

DISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES E FITOTOXIDEX DE ALUMÍNIO: INFLUÊNCIA DA COMPLEXAÇÃO POR LIGANTES NA SOLUÇÃO DO SOLO

Antonio Nolla¹, Ibanor Anghinoni², João Henrique Castaldo¹, Elayne Oliveira da Silva Alves¹,
Laudelino Vieira da Mota Neto¹, Maria Anita Gonçalves da Silva³ e Antonio Saraiva Muniz³

¹Universidade Estadual de Maringá – UEM, Departamento de Ciências Agrônômicas, Campus de Umuarama. Estrada da Paca s/n, CEP.: 87500-000, Bairro São Cristóvão, Umuarama, PR. E-mail: anolla@uem.br; jhcastaldo@bol.com.br; elayne.oli@hotmail.com; laudelino_mota@hotmail.com

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia. Av. Bento Gonçalves, 7712, Caixa Postal 776, CEP.: 91540 000, Porto Alegre, RS. Email: ibangi@ufrgs.br

³Universidade Estadual de Maringá – UEM, Departamento de Agronomia, Campus Sede. Avenida Colombo 5790, CEP.: 87020-900, Bairro Jd. Universitário, Maringá, PR. E-mail: magsilva@uem.br; asmuniz@uem.br

RESUMO: O cultivo do solo em áreas com a mínima mobilização vem se destacando no cenário brasileiro por priorizar a conservação do solo devido à manutenção dos resíduos culturais na superfície do solo. Nestas condições, a dinâmica da solução do solo pode apresentar alterações pelo aumento na concentração da matéria orgânica, de forma que existe alterações na atividade e toxidez de elementos como o alumínio trocável, através da sua complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos. Por isso, a resistência das plantas aos elementos tóxicos pode ser maior. No entanto, a predominância de espécies pouco ou mesmo não tóxicas na solução do solo não são detectadas pelos métodos de análise química do solo tradicionais. Assim, faz-se necessário estudar a dinâmica nutrientes disponíveis e sua relação com os elementos fitotóxicos através do equilíbrio entre as espécies que predominam em solução e os ligantes provenientes de resíduos ou fertilizantes orgânicos, capazes de reduzir sua atividade e ação na solução do solo. O objetivo do trabalho foi caracterizar a solução do solo e estabelecer os fatores responsáveis pela alteração da sua dinâmica, destacando-se a importância da complexação dos elementos fitotóxicos com os ligantes orgânicos provenientes da manutenção e aplicação de resíduos orgânicos durante o cultivo do solo.

PALAVRAS-CHAVE: Acúmulo de matéria orgânica, Al^{+3} , atividade iônica, resíduos culturais, semeadura direta, especiação química.

NUTRIENT AVAILABILITY AND ALUMINUM TOXICITY: INFLUENCE OF COMPLEXATION BY LIGANDS IN SOIL SOLUTION

ABSTRACT: Soil cultivation in no tillage has been predominating in Brazilian agriculture because this system prioritize soil conservation due to maintenance of crop residues on the soil surface. Under these conditions, the dynamics of soil solution may have changes by the increase of organic matter levels, so that there is changes in the activity and toxicity of elements such as exchangeable aluminum, by its complexation with organic and inorganic ligands. Thus, the plants resistance to toxic elements may be higher. However, the predominant of no toxic species or species with low toxicity in the soil solution are not detected by traditional soil chemical analysis methods. For this, it is necessary to study the dynamics of available nutrients and their relationship with phytotoxic elements by the equilibrium between predominant species in solution and the ligands from organic residues and organic fertilizers that can reduce their activity and action in soil solution. The objective of this paper was to characterize the soil solution and establish the factors responsible by the change in the dynamics, emphasizing the importance of

phytotoxic elements complexation with organic ligands from the maintenance and application of organic residues during soil cultivation.

KEY WORDS: Organic matter accumulation, Al^{+3} , ion activity, crop residue, no tillage, chemical speciation.

INTRODUÇÃO

A agricultura se baseia no cultivo de espécies comerciais em condições de boa disponibilidade de nutrientes e baixa concentração de elementos tóxicos como o alumínio (Al^{+3}) e hidrogênio (H^+) em solução. No entanto, em função das várias interações que ocorrem entre os íons orgânicos provenientes dos resíduos culturais ou mesmo fertilizantes orgânicos e os nutrientes com os elementos fitotóxicos, a dinâmica e disponibilidade dos nutrientes e a ação dos elementos tóxicos pode não ser explicada pela análise química do solo que vem sendo adotada pelos laboratórios convencionais.

Atualmente, grande parte dos solos cultivados adotada o sistema de semeadura direta como forma de preparo e cultivo do solo. Nestas condições, ocorre acúmulo de matéria orgânica na superfície do solo, provenientes da redução da mobilização, responsável pela degradação acelerada da matéria orgânica (Nolla, 2003). Os ácidos orgânicos, que se acumulam na superfície do solo sob sistema plantio direto, podem contribuir efetivamente na complexação de grande parte do alumínio em solução (Anghinoni & Salet, 2000; Salet et al., 1999). No entanto, é necessário elucidar formas de associação entre os ligantes orgânicos com os íons presentes em solução para melhor explicar os fenômenos de complexação que tem sido observados em solos onde ocorre a manutenção dos resíduos culturais na superfície do solo. Segundo Ritchie et al. (1988), a complexação do alumínio com os ligantes orgânicos geralmente é mais forte do que a complexação com ligantes inorgânicos. Estes últimos, podem exercer grande influência na redução da toxidez do alumínio, especialmente em $pH \leq 5,5$ (Shoji & Fujiwara, 1984) com o alumínio ligando-se à hidroxila, ao fluoreto, ao sulfato e ao fosfato (Sposito, 1989).

