

## A EFICIÊNCIA DO USO DE FÓSFORO PODE SER MELHORADA COM O USO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS? UMA REVISÃO

João Henrique Silva da Luz<sup>1</sup> & Lucas Eduardo Morais Brito<sup>2</sup>

### RESUMO:

Nos solos agrícolas do Brasil, a eficiência de adubação fosfatada é muito baixa (<30%) devido a reações de precipitação, adsorção e adsorção específica que ocorre com P no solo, o que limita sua biodisponibilidade. Desta forma, altas doses de fertilizantes fosfatados minerais (recurso finito e importado) precisam ser aplicadas anualmente para atingir os níveis críticos de P, com a finalidade de manter ou intensificar os rendimentos agrícolas. As substâncias húmicas (SHs) podem alterar a cinética de dissolução dos fertilizantes, alterar a adsorção de P e bioestimular a absorção de P pelas plantas. Porém, atualmente poucos estudos abordam o impacto das SHs na dinâmica de P do solo-planta. Esta revisão apresenta ampla visão sobre os avanços recentes relacionados aos adubos fosfatados e SHs. Será apresentado os mecanismos que SHs interferem na cinética de P no solo, e os efeitos das SHs bioestimulação que favorecem a absorção de P pelas plantas.

**Palavras-chave:** Legacy P, utilização de P, absorção de P, bioestimulantes, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos.

### CAN PHOSPHORUS USE EFFICIENCY BE IMPROVED WITH THE USE OF HUMIC SUBSTANCES? A REVIEW

### ABSTRACT:

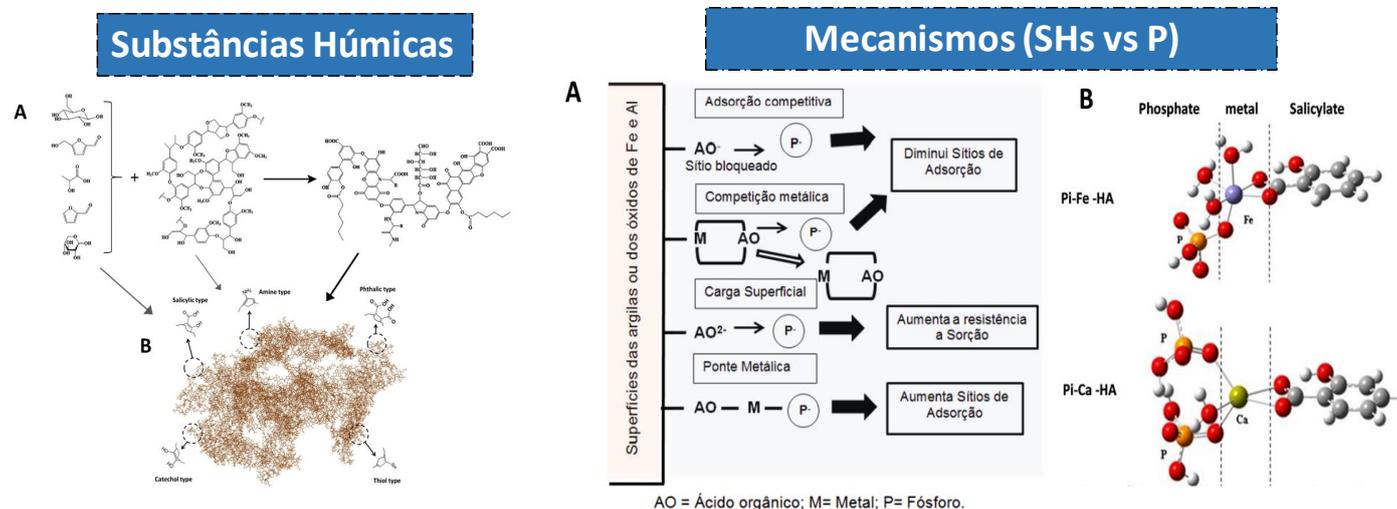
In agricultural soils, especially in Brazil, the efficiency of phosphate fertilization is very low (<30%) due to precipitation reactions, adsorption, and specific adsorption that occurs with P in the soil, limit its bioavailability. Thus, high doses of mineral phosphate fertilizers (finite and imported resources) must be applied annually to reach critical P levels and maintain or intensify agricultural yields. The humic substances (SHs) can alter the dissolution kinetics of fertilizers, change P adsorption and biostimulant P uptake by plants. However, few studies currently address the impact of SHs on soil-plant P dynamics. This review presents a broad overview of recent advances related to phosphate fertilizers and SHs. The mechanisms through which SHs interfere with the kinetics of P in the soil will be presented, as well as the effects of SHs biostimulation that favor the P uptake by plants.

