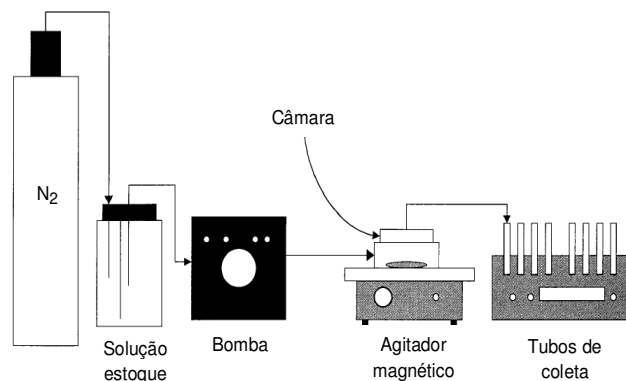


Figura 1. Sistema *stirred-flow* (Strawn & Sparks, 2000).

Como fonte de P foi utilizado o KH_2PO_4 . As soluções de P e citrato foram preparadas obedecendo a relação molar 1:1 (P: citrato), com o pH ajustado em 4,8 com KOH, e força iônica com KCl para 10 mmol L^{-1} .

2.1. Efeito do citrato na sorção de P

Os tratamentos foram definidos segundo um esquema fatorial 2 x 5 sendo dois solos, cinco formas de aplicação de P (apenas P, P e citrato juntos, e citrato aplicado por 7, 22 e 52 min antes do P). O ensaio foi conduzido em blocos casualizados, com três repetições. As soluções de P e citrato foram preparadas com concentração de 0,1290 mmol L⁻¹ cada.

Para os tratamentos com apenas P (testemunha) e com P e citrato juntos (CiP_j), 1 g de solo foi colocado na câmara de reação e a solução (contendo a concentração de P ou P + citrato) foi bombeada até a câmara, sob agitação (Figura 1). Todo o volume das soluções de saída da câmara foi coletado, inicialmente, de 0 a 2 min e depois a cada 5 min (2 a 7, 7 a 12, 12 a 17, 17 a 22, 22 a 27, 27 a 32, 32 a 37, 37 a 42, 42 a 47, 47 a 52, 52 a 57 e 57 a 62 min) até 62 min após o início do fluxo.

Para os tratamentos com adição de citrato antes do P (CiP_d), 1 g de solo foi colocado na câmara de reação e uma solução de citrato foi bombeada até a câmara, sob agitação (Figura 1). Aos 7 (CiP_{d7min}), 22 (CiP_{d22min}) e 52 min (CiP_{d52min}) de adição de citrato o fluxo foi interrompido e iniciada a adição de P. Todo o volume das soluções de saída da câmara foi coletado, inicialmente, de 0 a 2 min e depois a cada 5 min até 62 min após o início do fluxo. A concentração de P foi determinada por colorimetria do complexo fosfomolibdico, de acordo com Braga & Defelipo (1974).

Para estimar a retenção de P pela câmara (branco) o mesmo procedimento descrito acima foi realizado sem a adição da amostra de solo.

A quantidade de P sorvido pelo solo nos diferentes tratamentos foi calculada a partir da diferença de concentração na solução saída do sistema com ou sem solo, segundo equação proposta por Sparks et al. (1996) e Yin et al. (1997):

$$q_a(t_i) = \frac{\sum [(C_{ib} - C_{is})J\Delta t_i/V]}{W}$$

em que q_a(t_i): sorção de P acumulada no tempo t_i, em mg g⁻¹; J: fluxo de entrada na câmara, em L min⁻¹; Δt_i: intervalo de tempo de amostragem, em min; C_{ib}:concentração de P do efluente no período de amostragem, em mg L⁻¹, no sistema sem solo (branco); C_{is}:concentração de P do efluente no período de amostragem, em mg L⁻¹, no sistema com solo; V: volume da câmara de reação, em L; W: concentração do solo na câmara, em g L⁻¹.

A partir da quantidade sorvida em cada tempo foi obtido o P sorvido acumulado, que é o somatório de P sorvido no solo no período entre 0 a 62 min de coleta. Após a análise de variância do teor de P sorvido acumulado, a comparação das médias foi feita aplicando-se o teste de Tukey ($p \leq 0,05$), utilizando o programa estatístico Statistica 7.

2.2. Efeito do P na sorção de citrato

Os tratamentos foram definidos segundo um esquema fatorial 2 x 2, sendo dois solos e duas soluções aplicadas ao solo (apenas citrato ou citrato e P juntos). O ensaio foi conduzido em blocos casualizados, com três repetições. As soluções de citrato e de P foram preparadas com concentração de $0,1290 \text{ mmol L}^{-1}$ cada.