A dinâmica dos íons na solução do solo abrange pesquisas que se baseiam na determinação de cátions e ânions e sua interação com ligantes orgânicos e inorgânicos. Pelos métodos tradicionais, onde é efetuada a avaliação dos elementos “disponíveis”, é realizada a extração dos nutrientes ou elementos tóxicos presentes no complexo de troca por um extrator, não diferenciando quais as ligações e reações de complexação que ocorre entre os elementos e

ligantes orgânicos na solução do solo. Desta maneira, esta metodologia não é capaz de identificar as condições em que ocorre a fitotoxidez por elementos tóxicos como o alumínio, especialmente no sistema plantio direto. Isto ocorre porque não é efetuada a separação entre as espécies tóxicas e não tóxicas às plantas, as quais podem estar complexadas com ligantes inorgânicos e/ou orgânicos (Alva et al, 1986; Hue et al., 1986), o que reduz sua força iônica e aumenta a resistência das plantas à presença dos elementos em solução.

Assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar a solução do solo e estabelecer os fatores responsáveis pela alteração da sua dinâmica, destacando-se a importância da complexação dos elementos fitotóxicos com os ligantes orgânicos provenientes da manutenção e aplicação de resíduos orgânicos durante o cultivo do solo.

Solução do solo

A solução do solo constitui a fase aquosa que ocupa o espaço poroso do solo, representando o ambiente dominante onde as reações químicas ocorrem (Adams, 1974; Wolt, 1994; Meurer, 2010). Sua composição depende das reações químicas relacionadas às demais fases do solo, sendo constituída por água, diversos solutos (íons e outros materiais solúveis), substâncias minerais e orgânicas dissolvidas e gases (Meurer & Anghinoni, 2000; Silva et al., 2012).

O solo constitui-se de um sistema multifásico em equilíbrio dinâmico, onde a solução representa o compartimento do solo do qual as plantas, através das raízes (rizosfera), absorvem seus nutrientes, interagindo com as demais fases (Lindsay, 1979; EMBRAPA, 2006), como representado na Figura 1.

De maneira geral, a solução do solo distribui-se nos poros de tamanho menor e como filmes em torno de partículas de natureza coloidal (Adams, 1974), apresentando uma grande variação, em função do tipo de rocha original, do ambiente, da utilização de produtos químicos para combater pragas e doenças, do tipo de manejo e de fertilizantes e corretivos empregados. Entre as alterações provocadas pela ação antrópica, o combate da erosão e da acidez do solo e a utilização de adubação para a manutenção da produtividade das culturas são as práticas que se destacam por sua alteração na dinâmica de íons na solução do solo (Nolla & Anghinoni, 2006). O sistema plantio direto caracteriza-se pelo não revolvimento do solo, acumulando assim nutrientes

(destacando-se o fósforo) e matéria orgânica na superfície do solo (. O acúmulo de íons, principalmente em função da capacidade de complexação em solução, influencia bastante na sua especiação. A calagem e a adubação fosfatada também alteram a dinâmica de íons na solução do solo, em função do efeito de inativação do alumínio em solução e pela liberação de cálcio, magnésio e fósforo em solução (Caires et al., 2000; Nolla et al., 2013a; Nolla et al., 2013b).

