

REVISÃO DE LITERATURA

DISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES NO SOLO - DECOMPOSIÇÃO E LIBERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DE RESÍDUOS VEGETAIS⁽¹⁾

Paulo Sérgio Pavinato⁽²⁾ & Ciro Antonio Rosolem⁽³⁾

RESUMO

O objetivo principal desta revisão foi reunir informações a respeito da ação de compostos orgânicos produzidos por plantas na disponibilidade de nutrientes nos solos, principalmente sobre os cátions Ca, Mg e K e sobre o ânion fosfato. O sistema de cultivo adotado ocasiona mudanças nas propriedades químicas e físicas do solo, especialmente na disponibilidade de nutrientes e condicionamento físico do solo. Tem-se observado o acúmulo de nutrientes nas camadas superficiais do solo no sistema de semeadura direta, pelo não-revolvimento do solo e pela deposição de resíduos de culturas na superfície. Os ácidos orgânicos provenientes de plantas podem interagir com a fase sólida e ocupar os sítios de adsorção de nutrientes, competindo diretamente com eles e aumentando sua disponibilidade no solo. A adição de resíduos vegetais pode promover, antes da humificação, a elevação do pH, por promover complexação de H e Al com compostos do resíduo vegetal, deixando Ca, Mg e K mais livres em solução, o que pode ocasionar aumento na saturação da CTC por estes cátions de reação básica. Também é normal observar o aumento na disponibilidade de P no solo com a adição de resíduos vegetais, tanto pelo P presente no resíduo como por competição de compostos orgânicos dos resíduos pelos sítios de troca no solo. A persistência dos compostos orgânicos também é fator que tem grande interferência nos processos de sorção/dessorção de cátions e ânions, dependendo da atividade microbiana, da disponibilidade metabólica do substrato carbonado e da sorção aos colóides do solo.

Termos de indexação: ácidos orgânicos, semeadura direta, ciclagem de nutrientes, resíduos de plantas.

⁽¹⁾ Revisão extraída da Tese de Doutorado do primeiro autor, apresentada à Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista – FCA/UNESP. Pesquisa financiada pela FAPESP. Recebido para publicação em junho de 2007 e aprovado em março de 2008.

⁽²⁾ Professor Colaborador do Departamento de Agronomia, Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO. Rua Simeão Camargo Varela de Sá 03, CEP 85040-080 Guarapuava (PR). E-mail: ppavinato@unicentro.br

⁽³⁾ Professor Titular do Departamento de Produção Vegetal, Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista – FCA/UNESP. Campus de Botucatu, Caixa Postal 237, CEP 18603-970 Botucatu (SP). E-mail: rosolem@fca.unesp.br

SUMMARY: EFFECTS OF ORGANIC COMPOUNDS PRODUCED BY PLANTS ON SOIL NUTRIENT AVAILABILITY

This review aimed to compile information on the effect of plant-produced organic compounds on soil nutrient availability, especially on the cations Ca, Mg and K, and on the anion phosphate. The tillage system alters the soil chemical and physical properties, especially the nutrient availability and soil physical conditions. Due to the absence of soil plowing and deposition of crop residue on the soil surface, nutrient accumulation has been observed in soil surface layers in the no-till system. Plant organic acids can interact with the soil solid phase and occupy nutrient adsorption sites, and making nutrients more available. The addition of plant residues can promote a soil pH increment prior to humification, by complexing H and Al with plant residue compounds, maintaining more Ca, Mg and K free in solution, which in turn can increase CEC saturation by these basic cations. It is also usual to observe an increment in phosphorus availability following plant residue addition, due to P in the plant residue or the competition of residue-derived organic compounds for soil P adsorption sites. The persistency of organic compounds is also a very crucial factor in the cation and anion sorption/desorption processes in soil, and is determined by the soil microbial activity, carbon substrate bioavailability and colloid sorption.

Index terms: organic acids, no-till, nutrient cycling, plant residues.

INTRODUÇÃO

A mudança no sistema de cultivo do preparo convencional para o sistema de semeadura direta tem desencadeado uma série de mudanças nas propriedades químicas e físicas do solo, especialmente quanto à disponibilidade de nutrientes e estruturação para cultivo. A tendência observada atualmente é de acumulação de nutrientes, especialmente de Ca, Mg, K e P nas camadas superficiais do solo no sistema de semeadura direta, visto que, além de não haver revolvimento, verifica-se o acúmulo de nutrientes no tecido das plantas cultivadas, com posterior decomposição e liberação desses nutrientes nas camadas superficiais.

O estudo de ácidos orgânicos provenientes de plantas está muito em foco nos últimos anos, por sua capacidade em interagir com a fase sólida do solo e ocupar os sítios de adsorção de nutrientes. Grande parte dos ácidos orgânicos tem caráter aniônico, pois os grupos funcionais do material orgânico são dependentes de pH, e em pH superior a 3,5 (valor de PCZ) predominam cargas negativas nesses grupos, graças à dissociação do H⁺ e formação de água. Com isso, pode ocorrer competição entre esses ácidos orgânicos e os nutrientes aniônicos pelos sítios de adsorção, mantendo os nutrientes em formas mais disponíveis em solução. Os ácidos orgânicos podem também formar complexos organometálicos estáveis com Fe e Al, numa larga amplitude de pH do solo (pH 4,0–7,0) (Sposito, 1989). A eficiência dos ácidos orgânicos em aumentar a disponibilidade de nutrientes no solo depende do pH, do tipo de ânion orgânico e da sua persistência no solo, pois muitos desses ácidos são degradados em poucos dias após a liberação dos

resíduos vegetais (Jones, 1998; Kirk et al., 2000). Como comentado, a ação desses compostos orgânicos parece ser tanto de competição pelos sítios de troca como de complexação de outros íons indesejáveis.

O objetivo desta revisão foi reunir informações a respeito da ação de compostos orgânicos produzidos por plantas na disponibilidade de nutrientes nos solos, principalmente sobre os cátions Ca, Mg e K e sobre o ânion fosfato.