Nesses tratamentos, 1 g de solo foi colocado na câmara de reação e a solução com a concentração de citrato ou citrato + P foi bombeada até a câmara sob agitação (Figura 1). Todo o volume das soluções de saída da câmara foram coletadas, inicialmente de 0 a 2 min e depois a cada 5 min até 62 min após o início do fluxo, como descrito anteriormente. A concentração de citrato foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência - *HPLC*.

Para estimar a retenção de citrato pela câmara (branco), o mesmo procedimento descrito acima foi realizado sem a adição da amostra de solo.

A quantidade de citrato sorvido para cada tratamento foi calculada como descrito anteriormente para o P sorvido. A partir da quantidade sorvida em cada tempo foi obtido o citrato sorvido acumulado, que é o somatório de citrato sorvido no solo no período entre 0 a 62 min de coleta.

Após a análise de variância do teor de citrato sorvido acumulado, a comparação das médias foi feita aplicando-se o teste de Tukey ($p \leq 0,05$), utilizando o programa estatístico Statistica 7.

2.3. Tempo de incubação e dessorção do P do solo

Os tratamentos foram definidos segundo um esquema fatorial 2 x 2 x 6, sendo dois solos, dois extratores (citrato $0,1290 \text{ mmol L}^{-1}$ e água com força iônica ajustada para 10 mmol L^{-1} com KCl) e seis períodos de incubação de P no solo (0*, 6, 24, 240, 480 e 960 h).

*Tempo de aproximadamente um minuto, necessário para fechar a câmara.

Para condução do ensaio, foram incubados em cada tratamento 50 g de solo com dose de P correspondente a 50 % da CMSP de cada solo ($LVA_{arg} = 0,545 \text{ mg g}^{-1}$ e $LVA_{med} = 0,200 \text{ mg g}^{-1}$), com umidade a 80 % da capacidade de campo, conduzido em blocos casualizados.

Após atingir os períodos de incubação, 1 g de solo foi retirado e acondicionado na câmara de reação; uma solução com a concentração de citrato ou água foi bombeada até a câmara sob agitação (Figura 1). Todo o volume das soluções de saída da câmara foi coletado, inicialmente de 0 a 2 min e, depois, a cada 5 min até 62 min após o início do fluxo como descrito anteriormente. Foi determinado o teor de P por colorimetria do complexo fosfomolibdico (Braga & Defelipo, 1974).

Para estimar a dessorção de P pela câmara (branco), o mesmo procedimento descrito acima foi realizado sem a adição da amostra de solo.

A quantidade de P dessorvido pelo solo nos diferentes tratamentos foi calculada a partir da diferença de concentração na solução saída do sistema com ou sem solo, segundo a equação proposta por Sparks et al. (1996) e Yin et al. (1997) e descrito anteriormente, alterando ($C_{is} - C_{ib}$). A partir da soma da quantidade dessorvida em cada tempo foi obtido o P dessorvido acumulado, que é o somatório de P dessorvido no solo no período de 0 a 62 min de coleta.

Para o teor de P dessorvido acumulado após a análise de variância, foram ajustadas regressões do P dessorvido em função do período de incubação, utilizando o programa estatístico Statistica 7.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito do citrato na sorção de P

A sorção de P no LVA_{arg} foi estatisticamente superior a sorção de P no LVA_{med} (Quadro 2). A maior sorção de P, $0,173 \text{ mg g}^{-1}$ no LVA_{arg} e $0,099 \text{ mg g}^{-1}$ no LVA_{med} correspondeu a 16 e 25 % da CMSP do LVA_{arg} ($1,09 \text{ mg g}^{-1}$) e LVA_{med} ($0,40 \text{ mg g}^{-1}$) respectivamente. A variação entre os resultados obtidos com a técnica *stirred-flow* e o método padrão de determinação da CMSP decorre das características dos métodos. Na determinação da CMSP o solo ficou 24 h em contato

com o P e 11 doses de P foram aplicadas ao solo, tempo de contato e doses superiores aos utilizados nesse ensaio.

A sorção de P no LVA_arg foi estatisticamente inferior em todos os tratamentos que receberam citrato (Quadro 2), semelhante aos resultados encontrados por Mikutta et al. (2006), que verificaram redução na sorção de P na goethita em 28 % com aplicação de uma solução equimolar de P e citrato ($500 \mu\text{mol L}^{-1}$). Os autores atribuíram essa redução, também, a um bloqueio dos microporos. Alguns trabalhos reportam que o citrato também possui alta afinidade pelos sítios de sorção de oxihidróxidos de Fe e Al (Oburger et al., 2011a, b). Palomo et al. (2006) também observaram efeito positivo do citrato na redução da sorção de P, durante 24 h após a aplicação de citrato, em um Cambissolo. Para esses autores a concentração de P e de ácidos orgânicos, a atividade microbiana, o pH e os teores de Al são fatores que interferem na maior ou menor competição entre P e ácidos orgânicos no solo.