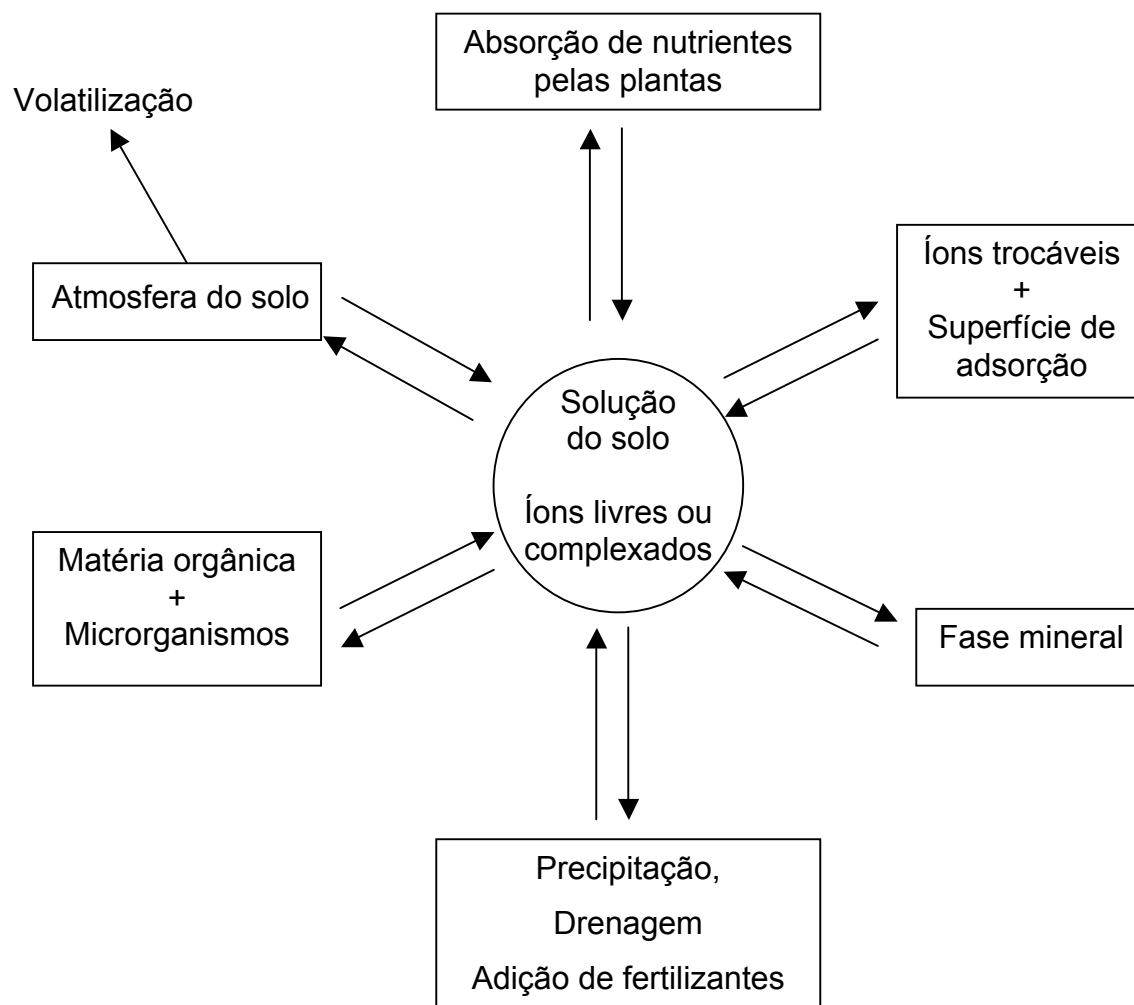


FIGURA 1: Equilíbrio dinâmico que ocorre entre a solução de solo e os demais compartimentos do solo (Fonte: Lindsay, 1979; Meurer & Anghinoni, 2000; Meurer, 2010).

A determinação da composição química da solução do solo é extremamente importante, pois as plantas retiram dela os nutrientes para sua sobrevivência (Silva et al., 2012). No entanto, há significativas alterações na composição de íons em solução, em função da época

do ano, da umidade do solo e da variação do equilíbrio existente entre os componentes em solução e as demais fases do solo relacionadas (Figura 1). Assim, deve-se empregar métodos capazes de extrair a solução do solo mais próxima do real. Segundo Adams (1974), Wolt (1994) e Salet et al., (1999), as metodologias utilizadas baseiam-se em princípios de centrifugação, deslocamento, pressão, sucção e adsorção molecular. Segundo Klepker & Anghinoni (1994), o método do deslocamento (considerado padrão) mostra similaridade ao método da centrifugação (método mais confiável, simples e prático) quanto à determinação de íons do solo. Na maioria dos solos, a análise de concentração total de alumínio, cálcio, magnésio, potássio, sódio, nitrato, cloro, sulfato, fosfato e de carbono orgânico dissolvido é suficiente para a descrição da solução do solo (Wolt, 1994). Entretanto, o detalhamento dos fenômenos de complexação e de precipitação que ocorrem em solução, capazes de alterar a atividade, a força e o arranjo das espécies iônicas (principalmente alumínio e fósforo), é fundamental para a interpretação de muitos dos fenômenos químicos relacionados à fertilidade do solo e ao ambiente (Nolla, 2003).

O estudo detalhado da especiação química da solução do solo rege um importante papel no entendimento da dinâmica e combinação entre os íons em solução. Os passos no cálculo da atividade iônica e distribuição das espécies em solução incluem a obtenção e análise da solução do solo, identificação das espécies predominantes formadas, suas reações de formação e respectivas constantes de equilíbrio, calculando-se, assim, o coeficiente de atividade. Para resolver os sistemas de equilíbrio químico de íons em solução são utilizados modelos computadorizados que dispõem, em sua base, de dados da atividade iônica, do coeficiente de atividade e das constantes de formação da grande maioria dos complexos (Schwab, 2000).

De maneira geral, as limitações que interferem na interpretação dos resultados da especiação iônica referem-se à natureza dinâmica dos solos (no modelo é estático), ao equilíbrio entre íons pobremente definido, às limitações na química analítica (base de dados somente contém as reações de interesse) e à falta de conhecimento a respeito do carbono orgânico solúvel que pode mascarar o real potencial dos ligantes orgânicos em solução.

A determinação da atividade de íons na solução do solo proporciona uma excelente técnica para a interpretação das reações químicas que ocorrem nos solos. As interações entre íons na solução reduzem o potencial químico dos íons livres, de maneira que as interferências entre os íons expressam uma redução na capacidade do íon em promover uma reação química (coeficiente de atividade). O aumento na concentração de um mesmo íon, no entanto, aumenta sua atividade

(atividade = concentração x coeficiente de atividade). Como exemplo, pode-se tomar o alumínio em solução, que é complexado, polimerizado ou precipitado por ânions orgânicos e inorgânicos (OH^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e F^-). Assim as espécies químicas do alumínio em solução sofrem alterações (Hue et al., 1986), de modo a reduzir sua atividade.