COMPOSTOS ORGÂNICOS E DISPONIBILIDADE DE CÁTIONS NO SOLO

Os compostos orgânicos do solo são formados por ácidos húmicos e fúlvicos, ácidos orgânicos de baixa massa molecular (AO), ácido tânico, aminas, compostos aromáticos, dentre outros. Todos podem fazer parte do C orgânico solúvel do solo. Na solução do solo, a concentração normal de C orgânico solúvel varia de 0,2 a 2,5 mmol L⁻¹. A concentração de AO no tecido das plantas é de 10 a 100 vezes maior que a encontrada no solo, em virtude da sua ação nos processos metabólicos celulares. No entanto, a adição de material vegetal no solo resulta em rápido aumento da concentração de AO. Aproximadamente de 2 a 10 % do C orgânico solúvel do solo é composto de AO, e, dentre os mais comuns, destacam-se: acetato, formato, lactato, oxalato, malato e citrato (Guppy et al., 2005).

Concentrações de AO na solução do solo são bastante reduzidas; no entanto, sob condições ambientais favoráveis, estes ácidos podem-se acumular até concentrações tóxicas para o crescimento de

plantas. Stevenson (1967) estimou que os AO atingem concentrações mais elevadas durante o período de rápida decomposição dos resíduos orgânicos de plantas, logo após sua deposição no solo. Após isso, há redução na concentração desses ácidos. Diferentemente dos ácidos orgânicos de alta massa molecular, que podem persistir por longos períodos de tempo, os AO de baixa massa molecular (cítrico, málico, oxálico, tartárico, etc.) têm existência transitória, sendo sua concentração no solo, em determinado momento, conseqüência do balanço entre os processos de síntese e degradação, controlados pelos microrganismos do solo (Kpombrekou-A & Tabatabai, 2003). Além da concentração, o número de grupos funcionais carboxílicos também regula a eficiência dos AO na competição pelos sítios de retenção de nutrientes no solo. A eficiência de competição ocorre na seguinte ordem: tricarboxílicos > dicarboxílicos > monocarboxílicos (Guppy et al., 2005).

A concentração de AO na maioria dos solos cultivados é menor que $10 \mu\text{mol L}^{-1}$. Além disso, grande parte desses ácidos está localizada em microsítios de adsorção e atua nos complexos de troca, mantendo os níveis em solução. Por isso e por outros fatores, a concentração em solução normalmente é baixa, conforme o valor citado. No entanto, mais estudos são necessários para o melhor entendimento da atuação desses ácidos orgânicos em áreas cultivadas, visto que muitos estudos com AO têm sido feitos em áreas de florestas, e alguns resultados têm demonstrado que a concentração desses ácidos é dois terços menor em áreas cultivadas, quando comparada às de florestas (Guppy et al., 2005).

A decomposição da matéria orgânica é a principal fonte de AO no solo, mas a lavagem direta da palha dos resíduos vegetais e a produção de exsudados radiculares e microbianos também são outras importantes fontes desses ácidos. Vários gêneros de bactérias e fungos têm apresentado exsudações ativas e constantes de ácidos orgânicos. Dentre as plantas, algumas apresentam maiores produções ou acumulações desses compostos no tecido vegetal, sendo o gênero *Lupinus* o mais estudado, por possuir alta capacidade de exsudar ácido cítrico por meio de seu sistema radicular, o que pode resultar em maior disponibilização de nutrientes no solo por competição nos sítios de retenção (Eira, 1992).

Os resíduos de plantas contêm AO em concentrações que mudam de acordo com o sistema fotossintético da planta (C_3 , C_4 , MAC), com o estado nutricional e com a idade. Esses AO formam grupos funcionais, principalmente dos tipos carboxílicos e fenólicos, que participam em várias reações químicas no solo, a saber: complexação ácido orgânico-metal, redução da toxidez por Al, adsorção de íons, constituição química da rizosfera e lixiviação de Ca no solo (Franchini et al., 2003). Dessa forma, além de complexarem o Al tóxico, esses compostos aumentam a mobilidade, no perfil do solo, dos produtos

originados da dissolução do calcário aplicado em superfície. Dentre os mecanismos responsáveis pela melhoria das características químicas do solo com a aplicação de resíduos vegetais, destacam-se: a sorção de H e Al na superfície do material vegetal, a complexação do Al por compostos orgânicos, a troca de ligantes entre os grupos funcionais OH^- dos oxihidróxidos de Fe e Al e os ânions orgânicos, e o aumento do potencial de oxidação biológica de ânions orgânicos (Franchini et al., 1999).

Além disso, a manutenção dos resíduos de plantas na superfície do solo, como ocorre no sistema de semeadura direta, dificulta a ação microbiana em virtude do menor contato com o solo, resultando numa decomposição mais lenta. Com isso, e também com o constante aporte de resíduos, é possível ocorrer produção contínua de compostos orgânicos de baixa massa molecular, sendo seu efeito contínuo na fertilidade, e não somente no período de decomposição logo após incorporação, como é o caso do preparo convencional.

Resultados apresentados por Franchini et al. (2003) permitem constatar que, sob sistemas com alto aporte de resíduos orgânicos, os cátions polivalentes (Ca, Mg e Al) são preferencialmente lixiviados no perfil do solo, em relação aos monovalentes (K). Esta preferência na lixiviação poderia ser explicada pela carga nula ou negativa dos complexos orgânicos formados entre os ânions orgânicos dos extratos de plantas e os cátions polivalentes. Nesse caso, grande quantidade de K, provida pela decomposição dos resíduos orgânicos, estaria ligada aos sítios de troca do solo e satisfaria as cargas geradas pelo aumento de pH e lixiviação de Al, favorecendo a formação e manutenção de complexos entre os compostos orgânicos e Ca e Mg o que poderia aumentar a lixiviação dos mesmos (Franchini et al., 2003). No entanto, é importante ressaltar que, em sistemas com baixo aporte de resíduos orgânicos, a preferência de lixiviação é para o K, em relação ao Ca e Mg, por ficar o K mais livre em solução pela menor força de adsorção nos sítios de troca do solo, conseqüência de sua menor valência e maior constante de associação com ânions inorgânicos (Duiker & Beegle, 2006; Franchini et al., 2003). Também cabe salientar aqui que a quantidade de K presente nas plantas é, na maioria das vezes, bem superior às quantidades tanto de Ca como de Mg, e esse deslocamento do Ca e Mg poderia estar ocorrendo por movimento de massas.