Quadro 2- Teores médios acumulados (no período de 0 a 62 min de coleta) de P sorvido no solo de textura muito argilosa (LVA_arg) e no de textura média (LVA_med)

Tratamento	P sorvido ⁽¹⁾			
	LVA_arg		LVA_med	
	-----mg g ⁻¹ -----			
Testemunha	0,173Aa	(44,1 %)	0,099Ab	(25,2 %)
Ci _a P _d 7 _{min}	0,136Ba	(34,8 %)	0,084ABb	(21,4 %)
CiP _j	0,101Ca	(25,8 %)	0,065BCb	(16,7 %)
Ci _a P _d 22 _{min}	0,107Ca	(27,6 %)	0,050Cb	(12,7 %)
Ci _a P _d 52 _{min}	0,105Ca	(26,7 %)	0,041Cb	(10,4 %)

⁽¹⁾ Entre parênteses, porcentagem do P aplicado que foi sorvido no solo. As médias seguidas pela mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 %. Sorção acumulada de P no solo sem aplicação de citrato (testemunha), com P e citrato juntos (CiP_j) e com adição de citrato 7, 22 e 52 min antes do P Ci_aP_d7_{min}, Ci_aP_d22_{min}, Ci_aP_d52_{min}, aos 62 min de equilíbrio.

No LVA_med a sorção de P foi estatisticamente superior na testemunha que não diferiu do tratamento com aplicação de 7 min de citrato antes do P. Porém a sorção de P com aplicação por 7 min de citrato antes do P não diferiu estatisticamente da sorção de P com aplicação de P e citrato juntos (Quadro 2).

A sorção de P nos dois solos não diferiu estatisticamente nos tratamentos com aplicação de citrato antes do P por 22 e 52 min e junto ao P (Quadro 2), resultado que difere do observado por Andrade et al. (2003), estudando a sorção de P em um Latossolo de textura muito argilosa. Esses autores observaram que a aplicação

simultânea P e citrato foi mais eficiente na redução da sorção de P comparativamente à aplicação prévia de citrato. Segundo esses autores, a aplicação simultânea de citrato e P reduziu a sorção de P em 36,6 % pela competição por sítios semelhantes de sorção de P do solo.

Durante 62 min de adição de P com fluxo de $1,58 \text{ mL min}^{-1}$ foram aplicados nos solos $0,39 \text{ mg g}^{-1}$ de P. A sorção de P na testemunha correspondeu a 44,1 e 25,2 % do P aplicado no LVA_arg e LVA_med respectivamente (Quadro 2). Com aplicação de citrato por 7 min antes do P, 34,8 % do P aplicado ficou sorvido no LVA_arg. Nesse tratamento, a aplicação de citrato reduziu a sorção de P em $0,037 \text{ mg g}^{-1}$. No LVA_med a sorção de P com aplicação de citrato por 7 min antes do P, a sorção P foi de 21,4 % do P aplicado ao solo. Com aplicação de citrato por 22 min antes do P, a sorção de P foi $0,066 \text{ mg g}^{-1}$ inferior à testemunha no LVA_arg, reduzindo a sorção para 27,6 % do P aplicado ao solo. No LVA_med, a aplicação de citrato reduziu a sorção de P em $0,049 \text{ mg g}^{-1}$; neste tratamento a sorção de P foi de 12,7 % do P aplicado ao solo. Como observado por outros autores a sorção de P no solo reduz com aumento da concentração de ácidos orgânicos (Geelhoed et al., 1999) e com aumento dos teores de matéria orgânica no solo (Abdala et al., 2012).

No maior tempo de aplicação prévia de citrato (52 min), a sorção de P reduziu significativamente em $0,068 \text{ mg g}^{-1}$ no LVA_arg e $0,058 \text{ mg g}^{-1}$ LVA_med. Com 52 min de aplicação prévia de citrato ao solo, o LVA_arg sorveu 26,7 % e o LVA_med 10,4 % do P aplicado ao solo.

A aplicação de P e citrato juntos reduziu a sorção de P em $0,072$ e $0,034 \text{ mg g}^{-1}$ nos solos LVA_arg e LVA_med, respectivamente (Quadro 2), correspondendo a uma sorção de 25,8 % do P aplicado no LVA_arg e de 16,7 % no LVA_med.

De modo geral, todas as formas de aplicação de citrato foram eficientes na redução da sorção de P. A redução da sorção de P por citrato pode ocorrer pelo prévio bloqueio dos sítios ou pela competição entre sítios. A aplicação de citrato também pode atuar na dissolução de minerais principalmente retirando Fe e Al da estrutura cristalina ou pobremente cristalizada, favorecendo a sorção competitiva entre P e citrato, reduzindo a superfície de sorção de P do mineral. Os ânions que remanescem podem formar complexos com cátions reduzindo também a precipitação de fosfatos (Sposito, 1989).