Complexação

Um complexo de coordenação ou composto de coordenação apresenta uma espécie central (cátion ou um ânion) ligada a íons ou moléculas, que são denominadas de ligantes (Barros, 1992). Os metais na solução do solo são hidratados, e a formação do complexo envolve o deslocamento de uma molécula de água coordenada por um ligante. A solução do solo é composta por muitos complexos, entre 100 e 200 (Sposito, 1989), envolvendo uma grande variedade de ligantes orgânicos, (produtos da intemperização, decomposição de plantas, animais e microrganismos) e inorgânicos (decomposição do material de origem e adubações) que se ligam a cátions metálicos. Em função da combinação entre os átomos, o fenômeno de complexação altera a força e a atividade iônica na solução (Salet, 1998; Escosteguy, 2001; Nolla & Anghinoni, 2006).

Conforme a química de coordenação, os complexos podem ser agrupados em duas categorias: complexos de esfera externa e complexos de esfera interna. Quando as moléculas de água solvatam um grupamento central, se orientam e estabelecem interações eletrostáticas com o ligante, é constituído o composto de esfera externa. Se as moléculas que solvatam um cátion são trocadas pelos ligantes, e o grupamento central passa a coordenar diretamente os ligantes, é constituído o complexo de esfera interna (Sposito, 1989; Stum & Morgan., 1996; Salet et al., 1999).

De acordo com o conceito de Lewis, o átomo ligante (doador de elétrons) é chamado de base de Lewis, enquanto que o metal (receptor de elétrons) é chamado de ácido de Lewis (Sposito, 1981). Ácidos e bases de Lewis podem ser classificados numa escala de “duro” a “mole” pela utilização da terminologia de Pearson (1963). Um ácido duro apresenta alta eletronegatividade, tamanho pequeno, alto estado de oxidação e baixa polaridade. Um base dura, por sua vez, apresenta alta eletronegatividade, difícil oxidação e baixa polaridade. De maneira geral, bases duras preferem unir-se a ácidos duros, formando complexos de esfera externa, e

conforme este princípio, apresentam uma maior estabilidade em solução. Segundo Pearson (1963), entre os ácidos duros estão o H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3} e entre as bases duras estão F^- , OH^- , CH_3COO^- , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , $R-OH$ e NO_3^- . Assim, pode-se concluir que a maioria dos complexos formados entre os principais cátions trocáveis e ligantes orgânicos e/ou inorgânicos (Pearson, 1963; Wolt, 1994) são de esfera externa, com relativa estabilidade. Além disso, a força de ligação do complexo varia de acordo com o potencial iônico do cátion (potencial iônico = valência do cátion/raio), pH e força iônica da solução do solo (Stumm & Morgan, 1996; Harter & Naidu, 2001). Em pH ácido, a complexação iônica é maior entre cátions de maior valência e menor raio, ao passo que aumentando-se o pH, haverá maior predominância de cátions com menor valência que podem se complexar com os ligantes orgânicos e/ou inorgânicos (Alleoni & Melo, 2009).

O solo apresenta uma grande diversidade de materiais de origem orgânica, produto da intemperização e decomposição química. Os ácidos orgânicos, presentes em quantidades significativas no solo (principalmente no sistema plantio direto), são moléculas bem caracterizadas, de tamanho pequeno, que se acumulam na superfície do solo sob mínima mobilização.

Essas moléculas interagem com cátions, formando complexos na solução do solo. Em pH ácido, um dos principais problemas é o alumínio tóxico em solução (Tan, 1986; Nolla & Anghinoni 2006, Nolla et al., 2013b), causando redução da capacidade produtiva do solo. Os ácidos orgânicos apresentam grande importância na redução deste efeito em função da complexação com alumínio, diferindo na efetividade em função da posição relativa dos grupos funcionais $-OH^-$ e $-COOH$ na cadeia principal do carbono. Segundo Ritchie et al. (1988), a complexação do alumínio com os ácidos orgânicos dissolvidos em solução geralmente é mais forte que a complexação com ligantes inorgânicos. Os mais detoxificantes são constituídos por 2 pares de $-OH^-/-COOH$ ligados a dois carbonos adjacentes ou dois radicais $-COOH$ ligados ao carbono comum. Segundo Bartlett & Riego (1972) e Hue et al. (1986), Nolla & Anghinoni (2006) o alumínio complexado organicamente é aparentemente muito menos tóxico às plantas que o alumínio complexado com ligantes inorgânicos. De maneira geral, quanto menor o pH do solo, maior a afinidade entre o alumínio e os ligantes orgânicos presentes na solução (Shoji & Fujiwara, 1984; Alleoni e Melo, 2009). Segundo Miyazawa et al. (1992), a capacidade de complexação de parte do alumínio pelos ácidos orgânicos em solução segue a seguinte ordem:

maleico/succínico<tartárico/succínico/láctico <fúlvico<málico<húmico<oxálico<cítrico<EDTA. Wright et al. (1989), estudando dezenas de solos dos EUA, concluíram que 65,8% do alumínio em solução foi complexado por ácidos orgânicos. Nolla & Anghinoni (2006), observou que em condições de acidez (acidez (pH = 4,0 e Al trocável = 3,22 cmol_c kg⁻¹), doses elevadas de fosfato deslocaram ânions orgânicos da troca por ação de massa, reduzindo o Al em solução pela formação de Al-orgânico. Isto ocorreu, porque o aumento de PO₄⁻² e de OH⁻ (aumento do pH - Figura 1b) provavelmente deslocou íons orgânicos do complexo de troca para a solução do solo (Hens & Merckx (2002). Assim, os ânions orgânicos ocasionaram a formação do complexo Al-orgânico em solução (aumento de 17,5% para 55%), reduzindo a concentração relativa do Al⁺³ livre. Franchini et al. (1999), estudando o comportamento de Latossolos ácidos do Paraná sob campo natural durante a decomposição de resíduos vegetais, observaram que 90% do alumínio em solução estava complexado com ácidos orgânicos. Isso demonstra que no sistema plantio direto, a elevada concentração de ácidos orgânicos pode contribuir efetivamente na complexação de grande parte do alumínio em solução (Salet, 1994 e 1998; Salet et al., 1999).

A natureza e a concentração de ligantes inorgânicos também podem exercer uma notável influência na dinâmica de íons em solução (Alleoni e Melo, 2009). Em solos de pH baixo, estes exercem grande influência na redução da toxidez do alumínio. Isto ocorre porque grande parte do alumínio presente em solução, pode estar ligado a ânions inorgânicos, principalmente hidroxila, fluoreto, sulfato e fosfato (Sposito, 1989). A afinidade dos ligantes inorgânicos sobre a neutralização do alumínio pode ser determinada pela semelhança com o raio iônico da hidroxila, e pela estabilidade do complexo formado. Assim, quanto maior a constante de estabilidade (pK) e maior a semelhança com o raio iônico hidratado, os complexos formados em solução serão mais fortes (Hue et al., 1986). Lindsay (1979) estabeleceu a constante de estabilidade dos complexos entre o alumínio e os ligantes inorgânicos (Tabela 1).

A ocorrência natural do fluoreto, principalmente nos solos ácidos e/ou intemperizados é muito baixa, assim como é pequena a ocorrência deste elemento como impureza na maior parte dos fertilizantes e corretivos comumente encontrados (Larsen & Widdowson, 1971). No entanto, o fluoreto é o mais eletronegativo e um dos íons mais reativos, apresentando a mesma carga e o raio iônico bastante assemelhado ao íon hidróxido – OH⁻, (Ares, 1986; Rubini et al., 2002) tendendo a formar complexos de esfera interna com o alumínio, numa coordenação octaedral (AlF₆³⁻). O íon fluoreto é o ligante que forma os complexos mais fortes com o alumínio,

superando a afinidade do alumínio com a hidroxila de coordenação (Amaral et al., 1997). Iyamuremye & Dick (1996), estudando o efeito da aplicação de adubo fosfatado em um solo turfoso, encontraram 96% do alumínio em solução complexado com fluoreto, indicando que pequenas quantidades do íon fluoreto em solução podem reduzir grandemente a fitotoxicidade do alumínio (Alva et al., 1988; Moore and Ritchie, 1988; Noble et al., 1988; Dahlgren et al., 1989). Em concentrações iguais ao sulfato, o fluoreto tem uma afinidade muito maior pelo alumínio e maior eficiência na redução do seu efeito tóxico (Cameron et al., 1986).

TABELA 1. Constantes de equilíbrio dos principais complexos inorgânicos formados com o alumínio

Complexo	pK _{eq}
AlF ²⁺	-6,98
AlF ₂ ⁺	-12,60
AlF ₃ ⁰	-16,65
AlF ₄ ⁻	-19,03
Al(NO ₃) ₃ ⁰	0,12
AlSO ₄ ⁺	-3,20
Al(SO ₄) ₂ ⁻	-1,90
Al ₂ (SO ₄) ₃ ⁰	1,88

Embora a complexação de alumínio com o sulfato é significativamente mais fraca que o complexo alumínio-fluoreto, é forte bastante para exercer notável influência na dinâmica do alumínio em solução (Ritchie et al., 1988). A afinidade Al-sulfato tem se mostrado bastante superior em relação a complexação do sulfato com o potássio, magnésio e cálcio (Carmello, 1997). Segundo Nordstrom & May (1995), os complexos Al-sulfato formados podem ser tanto de esfera externa como de esfera interna. Em função da baixa concentração de fosfatos e fluoretos em solos ácidos, a maior abundância do sulfato tem sido o principal agente complexante de parte do alumínio na solução do solo, capaz de modificar sua atividade (Johnson et al., 1981; Ares, 1986; Kerven et al., 1995). De maneira geral, os íons sulfato estão entre os principais ânions da solução do solo, sendo importantes tanto para a amenização da toxidez do alumínio, como fonte nutriente às plantas (Wolt, 1994; Sposito, 1995). Alva & Sumner (1989), estudando a amenização da toxidez do alumínio em solução com plantas de soja, encontraram 33% do alumínio complexado com o sulfato, que é uma espécie menos fitotóxica. A aplicação de gesso (CaSO₄) tem sido uma prática utilizada no aumento dos teores de cálcio no subsolo, onde a redução da fitotoxidez do alumínio ocorre pela complexação com o sulfato adicionado (Pavan & Bingham,

1982). Assim, a utilização do gesso resultou em complexação de 80% do alumínio pelo sulfato, e apenas 11% permaneceu na forma Al^{+3} (Alva & Sumner, 1989).