Quanto ao pH do solo, já foram observadas algumas elevações com a adição de resíduos vegetais (Franchini et al., 2001). Esse resultado seria decorrente da complexação dos H^+ e Al^{3+} livres com compostos orgânicos aniônicos dos resíduos e do aumento da saturação da CTC do solo pelos Ca, Mg e K adicionados via resíduo vegetal, o que reduziria a acidez potencial. As reações de troca de ligantes entre ânions orgânicos e os grupos OH^- terminais dos óxidos de Fe e Al têm sido propostas como causas da elevação do valor de pH do solo após a adição dos resíduos (Franchini et al.,

1999). Deve ser considerado, no entanto, que para solos ácidos é normal o pH dos resíduos vegetais ser superior ao pH do solo, situando-se o pH do tecido de plantas cultivadas na faixa de 5,4 a 6,3 (Franchini et al., 2001; Pavinato, 2007). O acúmulo de ácidos orgânicos de alta massa molecular, de difícil dissolução ou decomposição, deve ser considerado na mudança no pH do solo, já que esses ácidos orgânicos são ávidos por formarem complexos com cátions polivalentes, no caso o Al^{3+} , reduzindo o seu efeito no pH do solo.

Além do já comentado, a oxidação biológica de compostos orgânicos que contêm Ca pode também resultar na formação de CaCO_3 (Pocknee & Sumner, 1997). Nesse caso, o teor de Ca^{2+} no extrato poderia diminuir, uma vez que o CaCO_3 é menos solúvel que as formas orgânicas de Ca, e o pH do extrato poderia aumentar para valores próximos a 7,0. Esse comportamento também poderia ser observado no solo, uma vez que as reações ocorrem assim que esse extrato é aplicado e os microrganismos começam a decomposição do mesmo. O ataque microbiano aos resíduos orgânicos pode também promover aumento no pH por descarboxilação de ânions orgânicos, que consomem prótons. Yan et al. (1996) observaram que incrementos nos valores de pH foram diretamente relacionados com a evolução do CO_2 em amostras incubadas com ácidos orgânicos. A formação de CaCO_3 , pela elevação do pH e a descarboxilação de ânions orgânicos podem ocorrer simultaneamente durante a decomposição de resíduos vegetais, concomitantemente com a redução nas solubilidades de Ca^{2+} e C orgânico na solução do solo (Franchini et al., 2001).

A mudança no pH do solo com a adição de ácidos orgânicos pode ser expressiva quando os ácidos são derivados de resíduos vegetais ou animais. Franchini et al. (1999) observaram que a aplicação de extratos de aveia e nabo forrageiro em uma coluna de solo promoveu a elevação do pH do solo, de 4,1 para 5,1 e 5,9, respectivamente, para a camada superficial de 0–5 cm, com efeitos gradativamente menores em maiores profundidades, mesmo resultado também observado por Pavinato (2007) com extratos de aveia, nabo, sorgo, milheto, milho e soja. No entanto, a aplicação de soluções puras de ácidos orgânicos (reagentes analíticos) não promoveu o mesmo efeito; segundo Franchini et al. (1999), notou-se apenas pequeno incremento no pH do solo na camada mais superficial com a adição de soluções de citrato e succinato de Ca e K, de 4,1 para 4,4. Isso enfatiza que o efeito microbiano na decomposição dos resíduos orgânicos é importante na elevação do pH do solo, e este efeito vai também refletir-se em melhores propriedades químicas, físicas e biológicas do solo.

A adição de resíduos orgânicos também pode proporcionar a complexação de metais com os AO gerados da decomposição desses resíduos, que podem agir no sentido de diminuir a disponibilidade dos cátions em solução ou de aumentar sua disponibilidade pela ação nos sítios de adsorção desses metais.

Normalmente, o Ca e o Mg aumentam em solução, por ocasião da adição de resíduos vegetais em solos com pH menor que 6,0. Em solos com altos teores de Al pode haver complexação desse elemento com ânions orgânicos, tornando-o não tóxico para as plantas, conforme já comentado (Pohlman & McColl, 1986).

A capacidade de competição dos AO por sítios de adsorção varia com a estrutura do ânion e com o pH do sistema, sendo os compostos tricarbóxicos mais eficientes em competir que os di e monocarbóxicos, e a máxima competição ocorre com pH próximo do pKa dos compostos (Jones et al., 2003). De modo geral, os ânions podem ser classificados de acordo com o peso molecular e sua capacidade de complexação, de acordo com o arranjo dos grupos funcionais carbóxicos, hidroxílicos e fenólicos, sendo: (a) baixa massa molecular e fraco ou moderado poder de complexação (ácidos aspártico e salicílico); (b) baixa massa e alto poder de complexação (ácidos málico, cítrico e tartárico) e (c) alta massa e alto poder de complexação (taninos, ácidos fúlvicos e húmicos) (Inoue & Huang, 1986).

Vários trabalhos já foram realizados no Brasil, com o intuito de comparar o efeito dos resíduos de plantas na disponibilidade de Ca, Mg e K, bem como na complexação do Al (Franchini et al., 1999; Amaral et al., 2004). Os resultados obtidos demonstram que os teores de Ca, Mg e K trocáveis aumentam nas camadas superficiais, uma provável resposta à quantidade presente no resíduo e não ao aumento da disponibilidade do nutriente preexistente no solo. Quanto ao Al em solução, os ácidos orgânicos mostraram-se capazes de promover sua complexação, tornando-o indisponível. Com relação às culturas, o nabo forrageiro foi o que apresentou maior efeito na disponibilidade de nutrientes no solo, graças à maior presença de ácidos orgânicos no tecido dessa cultura, como o cítrico e o málico. Esses dois AO são considerados como de alta atividade de complexação e competição no solo, pois apresentam maior número de grupos funcionais ativos que os demais AO e, portanto, maior efetividade na inibição dos sítios de troca.