3.2. Efeito do P na sorção de citrato

O período de avaliação da sorção de citrato foi suficiente para que ocorressem variações detectáveis. Todavia, Strom et al. (2001), avaliando a sorção de ácidos orgânicos durante 60 min, observaram que todo o citrato, malato e oxalato, foram sorvidos no solo em menos de 5 min.

A sorção de citrato no LVA_arg foi estatisticamente superior ao no LVA_med (Quadro 3), semelhante ao resultado da sorção de P. Ou seja, a sorção de citrato foi diretamente proporcional a CMSP de cada solo e, provavelmente, a maioria dos sítios de sorção de P no solo são semelhantes aos de citrato, podendo variar com as características dos solos como textura, mineralogia e concentração oxihidróxidos de Fe e Al como observado por Hashimoto (2007).

Quadro 3 – Teores médios acumulados (no período de 0 a 62 min de coleta) de citrato sorvido no solo de textura muito argilosa (LVA_arg) e textura média (LVA_med) na ausência e presença de fósforo

Tratamento	Citrato sorvido ⁽¹⁾	
	LVA_arg	LVA_med
- P	0,778Aa (32,0 %)	0,734Ab (30,2 %)
+ P	0,641Ba (26,4 %)	0,479Bb (19,7 %)

⁽¹⁾ Entre parênteses, porcentagem do citrato aplicado que foi sorvido no solo. As médias seguidas pela mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 %, aos 62 min de equilíbrio.

A aplicação de P junto ao citrato reduziu significativamente a sorção de citrato nos dois solos estudados (Quadro 3), semelhante aos resultados encontrados por Geelhoed et al. (1998), avaliando sorção simultânea de P e citrato na superfície da goethita. Esses autores observaram que o P e o citrato concorrem por sítios semelhantes no solo. O citrato é sorvido no solo de forma semelhante a ânions inorgânicos e sua afinidade na superfície de minerais é similar à sorção de P (Pavinato & Rosolem, 2008). A afinidade dos ânions pelos sítios de sorção do solo segue a sequência: fosfato > citrato > malato > acetato (Jones & Brassington, 1998; Van Hees et al., 2003; Guppy et al., 2005).

No decorrer dos 62 min foram aplicados 2,42 mg g⁻¹ de citrato em cada solo. A maior sorção de citrato (0,778 mg g⁻¹) foi observada no LVA_arg sem adição de P, correspondendo a 32,0 % do citrato aplicado. Nesse mesmo tratamento no LVA_med a

maior de sorção do citrato ($0,734 \text{ mg g}^{-1}$) foi de $30,2 \%$ do citrato aplicado (Quadro 3). No LVA_arg a aplicação de P junto ao citrato reduziu significativamente a sorção de citrato em $0,136 \text{ mg g}^{-1}$; nesse tratamento, a sorção de citrato representou $26,4 \%$ do citrato aplicado. No LVA_med a aplicação de P também reduziu significativamente a sorção de citrato em $0,255 \text{ mg g}^{-1}$, correspondente a $19,7 \%$ do citrato aplicado ao solo (Quadro 3). A menor sorção de citrato com aplicação de P provavelmente ocorreu pelo bloqueio ou competição pelos sítios de sorção do solo como observado por Oburger et al. (2011b). Assim, de acordo com esses autores, quanto maior o teor de P, matéria orgânica do solo ou de sulfato, menor será a sorção de citrato.

Em condições naturais, a sorção de citrato pode ocorrer a partir da exsudação radicular por algumas plantas (Silva et al., 2001). Tem sido observado que o teor citrato no solo é inversamente proporcional a distância das raízes (Geelhoed et al., 1999). O citrato exsudado pode ser sorvido, respirado ou permanecer por um curto período de tempo em solução, competindo diretamente com P pelos sítios de sorção do solo.

3.3. Tempo de incubação e dessorção do P do solo

A adição de citrato causou maior dessorção do P aplicado aos solos (Figura 2). Para os dois solos a dessorção de P em resposta a aplicação de citrato foi superior a dessorção de P com água, dada a concorrência do citrato com o P por sítios semelhantes de sorção do solo, como já observado por outros autores (Geelhoed et al., 1999; Johnson & Loeppert, 2006; Moradi et al., 2012). Oburger et al. (2011a) observaram resposta semelhante na dessorção de P com adição de citrato, causando uma dessorção média de $13,0 \%$ do P aplicado ao solo, e apenas $3,0 \%$ do P foi dessorvido com água quando se adicionaram 24 mg kg^{-1} de P no solo.

A dessorção de P por citrato em condições naturais pode ocorrer pela exsudação radicular ou decomposição da matéria orgânica (Johnson & Loeppert, 2006; Melo et al., 2008; Pavinato & Rosolem, 2008). Mais de 99% dos ácidos orgânicos exsudados permanecem 1 mm próximo da superfície da raiz, aumentando a possibilidade de dessorção de P nessa região (Jones et al., 1996).