Sabe-se que o fósforo pode estar especificamente adsorvido aos radicais da matéria orgânica e à fração coloidal do solo (óxidos de ferro e alumínio), e também pela precipitação com alumínio, ferro ou cálcio (Novais et al., 2007). A complexação entre os íons fosfato e alumínio em solução é difícil de caracterizar e, por isso, são frequentes os estudos que omitem esta associação (Nordstrom & May, 1995). Os ânions fosfato são fracamente solúveis em água e retidos fortemente pelo complexo de troca (Wolt, 1994). Alva & Sumner (1989) mencionam a constante de equilíbrio entre íons fosfato e alumínio (pKe): $AlPO_4(s) = -19,5$; $AlHPO_4^+ = -19,8$; $AlH_2PO_4^{2+} = -22,7$; $Al(H_2PO_4)_2^+ = -46,0$; $Al(H_2PO_4)_3 = -68,0$. Estudando solos dos Estados Unidos, Bloom & Erich (1995) concluíram que a complexação das espécies de alumínio com o fosfato não é significativa em pH inferior a 6,5, uma vez que há grande afinidade dos íons fosfatos pelos radicais orgânicos em solução. Entretanto, em solos que receberam a aplicação de calcário, onde há presença de elevadas quantidades de cálcio em solução em detrimento ao alumínio, o fosfato apresenta uma maior tendência de complexação com o cálcio, tendendo a formar $CaPO_4$ (Nolla e Anghinoni 2006). Segundo Nordstrom e May (1995), a complexação do fósforo com o alumínio é dependente do pH do solo. Em pH menor que 6,0 predomina o complexo $AlH_2PO_4^{2+}$, ao passo que em pH maior (>6,0) há predomínio de $AlHPO_4^+$. Salet et al. (1999), estudando a especiação do alumínio em sistema plantio direto e convencional sob rotação de culturas, observaram que sua complexação com fosfato foi muito pouco significativa (<0,1%), sendo o complexo alumínio-ligantes orgânicos o tipo de complexo responsável pela maior parte da inativação do alumínio fitotóxico (Al^{+3}) em solução.

A frequência da adubação fosfatada, aliada ao sistema plantio direto, que acumula fósforo na superfície do solo em função da não mobilização do solo, justificam o estudo da complexação $Al-PO_4$, pois fornecem informações importantes a respeito da interação entre o calcário e o fósforo (Vidor, 1972; Vidor e Freire, 1972; Pöttker e Ben, 1998; Nolla et al., 2013b). Iyamureme e Dick (1996), estudando a especiação do fósforo em solos onde foi adicionado carbonato de cálcio, encontraram que o complexo alumínio-fosfato correspondeu a 3% do alumínio total, e nos tratamentos onde aplicou-se gesso, a complexação de alumínio-sulfato e de alumínio-fosfato foi de 5 e 10%, respectivamente. Segundo esses autores, isto indica que a elevação do pH reduziu a toxidez de alumínio e aumentou a disponibilidade de fósforo em

solução, de maneira a proporcionar uma maior complexação do alumínio (Al^{+3}) em solução. Nolla et al. (2013b), estudando a relação entre a aplicação de calcário e fósforo em Latossolo argiloso sob mínima mobilização, observaram que ocorreu redução na toxidez do alumínio com a aplicação de fósforo, o que aumentou o desenvolvimento do sistema radicular da soja, indicando efeito de complexação entre o fósforo e o alumínio pela liberação de ácidos orgânicos capazes de complexar o alumínio presente na solução do solo em condições de maior acidez. Wright et al. (1991), estudando o desenvolvimento de plântulas de trigo em solo ácido com adição de doses crescentes de adubação fosfatada, observaram que o aumento do fósforo aplicado no solo proporcionou um aumento significativo no desenvolvimento das plântulas, porém a concentração de alumínio em solução não foi reduzida. Isto parece indicar que parte do alumínio em solução pode ter sido complexado pelo fosfato. Além disso, os autores observaram que a adição de fosfato em solução proporcionou um aumento de sulfato e fluoreto em solução. Isto pode indicar que, além do fosfato adicionado, os ânions fluoreto e sulfato, no seu conjunto, resultaram num melhor desenvolvimento das plântulas de trigo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A disponibilidade de nutrientes e a toxidez de elementos às plantas podem ser alteradas através de reações que ocorrem na solução do solo. Isto pode ocorrer através da complexação dos elementos tóxicos com ligantes orgânicos e inorgânicos, reduzindo sua atividade em solução. Para que este fenômeno se mantenha ou aumente, é necessário que o cultivo seja realizado com a manutenção dos resíduos culturais e com a utilização de fertilizantes orgânicos e minerais. Desta forma, ocorre um aumento na condutividade elétrica em solução, reduzindo a atividade de elementos tóxicos. Desta forma, é possível aumentar a capacidade de absorção de nutrientes e reduzir a toxidez de alumínio, o que aumenta o crescimento e produtividade das plantas.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, F. Soil solution. In: CARSON, E.W. (Ed.). **The plant root and its environment**. Charlottesville: University Press of Virginia. 1974. p. 441-481.
- ALLEONI, , L.R.F.; MELO, V.F. **Química e Mineralogia do solo**. 1. Ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 2009. v.2. 1380 p.

ALVA, A.K.; SUMNER, M.E. Alleviation of aluminum toxicity to soybeans by phosphogypsum or calcium sulfate in dilute nutrient solutions. **Soil Science**, Baltimore, v.147, n.4, p. 278-284, 1989.