De acordo com a literatura, existem algumas preferências de complexação entre compostos orgânicos e íons do solo. O Al é preferencialmente complexado com o ácido cítrico, por isso, muitas vezes, algumas espécies de plantas têm maior potencial em diminuir o Al tóxico do solo (Miyazawa et al., 2000). Já no caso do ácido málico, a preferência é pelo Ca. A constante de estabilidade do ácido málico + Al (4,6) é menor que a do ácido cítrico + Al (8,0), um dos fatores considerados favoráveis à complexação do ácido cítrico com o Al e do málico com o Ca. O transporte do complexo Ca-ligante para camadas subsuperficiais do solo é favorecido quando a constante de estabilidade do complexo é maior que a constante de estabilidade do complexo Ca-solo, e quando a constante do complexo Al-ligante é menor que a do Al-solo. Nesse caso, o complexo Ca-ligante é suficientemente estável, para

impedir a adsorção de Ca, mas não é suficientemente forte, para trocar com o Al do solo (Miyazawa et al., 2000).

A disposição das cargas dos ácidos orgânicos também influencia a formação de complexos no solo. O ácido cítrico, com grupamento OH^- no meio da molécula e ao lado de um dos grupamentos COOH , é favorecido no momento da interação com a fração mineral do solo (Stevenson, 1967), podendo formar quelatos e neutralizar, de forma estável, os sítios de adsorção do solo. O ácido oxálico, embora apresente maior número de grupos funcionais, abrange apenas grupamentos COOH , os quais são mais difíceis de participar das reações que os grupos funcionais do ácido cítrico, e, quando essas reações ocorrem, são menos estáveis.

COMPOSTOS ORGÂNICOS E FÓSFORO NO SOLO

No solo, o P está presente na fase sólida e líquida, ou seja, adsorvido ou complexado com os oxihidróxidos de Fe e Al, com o Ca e com a matéria orgânica, ou livre na solução do solo. Sendo o solo uma mistura de materiais orgânicos e inorgânicos, o P também apresenta-se em formas orgânicas e inorgânicas, tanto na fase sólida como na solução do solo, existindo um equilíbrio entre o P adsorvido e o P em solução. Em virtude da baixa quantidade total de água retida pelo solo e da baixa concentração de P na solução, a quantidade prontamente disponível de P para as plantas é muito baixa, havendo a necessidade de solubilização de P da fase sólida para a solução para suprir as necessidades das culturas. Essa disponibilização depende do pH, do teor de óxidos e de outros fatores que alteram o equilíbrio P-sólido/P-solução (Anghinoni & Bissani, 2004).

O solo pode ser considerado como fonte ou como dreno de P, dependendo de sua característica relacionada com o grau de intemperismo. Assim, serve como fonte quando ainda apresenta reservas naturais ou pela adição de fertilizantes. Solo em estágio avançado de intemperismo apresenta características, tais como: maior eletropositividade, menor capacidade de troca de cátions, aumento da adsorção aniônica, diminuição da saturação por cátions básicos, dentre outras. Nesse caso, o solo compete com a planta pelo fertilizante adicionado, caracterizando-se como um dreno (Novais & Smyth, 1999). Naturalmente, em solos tropicais e subtropicais, solos-dreno, o P encontra-se em concentrações muito baixas na solução, sendo limitante para o crescimento e desenvolvimento de culturas comerciais. Em solos jovens, as grandes quantidades de fosfatos primários das rochas, por meio do intemperismo, podem fornecer esse nutriente às plantas.

A disponibilidade de P é muitas vezes descrita pelo grau de labilidade desse nutriente no solo, ou seja, pela forma e interação que o P está sofrendo pelos sítios de adsorção do solo. Se o mesmo está em solução ou fracamente adsorvido, então está na forma lábil, se está adsorvido com maior força nas argilas e oxihidróxidos de Fe e Al, então o grau de interação é que regulará a labilidade do P. Com o envelhecimento do solo, as formas lábeis de P diminuem e as formas não-lábeis aumentam, especialmente aquelas inorgânicas. A participação do P orgânico aumenta, e os processos biológicos tendem a governar sua disponibilidade para as plantas e, ou, microrganismos do solo (Cross & Schlesinger, 1995).

Os sistemas de cultivo também influenciam o comportamento dos nutrientes no solo. No sistema de semeadura direta, normalmente, ocorre acúmulo de matéria orgânica nas camadas superficiais, ocasionando, conseqüentemente, aumento na disponibilidade de alguns nutrientes nessas camadas. A semeadura direta altera em muito a dinâmica do P no solo, pois este nutriente acumula-se nas camadas superficiais, podendo aumentar a fração orgânica, seja pela ausência de mobilização, seja pela produção de ácidos orgânicos que competem pelos sítios de retenção (Rheinheimer, 2000). Já no sistema convencional, a distribuição do material orgânico é mais uniforme no perfil e a decomposição é, geralmente, mais rápida, dependendo da maior superfície de contato, desfavorecendo a acumulação de nutrientes em frações orgânicas no solo (Bayer & Mielniczuk, 1999).

A maioria dos solos tem potencial de adsorver ácidos orgânicos com grande energia, ocupando os sítios de adsorção de fosfato, aumentando, assim, a disponibilidade de P para as plantas (Andrade et al., 2003). Esses ácidos podem também formar complexos organometálicos estáveis com Fe e Al, em várias faixas de pH (Sposito, 1989), diminuindo a adsorção de P nesses oxihidróxidos de Fe e Al, fator de grande importância em solos argilosos, com alto teor desses óxidos. Dentre os fatores que determinam a eficiência de competição dos AO nos sítios de adsorção no solo estão: pH do solo, composição dos ácidos, concentração, capacidade de sorção e persistência dos mesmos no solo (Stevenson, 1967).

Em solos tropicais ácidos, a mudança do pH na rizosfera e a produção de AO que competem pelos sítios de adsorção fazem com que o P na forma orgânica seja liberado para a solução, por meio da quelatização de oxihidróxidos de Fe e Al, aumentando, assim, a solubilidade de P no solo (Jones, 1998). Dentre os ácidos orgânicos mais ativos à disponibilização de P, estão: cítrico, oxálico, glucônico, láctico e málico (Guppy et al., 2005). Os ácidos húmicos e fúlvicos, compostos mais estáveis e de longa persistência da fração orgânica do solo, também podem competir pelos sítios de adsorção, e disponibilizar alguns nutrientes aniônicos. O ácido carbônico que se forma a partir do CO_2 proveniente da respiração microbiana e radicular, ainda que não seja um ácido orgânico, atua de forma

similar, especialmente em relação aos fosfatos de cálcio no solo.