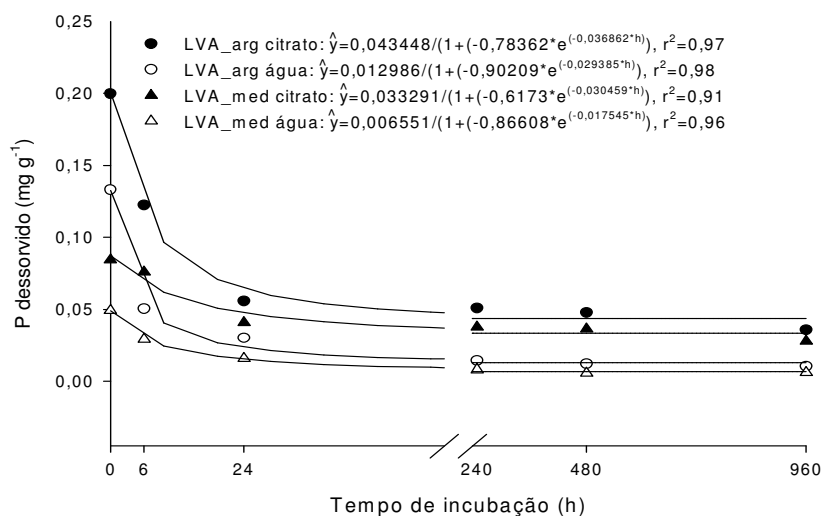


Figura 2- Teores médios de P desorvido durante 62 min de equilíbrio, no solo de textura muito argilosa (LVA_arg) e média (LVA_med), com citrato e água, nos períodos de incubação de 0, 6, 24, 240, 480, 960 h. * significativo a 1 % pelo teste de F.

Durante o período de 0 a 960 h de incubação (Figura 2), podem-se destacar duas regiões quanto à desorção de P por citrato e por água no LVA_arg e LVA_med: uma de maior desorção de P, de 0 a aproximadamente 24 h após a incubação de P e outra de menor desorção de P após este período inicial de incubação.

Resultados que demonstram a rapidez das reações de sorção de P e o envelhecimento das ligações de P no solo são apresentados por Novais & Smyth (1999). O P é inicialmente retido por meio de atração eletrostática e com ligações coordenadas simples e, nessa condição, a pequena porção de P em equilíbrio com a solução do solo é denominada P lábil. Essa fase rápida de sorção é seguida de uma fase mais lenta que consiste da formação de uma ligação adicional a primeira entre o P e a superfície adsorvente, transformando o P lábil em não-lábil, de difícil desorção (Novais & Smyth., 1999; Fernández et al., 2008). Com resultados semelhantes, Harvey & Rhue (2008), avaliando a sorção de P em oxihidróxidos de Fe e Al, observaram que as três primeiras horas de sorção foram responsáveis por 80 a 90 % do P sorvido nestes minerais.

A disponibilidade de P no solo após aplicação de esterco (aves, gado e cabra) foi avaliada por Azeez & Averbek (2010) por até 120 dias. Segundo esses autores a

disponibilidade de P aumenta inicialmente pela mineralização da matéria orgânica, mas com 120 dias após a aplicação de esterco, mais de 90 % do P mineralizado já não estava mais disponível. Semelhantemente ao observado por Santos et al. (2011), quanto maior o tempo de contato do P como solo menor a porcentagem do P dessorvido, independente do solo ou extrator utilizado (Quadro 4). A dessorção de P com citrato no LVA_arg foi de 36,7; 22,4; 10,3; 9,4; 8,6; 6,6 % do P aplicado ao solo, nos períodos incubação de P no solo por 0, 6, 24, 240, 480, 960 h, respectivamente. Na dessorção com água os valores encontrados foram sempre inferior aos do citrato, com 24,4; 9,2; 5,5; 2,6; 2,2; 1,8 % do P aplicado, naqueles mesmos períodos de incubação.

Quadro 4. Fósforo dessorvido* durante 62 min em cada período de incubação (0, 6, 24, 240, 480, 960 h), nos Latossolos textura muito argilosa (LVA_arg) e média (LVA_med)

Período de incubação -----h-----	LVA_arg		LVA_med	
	Citrato	Água	Citrato	Água
	-----%-----			
0	36,7	24,4	42,0	24,5
6	22,4	9,2	38,0	14,5
24	10,3	5,5	20,5	8,0
240	9,4	2,6	19,0	4,0
480	8,6	2,2	18,0	2,5
960	6,6	1,8	14,0	3,0

*Porcentual de P em relação a dose aplicada, equivalente a 50 % da CMSP.