ALVA, A. K.; EDWARDS, D.G.; ASHER, C.J. et al. Relationships between root length of soybean and calculated activities of aluminum monomers in nutrient solutions. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.50, p. 959-962, 1986.

ALVA, A.K.; SUMNER, M.E.; NOBLE, A.D. Alleviation of aluminum toxicity by phosphogypsum. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 19, p. 385-403, 1988.

AMARAL, C.S. do; VETTORAZZO, S.C.; CHITOLINA, J.C. Efeito do flúor sobre o alumínio em solo ácido. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 16, 1997, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, CD ROM.

ANGHINONI, I.; SALET, R.L. Reaplicação de calcário no sistema plantio direto consolidado. In: KAMINSKI, J. (Ed.). **Uso de corretivos da acidez do solo no plantio direto**. Pelotas: Núcleo Regional Sul. 2000. p.41-59. (Boletim Técnico, 4)

ARES, J. Identification of aluminum species in forest soil solutions on the basis of Al:F reactions kinetics: 1. Reaction paths in pure solutions. **Soil Science**, Baltimore, v.41, n.6, p. 399-407, 1986.

BARROS, H.L.C. **Química inorgânica: uma introdução**. 1. Ed. Belo Horizonte, MG: SEGRAC, 1992. 512p.

BARTLETT, R.J. RIEGO, D.L. Effect of chelation on the toxicity of aluminum. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.37, p. 419-423, 1972.

BLOOM, P.R.; ERICH, M.S. The quantitation of aqueous aluminum. In: SPOSITO, G. (Ed.) **The environmental chemistry of aluminum**. 2.ed. California: CRC Press. 1995. p. 1-38.

CAIRES, E.F.; BANZATTO, D.A.; FONSECA, A.F. Calagem na superfície em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.24, p.161-169, 2000.

CAMERON, R.S.; RITCHIE, G.S.P.; ROBSON, A. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.50, p. 1231-1236, 1986.

CARMELLO, Q.A.de C.; MÖLLER, M.R.F.; BERTON, R.S. et al. Especificação iônica da solução do solo para avaliar o alumínio trocável. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26, 1997, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, CD-ROM.

DAHLGREN, R.A.; DRISCOLL, C.T.; McAVOY, D.C. Aluminum precipitation and dissolution rates in Spodosolo Bs horizons in the northeastern USA. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 53, p. 1045-1053, 1989.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília, DF: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

ESCOSTEGUY, P.A.V. **Exchangeability and formation constant of copper zinc and cadmium with humic substances at indigenous concentration**. 2001. 196 p. Tese (doutorado em Ciência do Solo), University of Wisconsin, Madison, 2001.

FRANCHINI, J.C.; MALAVOLTA, E.; MIYAZAWA, M. Alterações químicas em solos ácidos após a aplicação de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 533-542, 1999.

HARTER, R.D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.65, p. 597-612, 2001.

HENS, M.; MERCKX, R. The role of colloidal particles in the speciation and analysis of “dissolved” phosphorus. **Water Research**, Leuven-Belgium, v. 36, p. 1483-1492, 2002.

HUE, N.V.; CRADDOCK, G.R.; ADAMS, F. Effects of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.50, p. 28-34, 1986.

IYAMUREMEYE, F.; DICK, R.P. Organic amendments and phosphorus sorption by soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 56, p. 139-185, 1996.

JOHNSON, N.M.; DRISCOLL, J.S.; EATON, G.E. et al. Acid rain, dissolved aluminum and chemical weathering at the experimental Hubbard Brook Experimental Forest. **Geochemical Cosmochemical Acta**, Dordrecht, v. 45, p. 1421-1437, 1981.

KERVEN, G.L.; LARSEN, P.L.; BLAMEY, F.P.C. Detrimental sulfate effects on formation of Al-13 Tridecameric polycation in synthetic soil solutions. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 59, p. 765-771, 1995.

KLEPKER, D.; ANGHINONI, I. Fósforo, cálcio, magnésio, potássio e sódio na solução do solo, obtida por deslocamento em colunas e centrifugação. In: REUNIÃO SUL BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO, 5, 1994, Pelotas. **Anais**. Pelotas: Núcleo Regional Sul, p. 57-58.

LARSEN, S.; WIDDOWSON, A.E. Soil fluorine. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 22, n.2, p. 210-221, 1971.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. New York. USA: John Wiley & Sons, 1979. 449p.

MEURER, E.J.; ANGHINONI, I. A solução do solo. In: MEURER, E.J. (Ed.) **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Gênese. 2000. p. 63-76.

MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. 4. ed. Porto Alegre, RS: EVANGRAF, 2010. v. 1. 264 p.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; CHIERICE, G.O. Determinação de alumínio em soluções puras contendo ácidos orgânicos e em solo contendo eletrodo seletivo de fluoreto. **Química Nova**, Curitiba, v.15, n.4, p.286-290, 1992.

MOORE, C.S.; RITCHIE, G.S.P. Aluminum speciation and pH of na acid soil in the presence of fluoride. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.39, p. 1-8, 1988.

NOBLE, A.D.; SUMNER, M.E.; ALVA, A.V. Comparison of aluminon and 8-hydroxyquinoline methods in the presence of fluoride for assaying phytotoxic aluminum. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 52, p.1059-1063, 1988.