Kpombekou-A & Tabatabai (1994), estudando a habilidade de 19 ácidos orgânicos de baixa massa molecular na liberação de P de fosfatos naturais, mostraram que as reações envolvidas nos processos de liberação de P não são somente dependentes de pH, mas também relacionadas com as características estruturais dos AO. Moléculas orgânicas com maior número de grupos funcionais, como o OH e o COOH, são mais efetivas na competição pelos sítios de adsorção que aquelas com menor número. Como exemplo, o ácido málico, com um grupo OH e dois COOH, foi mais efetivo em reduzir a adsorção de P do solo que o ácido acético, com apenas um grupo COOH. Comparação semelhante pode ser feita entre citrato e acetato ou oxalato.

O comportamento do P é diferenciado de acordo com as características específicas de cada solo e com a ação da decomposição da matéria orgânica, com liberação de compostos orgânicos, os quais apresentam comportamento aniônico no solo. Os compostos orgânicos solúveis oriundos da decomposição da matéria orgânica podem agir na disponibilização de P no solo, como proposto por Guppy et al. (2005) (Figura 1).

A adsorção competitiva entre o P e os ácidos húmicos, fúlvicos e AO pelos sítios de adsorção do solo resulta no aumento da concentração de P na solução (Figura 1). Embora a inibição competitiva tenha sido considerada como o principal mecanismo de ação da matéria orgânica na disponibilização de P, a complexação de metais e reações de dissolução (influenciando óxidos de Fe e Al) podem, potencialmente, reduzir o número de sítios de

adsorção, liberando P para solução. Outro efeito direto, mas negativo, da matéria orgânica na disponibilidade de P é o aumento da formação de pontes de ligações metálicas, incrementando a adsorção. Por outro lado, a sorção de compostos da matéria orgânica pode aumentar a carga negativa na superfície do solo, ou diminuir o ponto de carga zero (PCZ), tornando mais difícil a adsorção de P (Guppy et al., 2005). Deve-se considerar também que o aumento na disponibilidade de P pode-se dar simplesmente pela quantidade de P adicionado via material orgânico, sem haver interferência do P originalmente presente no solo.

Como citado anteriormente, a inibição da adsorção de P por AO é dependente da concentração e do tipo de AO presente. Embora baixas concentrações de AO tenham também reduzido a adsorção de P, mesmo com o P em altas concentrações, a eficiência em competir pelos sítios e reduzir a adsorção é maior quando os AO encontram-se em altas concentrações. A baixa constante de dissociação dos AO é um sinal de que a adsorção desses ligantes aumenta com a redução do pH do meio, razão por que a inibição competitiva pode aumentar com a redução do pH (Guppy et al., 2005). A estabilidade do complexo AO-metal (Fe ou Al) também afeta a adsorção de P. Quanto mais estável o complexo, mais efetivo ele é em prevenir a adsorção. Geralmente, materiais ricos em oxihidróxidos (gibbsita, goethita) têm maior sensibilidade à inibição da adsorção de P por AO, graças à alta capacidade desses materiais em formar complexos de Fe e Al estáveis, por troca de ligantes. Alguns AO específicos, como o oxalato, demonstram grande eficiência de competição em sítios mais específicos, como aqueles presentes nos oxihidróxidos de Al (Violante et al., 1996).

Há várias frentes de ação da matéria orgânica na disponibilidade de P, de modo que os compostos orgânicos do solo podem adsorver o fosfato inorgânico, formando complexos ternários, intermediados por pontes de cátions, como o Fe e Al (Beldrock et al., 1997). A matéria orgânica poderia também aumentar a adsorção do fosfato, pelo impedimento da cristalização dos óxidos, aumentando a relação Fe oxalato/Fe ditionito, acarretando maior superfície de adsorção (Schwertmann et al., 1986). Outros relatos afirmam que os AO e outros compostos intermediários de caráter aniônico, provenientes dos resíduos vegetais em decomposição, podem competir com o fosfato pelos sítios de adsorção dos colóides do solo, diminuindo sua adsorção (Mesquita Filho & Torrent, 1993; Iyamuremye et al., 1996; Nziguheba et al., 1998).

Apesar dessas formas de ação comentadas e da efetividade em restringir a adsorção de P no solo, a maioria dos ácidos orgânicos é rapidamente mineralizada, o que depende diretamente da estrutura molecular de cada composto. A aplicação constante de esterco animal, a exsudação radicular e o metabolismo dos microrganismos, como fontes naturais de reposição de ácidos orgânicos no solo,

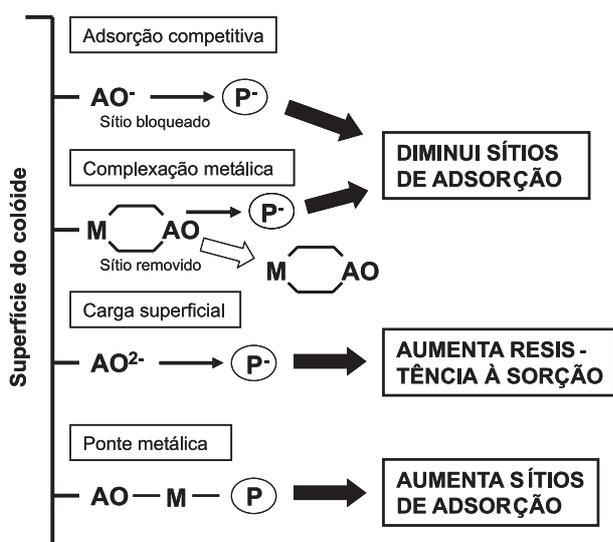


Figura 1. Competição entre ácidos orgânicos e fósforo pelos sítios de adsorção no solo (Guppy et al., 2005).

podem manter o processo de bloqueio dos sítios de adsorção de P de maneira mais contínua. Mas isso vai depender do tipo de AO produzido, das características de cada solo, e da efetividade de complexação do AO produzido. É importante lembrar que os ácidos orgânicos de alta massa molecular (ácidos húmicos e fúlvicos) persistem por mais tempo no solo, e são mais efetivos na complexação de elementos tóxicos, como o Al, portanto esses compostos podem ser mais importantes que os AO de baixa massa molecular na inibição da adsorção de P no solo.