No LVA_med a porcentagem de dessorção de P foi superior ao LVA_arg em todos os períodos de incubação na dessorção com citrato e com água (Quadro 4). A maior porcentagem de dessorção do P aplicado no LVA_med ocorreu, principalmente, em consequência de seu menor teor de argila e menor CMSP. De acordo com Santos et al. (2011), a dessorção de P depende de características de cada solo, como a mineralogia e teor de argila. Segundo Broggi et al. (2010), solos com predominância de gibbsita na fração argila apresentam maior sorção de P. Segundo esses autores a dessorção do P incubado no solo por 90 dias seguiu dois extremos: 2 % do P aplicado em um Latossolo Amarelo e 51 % em um Vertissolo.

O comportamento dos dois solos foi semelhante com redução na dessorção de P com aumento no período de incubação, apesar da menor porcentagem de dessorção do LVA_arg (Quadro 4). Semelhantemente, Kaloi et al. (2011) incubaram P com solo por até 60 dias e observaram que quanto maior o tempo de incubação menor foi a

recuperação do P, inversamente proporcional ao teor de argila do solo ou ao grau de intemperismo.

A sorção de P no solo é rápida, ocorrendo por troca de ligantes com OH da superfície dos oxihidróxidos de Fe e Al, o que se denomina sorção específica (Novais & Smyth, 1999), reduzindo rapidamente a disponibilidade do P aplicado para as plantas. Contudo, são necessárias mudanças nas adubações fosfatadas e utilização de técnicas que visem aumentar a disponibilidade de P no solo. Uma das opções seria o aumentar a concentração de ácidos orgânicos como o citrato no solo. Apesar do efeito transitório, a maior presença desses ácidos orgânicos aumenta a capacidade de as plantas absorverem o P antes que ele seja fixado (Guppy et al., 2005).

No trabalho de Gonçalves et al. (1985), avaliando a sorção de P em 10 solos, observou-se que 75 % do P foi sorvido em menos de 30 min nos solos com maior CMSP, quando se considerou a sorção máxima aquela observada com 192 h de contato. Já no trabalho Kaloi et al. (2011) em apenas 1 dia de incubação 85,2 % do P aplicado não foi mais desorvido em um solo argiloso com 58 % de argila.

O aumento do período de incubação de P nos solos reduziu a desorção de P nos dois solos, demonstrando a dificuldade de desorção do P aplicado ao solo e, possivelmente, a menor disponibilidade de P para as plantas. Contudo, há necessidade de novas pesquisas para um maior entendimento da relação entre ácidos orgânicos e a sorção e desorção de P no solo.

4. CONCLUSÕES

1. O citrato causa redução da sorção de P nos solos, assim como o fosfato é eficiente em reduzir a sorção de citrato. A menor sorção de P na presença de citrato e a menor sorção de citrato na presença de P é resultado da ocupação de sítios de afinidades semelhantes entre P e citrato.
2. A desorção de P com citrato é superior a desorção com água;
3. Na desorção de P no solo, duas regiões são observadas: uma região inicial de maior desorção de P, seguida de outra de menor desorção de P no solo.

5. LITERATURA CITADA

- ABDALA, D. B.; GHOSH, A. K.; SILVA, I. R.; NOVAIS, R. F & ALVARÉZ V., V. H. Phosphorus saturation of a tropical soil and related P leaching caused by poultry litter addition. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 162: 15-23, 2012.
- ALVAREZ V., 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. *R. Bras. Ci. Solo*, 14: 49-55, 1990.
- ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F.; DIAS, L. E & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. *B. Inf. Soc. Bras. Ci. Solo*, 25: 27-32, 2000.
- ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ, V. V. H. & NOVAIS, R. F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em latossolos e adsorção de fosfato. *R. Bras. Ci. Solo*, 27: 1003-1011, 2003.
- AZEEZ, J. O & AVERBEKE, V. W. Fate of manure phosphorus in a weathered sandy clay loam soil amended with three animal manures. *Biores. Technol.*, 101: 6584–6588, 2010.
- BAR-TAL, A.; SPARKS, D. L.; PESEK, J. D & FEIGENBAUM, S. Analyses of adsorption kinetics using a stirred-flow chamber: I. Theory and critical tests. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54: 1273-1278, 1990.
- BRAGA, J. M. & DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *R. Ceres*, 21: 73-85, 1974.
- BROGGI, F.; OLIVEIRA, A. C.; FREIRE, F. J.; FREIRE, M. B. G. S & NASCIMENTO, C. W. A. Adsorption and chemical extraction of phosphorus as a function of soil incubation time. *R. Bras. Eng. Agr. Amb.*, 14: 32–38, 2010.
- CARSKI, T. H & SPARKS, D. L. A modified miscible displacement technique for investigating adsorption-desorption kinetics in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49: 1114-1116, 1985.
- DEFELIPO, B. V & RIBEIRO, A. C. *Análise química do solo-metodologia*. 2 ed. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1981. 17p. (Boletim Extensão, 29)
- FEKRI, M.; GORGIN, N & SADEGH, L. Phosphorus desorption kinetics in two calcareous soils amended with P fertilizer and organic matter. *Environ. Earth Sci.*, 64: 721-729, 2011.
- FERNÁNDEZ R, I. E.; NOVAIS, R. F.; NUNES, F. N & KER, J. C. Reversibilidade de fósforo não-lábil em solos submetidos à redução microbiana e química. II -