NOLLA, A. **Crêterios para a calagem no sistema plantio direto**. 2003. 169p. Tese (doutorado em Ciência do Solo), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

NOLLA, A.; ANGHINONI, I. Atividade e especia o química na soluço afetadas pela adi o de fósforo em um Latossolo sob plantio direto em diferentes condi es de acidez. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.30, p.955-963, 2006.

NOLLA, A.; ANGHINONI, I.; SILVA, T.R.B.; SILVA, M.A.G. Lime-phosphate relation and soybean growth in an oxisol from no-tillage system. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, Finlândia, v.11. p.294 298-, 2013b.

NOLLA, A.; KORND RFER, G.H.; SILVA, C.A.T.; SILVA, T.R.B.; ZUCARELLI, V.; SILVA, M.A.G. Correcting soil acidity with the use of slags. **African Journal of Agricultural Research**, Nigeria, v.8, p. 5174-5180, 2013a.

NORDSTROM, D.K.; MAY, H.M. Aqueous equilibrium data for monomolecular aluminum species. In: SPOSITO, G. (Ed.) **The environmental chemistry of aluminum**. 2.ed. Calif rnia: Lewis, 1995. p. 39-80.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J.; NUNES, F.N. Fósforo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.) **Fertilidade do Solo**. Viçosa:, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.276-374.

PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T. Toxicity of aluminum to coffee seedlings grown in nutrient solution. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 46, p. 993-997, 1982.

PEARSON, R.G. Hard and softacids and bases. **Journal of American Chemical Society**, New York, v. 85, n.22, p. 3533-3539, 1963.

P TTKER, D.; BEN, J.R. Calagem em solos sob plantio direto e em campos nativos do Rio Grande do Sul. In: NUERNBERG, N.J. (Ed.) **Conceitos e fundamentos do sistema plantio direto**. Lages: SBCS/NRS, 1998. p. 77-92.

RITCHIE, G.S.P.; NELSON, M.P.; WHITTEN, M.G. The estimation of free aluminum and the complexation between fluoride and humate anions for aluminum. **Communication in Soil Science and Plant Analisis**, New York, v.19, p 857-871, 1988.

RUBINI, P.; LAKATOS, A.; DELPHINE, C. et al. Speciation and structural aspects of interactions of Al (III) with small biomolecules. **Cordination chemistry reviews**, Nancy, v. 228, p. 137-152, 2002.

SALET, R. L. **Toxidez de alumínio no sistema plantio direto**. 1998. 109 p. Tese (doutorado em Ciência do Solo), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

SALET, R.L. **Dinâmica de íons na solução de um solo submetido ao sistema plantio direto**. 1994. 110 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

SALET, R.L.; ANGHINONI, I.; KOCHHANN, R.A. Atividade do alumínio na solução de solo do sistema plantio direto. **Revista Científica Unicruz**, Cruz Alta, v.1, n. 1, p.9-13, 1999.

SCHWAB, A.P. The soil solution. In: SUMNER, M.E (Ed.). **Handbook of soil science**. Washington: CRC Press, 2000. p. B-85 a B-121.

SHOJI, S.; FUJIWARA, Y. Active aluminum and iron in the humus horizons of andosols from northeastern Japan: their forms, properties, and significance in clay weathering. **Soil Science**, Baltimore, v. 137, n. 4, p. 216-226, 1984.

SILVA, L.F.M. **Especiação iônica da solução do solo após sucessivas aplicações de lodo de esgoto**. 2012. 94 p. Dissertação (Mestrado em agricultura tropical e subtropical), Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, 2012.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York. USA: Oxford University Press, 1989. 277 p.

SPOSITO, G. Adsorption as a problem in coordination chemistry. The concept of the surface complex. In: SPOSITO, G. (Ed.) **The environmental chemistry of aluminum**. Boca Raton: Lewis, 1995. 464p.

SPOSITO, G. **The thermodynamics or soil solutions**. New York. USA: Oxford University Press, 1981. 223p.

STUMM, N.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry**. New York. USA: J. Wiley & Sons, 1996. 796p.

TAN, K.H. Degradation of soil minerals by organic acids. In: HUANG, P.M.; SCHNITZER, M. (Ed.) **Interactions of soil minerals with natural organics and microbes**. Madison: Soil Science Society of America, 1986. p. 1-27.

VIDOR, C. **Toxidez de alumínio e manganês e suas relações com a nodulação, rendimento e absorção de manganês por *Glycine Max* (L.) Merril**. 1972. 71 p. Dissertação (mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1972.

VIDOR, C.; FREIRE, J.R.J. Efeito da calagem e da adubação fosfatada sobre a fixação simbiótica do nitrogênio pela soja. **Agronomia Sul riograndense**, Porto Alegre, v.8, p.181-190, 1972.

WOLT, J.D. **Soil solution chemistry**: applications to environmental science and agriculture. New York. USA: Wiley, 1994. 345p.

WRIGHT, R.J.; BALIGAR, V.C.; AHLRICHS, J.L. The influence of extractable and soil aluminum on root growth of wheat seedlings. **Soil Science**, Baltimore, v.148, n.4, p. 293-301, 1989.

WRIGHT, R.J.; BALIGAR, V.C.; BELESKY, J.D. et al. The effect of phosphate rock dissolution on soil chemical properties and wheat seedling root elongation. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.134, p. 21-30, 1991.