EFEITOS OBSERVADOS DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS SOBRE O FÓSFORO NO SOLO

Muitos estudos têm sido realizados no sentido de demonstrar o efeito isolado de AO na adsorção de P. No entanto, geralmente nesses estudos são empregadas doses elevadas desses ácidos e altíssimas doses de P, muitas vezes com condições de saturar o solo, situação pouco provável de ocorrer no campo. Portanto, deve-se ter cuidado na interpretação dos dados desses experimentos, já que podem não condizer com a realidade de áreas cultivadas.

Em estudo para avaliar a habilidade do P em deslocar competitivamente AO adsorvidos num Latossolo brasileiro ao longo do tempo, Afif et al. (1995) mostraram que a adição de P promoveu a liberação de 1–9 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de AO no solo: oxalato e malato foram os principais liberados, e ambos tiveram suas concentrações aumentadas com a quantidade de P adicionado e com o tempo de incubação. Ainda esse estudo mostrou que a adsorção lenta do P deslocou aproximadamente 2 mol de AO por mol de P adsorvido, correlacionando-se com a relação matéria orgânica superficial específica do solo. Quanto maior a proporção da superfície ativa coberta pelos AO, menor foi a adsorção de P. É importante ressaltar que a adsorção de P foi somente retardada, mas não inibida, pela presença de AO, esse retardamento na adsorção pode resultar em melhor absorção e aproveitamento do P pelas plantas ao longo dos ciclos de cultivo.

Em experimento de laboratório, Hue (1991) constatou que o malato é o AO que mais competiu com o P pelos sítios de adsorção. No entanto, no campo, o que apresentou melhor resultado foi o ácido protocatecico, um composto mais resistente à quebra pela biomassa microbiana, o qual promoveu aumento na disponibilidade de P em solução. Esse resultado seria consequência da ação do composto orgânico na complexação de Al e na inibição dos grupos funcionais dos oxihidróxidos, mantendo mais P na solução. Fernandez (1995) observou que, em solos mais oxidados, com grande capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), a adição prévia de sacarose aumentou o valor de P remanescente em solução, correspondendo à

diminuição da adsorção. De acordo com Afif et al. (1995), o efeito da matéria orgânica no bloqueio dos sítios de adsorção do fosfato é transitório, porém, na prática, tal efeito pode ser vantajosamente explorado, considerando o tempo de aplicação do fertilizante fosfatado. Esse efeito transitório deve-se à rápida mineralização de alguns ácidos orgânicos, deixando livres os sítios de adsorção. Contudo, dados recentes demonstram que a adsorção de citrato em oxihidróxidos de Fe diminui sua degradação, indicando que a adsorção dificulta a mineralização desses ácidos e que o efeito no bloqueio dos sítios de adsorção pode perdurar por mais tempo.

No momento em que se adiciona material orgânico, verifica-se rápido aumento na atividade da biomassa microbiana do solo, e com isso, há uma produção mais intensa de AO. Esse aumento é diretamente relacionado com a quantidade de C facilmente utilizável pelos microrganismos e com a relação C:N, C:P, etc., do solo. A concentração de AO na solução do solo normalmente é baixa, e é difícil prever se vai haver inibição da adsorção de P com essa concentração. No entanto, essa inibição é freqüentemente justificada com base em estudos de competição, os quais demonstraram que, na concentração de 1–10 mmol L^{-1} , ocorreu significativa inibição de adsorção de P (Guppy et al., 2005). No entanto, essas concentrações são duas a três vezes maiores que as normalmente encontradas na solução do solo.

Os mecanismos que agem na inibição da adsorção de P são combinações entre aumento do pH, diminuição do Al trocável e mineralização do P pelas várias fontes de material orgânico disponíveis. Algumas plantas provaram efeito mais expressivo, como é o caso do trevo, outras parecem não exercer efeito, como é o caso do milho. Lemare et al. (1987) examinaram o efeito, em longo tempo, da aplicação de resíduos de plantas na adsorção e dessorção de P em Latossolos do Brasil. As isotermas de adsorção, usando solos incubados por oito anos, demonstraram não haver efeito dos resíduos vegetais nas propriedades de adsorção de P, não sendo o valor de P lábil alterado. O efeito significativo do resíduo vegetal foi relacionado com o aumento do P isotopicamente trocável, mostrando que o P estava adsorvido com menor energia quando se adicionou matéria orgânica. Isso pode refletir numa maior capacidade de o solo fornecer P para as plantas, uma vez que a forma lábil de P está em equilíbrio com formas menos lábeis no solo.

Outros autores atribuem o aumento na disponibilidade de P com a adição de material orgânico ao fato de haver maior mineralização de P do material orgânico adicionado, e não da inibição competitiva entre o C orgânico solúvel e o P pelos sítios de adsorção, uma vez que parte do P liberado da matéria orgânica poderia ficar retida nos sítios de adsorção, dando a impressão de que reduziu a adsorção de P, mas o que houve, na verdade, foi o aumento da quantidade total de P no meio (Erich et al., 2002).

Nziguheba et al. (1998) compararam a influência do material orgânico de um resíduo de alta concentração de nutrientes (tithonia: 0,27 % de P e 3,8 % de N) com um de baixa concentração de nutrientes (milho: 0,07 % de P e 0,64 % de N), tendo sido o milho adicionado quatro vezes para somar a mesma quantidade total de P. A adsorção de P foi reduzida pela adição de resíduo de tithonia ao solo, com efeitos até quatro meses após a aplicação. Por outro lado, a adição de milho não teve efeito na capacidade de adsorção de P do solo. Então, materiais orgânicos com teores mais elevados de nutrientes, o que favorece sua mineralização, podem atuar na diminuição da adsorção de P ou aumentar a quantidade total de P no meio, como já comentado.

Considerando a complexação de elementos tóxicos no solo, Ohno & Crannell (1996) observaram correlação positiva entre a inibição na adsorção de P e o Al liberado depois da incubação de C orgânico solúvel derivado de resíduos vegetais e adição de P no solo. Para cada 1–2 μmol de Al dissolvido 1 μmol de P não foi adsorvido. Segundo os autores, os compostos orgânicos complexaram seletivamente o Al que estava ligado ao P, resultando na proporção de 1:1 observada entre o Al dissolvido e o P disponibilizado.