- extrações sucessivas do fósforo pela resina de troca aniônica. *R. Bras. Ci. Solo*, 32: 2319-2330, 2008.
- GEELHOED, J. S.; HIEMSTRA, T. & RIEMSDIJK, W. H. V. Competitive interaction between phosphate and citrate on goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2119-2123, 1998.
- GEELHOED, J. S.; VAN RIEMSDIJK, W. H. & FINDENEGG, G. R. Simulation of the effect of citrate exudation from roots on the plant availability of phosphate adsorbed on goethite. *Eur. J. Soil. Sci.*, 50: 379-390, 1999.
- GONÇALVES, J. L. M.; FIRME, D. J.; NOVAIS, R.F & RIBEIRO, A. C. Cinética de adsorção de fósforo em solos de cerrado. *R. Bras. Ci. Solo*, 9: 107-111, 1985.
- GUPPY, C. N.; MENZIES, N. W.; MOODY, P. W. & BLAMEY, F. P. C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: A review. *Austr. J. Soil Res.*, 43: 189-202, 2005.
- HARVEY, O. R. & RHUE, R. D. Kinetics and energetics of phosphate sorption in a multi-component Al(III)-Fe(III) hydr(oxide) sorbent system. *J. Colloid Interf. Sci.*, 322: 384-393, 2008.
- HASHIMOTO, Y. Citrate sorption and biodegradation in acid soils with implications for aluminum rhizotoxicity. *Appl. Geochem.*, 22: 2161-2178, 2007.
- HAYNES, R. J. Lime and phosphate in the soil-plant system. *Adv. Agron.*, 37: 249-315, 1984.
- JOHNSON, S. E. & LOEPPERT, R. H. Role of organic acids in phosphate mobilization from iron oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 70: 222-234, 2006.
- JONES, D. L. & BRASSINGTON, D. S. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. *Eur. J. Soil. Sci.*, 49: 447-455, 1998.
- JONES, D. L.; 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 Soil*, 180: 57-66, 1996.
- KALOI, G. M.; BHUGHIO, N.; PANHWAR, R. N.; JUNEJO, S.; MARI, A. H & BHUTTO, M. A. Influence of incubation period on phosphate release in two soils of district Hyderabad. *J. Anim. Plant Sci.*, 21: 665-670, 2011.
- MATIAS, G. C. S. Eficiência agrônômica de fertilizantes fosfatados em solos com diferentes capacidade de adsorção de fosfato e teores de matéria orgânica. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz", 2010. 175p. (Tese de Doutorado)

- MELO, L. C. A.; SILVA, C. A. & DIAS, B. O. Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversificadas. *R. Bras. Ci. Solo*, 32: 101-110, 2008.
- MIKUTTA, C., LANG, F. & KAUPENJOHANN, M. Citrate impairs the micropore diffusion of phosphate into pure and C-coated goethite. *Geochim Cosmochim Acta*, 70: 595–607, 2006.
- MORADI, N.; SADAGHIANI, M.; SEPEHR, E. & MANDOULAKANI, B. Effects of low-molecular-weight organic acids on phosphorus sorption characteristics in some calcareous soils. *Turk. J. Agric. For.*, 36:459-468, 2012.
- NAFIU, A. Effects of soil properties on the kinetics of desorption of phosphate from Alfisols by anion-exchange resins. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 172: 101–107, 2009.
- NOVAIS, R. F. & SMYTH, T. J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, UFV, 1999. 399p.
- OBURGER, E.; LEITNER, D.; JONES, D. L.; ZYGALAKIS, K. C.; SCHNEPF, A. & ROOSE, T. Adsorption and desorption dynamics of citric acid anions in soil. *Eur. J. Soil. Sci.*, 62: 733–742, 2011b.
- 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 Soil*, 341:363–382, 2011a.
- OLSEN, S. R. & WATANABE, F. S. A. Method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21: 147- 149, 1957.
- PALOMO, L.; CLAASSEN, N. & JONES, D. L. Differential mobilization of P in the maize rhizosphere by citric acid and potassium citrate. *Soil Biol. Biochem.*, 38: 683–692, 2006.
- PAVINATO, P. S. & ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutrientes no solo - decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. *R. Bras. Ci. Solo*, 32: 911-920, 2008.
- PÉREZ-NOVO, C.; FERNÁNDEZ-CALVINO, D.; BERMÚDEZ-COUSO, A.; LÓPEZ-PERIAGO, J. E. & ARIAS-ESTÉVEZ, M. Influence of phosphorus on Cu sorption kinetics: Stirred flow chamber experiments. *Journal of Hazardous Materials*, 185: 220–226, 2011.
- RUIZ, H. A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (silte + argila). *R. Bras. Ci. Solo*, 29: 297-300, 2005.

- SANTOS, H. C.; OLIVEIRA, F. H. T. ; SALCEDO, I. H.; SOUZA, A. P. & SILVA, V. D. M. Cinética de sorção de fósforo em solos do Estado da Paraíba. R. Bras. Ci. Solo, 35: 1301-131, 2011.
- SHARIATMADARI, H.; SHIRVANI, M & JAFARI, A. Phosphorus release kinetics and availability in calcareous soils of selected arid and semiarid toposequences. Geoderma, 132: 261–272, 2006.
- SHARPLEY, A. N. Effect of soil properties on the kinetics of phosphorus desorption. Soil Sci. Soc. Am. J., 47: 462-467, 1983.
- SILVA, F. A. M.; NOGUEIRA, F. D.; RIBEIRO, L. L.; GODINHO, A. & GUIMARÃES, P. T. G. Exsudação de ácidos orgânicos em rizosfera de plantas daninhas. Planta Daninha, 19: 193-196, 2001.
- SOUZA, R. F.; FAQUIN, V.; TORRES, P. R. F. & BALIZA, D. P. Calagem e adubação orgânica: influência na adsorção de fósforo em solos. R. Bras. Ci. Solo, 30: 975-983, 2006.
- SPARKS, D. L.; TONER, C. V. & CARSKI, T. H. Kinetic methods and measurements. In: SPARKS, D. L., Methods of soil analysis: Chemical methods, SSSA, Madison, 1996. p.1275-1307.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York, Oxford University, 1989. 277p.
- STAATS, K. E.; ARAI, Y. & SPARKS, D. L. Alum amendment effects on phosphorus release and distribution in poultry litter–amended sandy soils. J. Environ. Qual, 33: 1904–1911, 2004.
- STRAWN, D. G. & SPARKS, D. L. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb sorption and desorption in soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 64: 144–156, 2000.
- STROM, L.; OWEN, A. G.; GODBOLD, D. L. & JONES, D. L. Organic acid behaviour in a calcareous soil: sorption reactions and biodegradation rates. Soil Biol. Biochem., 33: 2125-2133, 2001.
- VAN HEES, P. A. W.; VINOGRADOFF, S. I.; EDWARDS, A. C.; GODBOLD, D. L. & JONES, D. L. Low molecular weight organic acid adsorption in forest soils: effects on soil solution concentrations and biodegradation rates. Soil. Biol. Biochem., 35: 1015-1026, 2003.
- YEOMANS, J. C. & BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 19: 1467-1476, 1988.

YIN, Y.; ALLEN, H. E.; HUANG, C. P.; SPARKS, D. L. & SANDERS, P. F. Kinetics of mercury (II) adsorption and desorption on soil. *Environ. Sci. Technol*, 31: 496-503, 1997.

ANEXOS

Efeito do citrato na sorção de P

Quadro 1. Análise de variância pelo delineamento em blocos casualizados do P sorvido acumulado nos solos durante 62 min de sorção.

Fonte de variação	Grau de liberdade	Quadrado médio
Bloco	2	0,000268 ^o
Solo	1	0,024171 *
Formas de adição de citrato	4	0,004185 *
Solo* Formas de adição de citrato	4	0,000302 **
Resíduo	18	0,000079
Total	29	

^o, **, * significativo a 10, 5, 1 % respectivamente pelo teste de F.

Efeito do P na sorção de citrato

Quadro 2. Análise de variância pelo delineamento em blocos casualizados do citrato sorvido acumulado nos solos durante 62 min de sorção.

Fonte de variação	Grau de liberdade	Quadrado médio
Bloco	2	0,008998*
Solo	1	0,031835*
Presença de P	1	0,115140*
Solo* Presença de P	1	0,010666*
Resíduo	6	0,000175
Total	11	

* significativo a 1 % pelo teste de F.

Tempo de incubação e dessorção do P do solo

Quadro 3. Análise de variância pelo delineamento em blocos casualizados do P dessorvido acumulado no solo durante 62 min de dessorção.

Fonte de variação	Grau de liberdade	Quadrado médio
Bloco	2	0,000033 ^{ns}
Solo	1	0,014107*
Extrator	1	0,026352*
Tempo de incubação	5	0,016985*
Solo*extrator	1	0,000834*
Solo*tempo de incubação	5	0,004013*
Extrator*tempo de incubação	5	0,000567*
Solo*extrator*tempo de incubação	5	0,000105**
Resíduo	46	0,000043
Total	71	

^{ns}, **, * não significativo, significativo a 5 e 1 % respectivamente pelo teste de F.