Os resultados mostraram que a remoção de P adsorvido na rizosfera aumentou com a acidificação e com a excreção de AO (Gerke, 1994). No entanto, as espécies vegetais variaram grandemente na resposta à deficiência de P, na capacidade de modificar o pH da rizosfera, bem como na concentração de cada AO no tecido e sistema radicular. A taxa de dissolução de fosfatos na solução do solo acelerou grandemente pela presença de AO como o malato, citrato e oxalato, chegando a aumentar a concentração de P na solução de 10 a 1.000 vezes, dependendo não só do tipo de solo e da forma de P, mas também da concentração de AO no solo (Fox et al., 1990; Gerke, 1994).

PERSISTÊNCIA DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS NO SOLO

A persistência do C orgânico também interfere em muito nos processos de sorção/dessorção de P e outros nutrientes no solo. Três processos importantes estão diretamente relacionados com a persistência do C: atividade microbiana, disponibilidade metabólica do substrato carbonado e sorção aos colóides do solo. Segundo Guppy et al. (2005), em torno de 10–40 % do C disponível é rapidamente mineralizado pela biota nativa do solo. Tais autores observaram que os AO foram degradados em duas a três horas após a aplicação quando em concentrações realísticas de solo (10–100 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e verificaram que, dentre os fatores que influenciam a atividade microbiana na mineralização de C estão a umidade, aeração, temperatura e pH do solo.

A sorção, ou retenção, de AO em solos e oxihidróxidos sintéticos segue os princípios da sorção de ânions inorgânicos, ocorrendo inicialmente por troca de ligantes. As reações dos AO com os sesquióxidos, e a afinidade relativa nas superfícies dos minerais é similar ao que ocorre com P (Al amorfo > ferrihidrita > goethita). Isso demonstra as reações de troca de ligantes dos AO são fracas, rapidamente saturando a capacidade de adsorção aniônica do solo. A quantidade aniônica adsorvida no solo também segue uma seqüência de preferência nos sítios de adsorção: fosfato > oxalato citrato > malato > acetato, por isso que a concentração dos AO precisa ser alta para ter efeito significativo na disponibilidade de P no solo (Guppy et al., 2005).

Ácidos orgânicos de alta massa molecular, como o húmico e o fúlvico, são mais estáveis e persistem por mais tempo no solo. A possível função desses compostos mais estáveis na redução da adsorção de P precisa ser mais estudada, dada a sua alta concentração em áreas cultivadas, tanto em formas sólidas como na solução do solo. Esses ácidos também têm potencial de competir com o P nos sítios de adsorção, ou então complexar grupamentos com potencial para adsorver P, mantendo o P mais solúvel. Guppy et al. (2005) demonstraram que os ácidos húmicos e fúlvicos diminuíram a adsorção de P de 27 a 63 % em Oxissolos, quando avaliado logo após a aplicação dos ácidos no solo; no entanto, após 10 dias, a eficiência de competição foi reduzida, possivelmente pela degradação desses ácidos pelos microrganismos.

Alguns autores têm mostrado que o ácido fúlvico é mais efetivo na redução da adsorção de P que o ácido húmico, com maior efeito sobre a gibbsita (Heng, 1989; Guppy et al., 2005). A habilidade de competir dos ácidos húmicos e fúlvicos aumenta em pH baixo, com a máxima sorção de ácidos húmicos em pH entre 4,0 e 5,0 e está fortemente relacionada com o número de grupos carboxílicos (COOH) do composto orgânico. Observou-se, ainda, que a adição de pequenas quantidades de ácidos húmicos e fúlvicos, refletindo condições de campo, reduziu a adsorção de P (em torno de 10 %) em cinco solos altamente intemperizados da Malásia (Heng, 1989).

Ácidos húmicos e fúlvicos não somente competem com o P pelos sítios de adsorção, mas também, em muitos casos, agem como superfícies de adsorção de P. A propensão dos ácidos húmicos em adsorver P é diretamente relacionada com o conteúdo de Fe e Al do solo, principalmente Al (Heng, 1989; Guppy et al., 2005). Para que essa adsorção ocorra, é necessária a formação de pontes de cátions entre o composto orgânico e o P, nesse caso, o Fe e Al, assim como o Ca e outros cátions do solo, podem agir favorecendo a complexação de P com compostos orgânicos. Heng (1989) demonstrou que a reação dos metais com os ácidos húmicos ou fúlvicos aumenta consideravelmente a adsorção e restringe o processo de ciclagem de P no solo. Por outro lado, Pushparajah (1998) sugere

que, em solos altamente intemperizados, a sorção de P pelos ácidos húmicos e fúlvicos pode ajudar a aliviar os problemas associados com a alta adsorção de P, por meio da lenta mineralização desses complexos.

Em síntese, a decomposição do material orgânico, com liberação de compostos orgânicos tanto de baixa como de alta massa molecular, exerce influência sobre a disponibilidade de nutrientes no solo. Essa influência está muito relacionada com a complexação ou adsorção de íons competidores, inibindo a ação dos grupos funcionais do solo, deixando, assim, os nutrientes mais livres em solução. A decomposição do material orgânico também deve ser considerada importante fonte de nutrientes no solo, pois sua decomposição resulta em mineralização dos nutrientes dos tecidos das plantas.

LITERATURA CITADA

- AFIF, E.; BARRÓN, V. & TORRENT, J. Organic matter delays but does not prevent phosphate sorption by Cerrado soils from Brazil. *Soil Sci.*, 159:207-211, 1995.
- AMARAL, A.S.; ANGHINONI, I. & DESCHAMPS, F.C. Resíduos de plantas de cobertura e mobilidade dos produtos da dissolução do calcário aplicado na superfície do solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:115-123, 2004.
- 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.
- ANGHINONI, I. & BISSANI, C.A. Fósforo e adubos fosfatados. In: BISSANI, C.A.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M.J. & CAMARGO, F.A.O., eds. Fertilidade dos solo e manejo da adubação de culturas. Porto Alegre, Genesis, 2004. v.1. p.117-138.
- BAYER, C. & MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O., eds. Matéria orgânica do solo: Fundamentos e caracterização. Porto Alegre, Gênese, 1999. p.9-26.
- BELDROCK, C.N.; CHESHIRE, M.V. & SHAND, C.A. The involvement of iron and aluminum in the bonding of phosphorus to soil humic acid. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 28:961-971, 1997.
- CROSS, A.F. & SCHLESINGER, W.H. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. *Geoderma*, 64:197-214, 1995.
- DUIKER, S.W. & BEEGLE, D.B. Soil fertility distributions in long-term no-till, chisel/disk and moldboard plow/disk systems. *Soil Till. Res.*, 88:30-41, 2006
- EIRA, A.F. Solubilização microbiana de fosfatos. In: CARDOSO, E.J.B.N.; TSAI, S.M. & NEVES, M.C.P. Microbiologia do solo. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. p.243-255.
- ERICH, M.S.; FITZGERALD, C.B. & PORTER, G.A. The effect of organic amendments on phosphorus chemistry in a potato cropping system. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 88:79-88, 2002.
- FERNANDEZ, I.E.J. Reversibilidade de fósforo não-lábil em diferentes solos, em condições naturais e quando submetidos à redução microbiológica ou química. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 94p. (Tese de Doutorado)
- FOX, T.R.; COMERFORD, N.B. & MCFEE, W.W. Phosphorus and aluminum release from a Spodic horizon mediated by organic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54:1763-1767, 1990.
- FRANCHINI, J.C.; GONZALEZ-VILA, F.J.; CABRERA, F.; MIYAZAWA, M. & PAVAN, M.A. Rapid transformations of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid Oxisol. *Plant Soil*, 231:55-63, 2001.
- FRANCHINI, J.C.; HOFFMANN-CAMPO, C.B.; TORRES, E.; MIYAZAWA, M. & PAVAN, A. Organic composition of green manure during growth and its effect on cation mobilization in an acid Oxisol. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 34:2045-2058, 2003.
- FRANCHINI, J.C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. & MALAVOLTA, E. Dinâmica de íons em solo ácido lixiviado com extratos de resíduos de adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos. *Pesq. Agropec. Bras.*, 34:2267-2276, 1999.
- GERKE, J. Kinetics of soil phosphate desorption as affected by citric acid. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 157:17-22, 1994.
- 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.
- HENG, L.C. Influence of some humic substances on P-sorption in some Malaysian soils under rubber. *J. Nat. Rubber Res.*, 4:186-194, 1989.
- HUE, N.V. Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. *Soil Sci.*, 152:463-471, 1991.
- INOUE, K. & HUANG, P.M. Influence of selected organic ligands on the formation of allophane and imogolite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:1623-1633, 1986.
- IYAMUREMYE, F.; DICK, R.P. & BAHAM, J. Organic amendments and phosphorus dynamics: I. Phosphorus chemistry and sorption. *Soil Sci.*, 161:426-435, 1996.
- JONES, D.L. Organic acids in the rhizosphere - A critical review. *Plant Soil*, 205:25-44, 1998.
- JONES, D.L.; DENNIS, P.G.; OWEN, A.G. & van HEES, P.A.W. Organic acid behavior in soils - Misconceptions and knowledge gaps. *Plant Soil*, 248:31-41, 2003.

- KIRK, G.J.D.; SANTOS, E.E. & SANTOS, M.B. Phosphate solubilization by organic anion excretion from rice growing in aerobic soil: Rates of excretion and decomposition, effects on rhizosphere pH and effects on phosphate solubility and uptake. *New Phytol.*, 142:185-200, 2000.
- 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. *Agric. Ecosyt. Environ.*, 100:275-284, 2003.
- KPOMBLEKOU-A, K. & TABATABAI, M.A. Effect of organic acids on release of phosphorus from phosphate rocks. *Soil Sci.*, 158:442-446, 1994.
- LEMARE, P.H.; PEREIRA, J. & GOEDERT, W.J. Effects of green manure on isotopically exchangeable phosphate in a Dark-Red Soil in Brazil. *J. Soil Sci.*, 38:199-209, 1987.
- MESQUITA FILHO, M.V. & TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from cerrado region (Brazil). *Geoderma*, 58:107-123, 1993.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. & FRANCHINI, J.C. Resíduos vegetais: Influência na química de solos ácidos. In: SIMPÓSIO SOBRE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS NO SISTEMA DE PLANTIO DIRETO, 1., Ponta Grossa, 2000. Anais. Ponta Grossa, Associação dos Engenheiros Agrônomos dos Campos Gerais, 2000. p.82-94.
- NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- NZIGUHEBA, G.; PALM, C.A.; BURESH, R.J. & SMITHSON, P.C. Soil phosphorus fractions and adsorption as affected by organic and inorganic sources. *Plant Soil*, 198:159-168, 1998.
- OHNO, T. & CRANNELL, B.S. Green and animal manure-derived dissolved organic matter effects on phosphorus sorption. *J. Environ. Qual.*, 25:1137-1143, 1996.
- PAVINATO, P.S. Dinâmica do fósforo no solo em função do manejo e da presença de resíduos em superfície. Botucatu, Universidade Estadual Paulista, 2007. 145p. (Tese de Doutorado)
- POCKNEE, S. & SUMNER, M.E. Cation and nitrogen contents of organic matter determine its soil liming potential. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61:86-92, 1997.
- POHLMAN, A.A. & MCCOLL, J.G. Kinetics of metal dissolution from forest soils by soluble organic acids. *J. Environ. Qual.*, 15:86-92, 1986.
- 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.
- RHEINHEIMER, D.S. Dinâmica do fósforo em sistemas de manejo de solos. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000. 210p. (Tese de Doutorado)
- SCHWERTMANN, U.; KOMADA, H. & RISCHER, W.R. Mutual interaction between organics and iron oxides. In: HUANG, P. M. & SCHNITER, M., eds. Interaction of soil minerals with natural organics and microbes. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.223-250. (Special Publication, 17)
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1989. 304p.
- STEVENSON, F.J. Organic acids in soil. In: McLAREN, A.D. & PETERSON, G.H., eds. Soil biochemistry. New York, Dekker, 1967. p.119-146.
- VIOLANTE, A.; RAO, M.A.; DE CHIARA, A. & GIANFREDA, L. Sorption of phosphate and oxalate by a synthetic aluminum hydroxysulphate complex. *Eur. J. Soil Sci.*, 47:241-247, 1996.
- YAN, F.; SCHUBERT, S. & MENGEL, K. Soil pH increase due to biological decarboxylation of organic anions. *Soil Biol. Biochem.*, 28:617-624, 1996.