**Keywords:** Legacy P, P acquisition, P uptake, biostimulants, humic acids, fulvic acids.

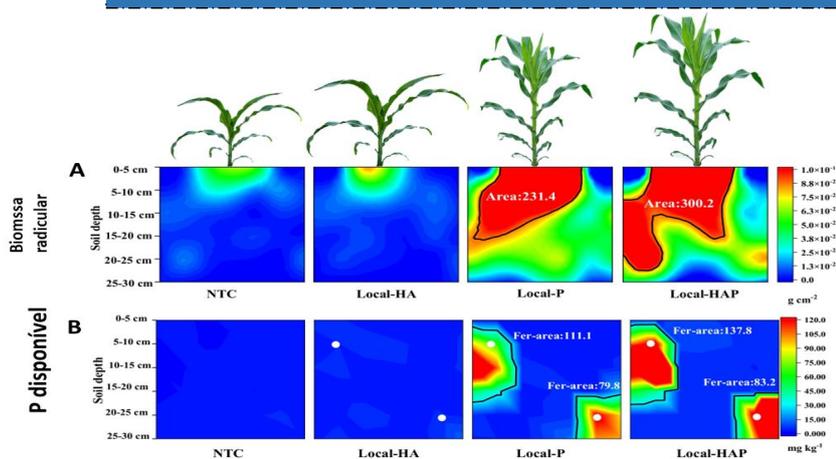
<sup>1</sup>Mestre em Solos e Nutrição de Plantas. Universidade de São Paulo. Piracicaba –SP. [jhluz@usp.br](mailto:jhluz@usp.br); <https://orcid.org/0000-0003-4748-341X>.

<sup>2</sup>Mestrando pelo Programa de Pós-graduação em Produção Vegetal. Universidade Federal do Tocantins. Gurupi-TO. [lucas\\_morais\\_@uft.edu.br](mailto:lucas_morais_@uft.edu.br); <https://orcid.org/0000-0002-1487-795X>.

## RESUMO GRÁFICO



## Resultados experimentais



## INTRODUÇÃO

O fósforo (P), no geral, é o nutriente que mais limita a produção dos agroecossistemas (Lambers, 2022). Isto torna-o um nutriente-chave para o futuro da segurança alimentar-energética-hídrica, com consequências diretas sobre o desenvolvimento socioeconômico mundial. Porém, é um recurso finito, não substituível e geograficamente restrito. Desta forma, a gestão de P é crucial para atingir a meta ODS2 (fome zero e agricultura sustentável), ODS6 (água limpa e saneamento), ODS14 (vida na água) do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas (Langhans et al., 2022).

Um das metas-chave da ODS2 é dobrar a produtividade dos agricultores. Porém, globalmente, as áreas agrícolas em expansão e/ou intensificação exigem altas taxas de aplicação inicial de fertilizantes fosfatados (especialmente em solos tropicais) para atingir o nível crítico de P. No caso do Brasil (com solos de baixo P total), essas taxas chegam a ser 25 a 400% maiores em comparação a países da América do Norte e Europa, e isso fragiliza a sustentabilidade da produção agrícola nos trópicos (Lun et al., 2021).

A produção agrícola depende da biodisponibilidade de P do solo para a absorção das plantas, ou seja, da concentração de ortofosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  ou  $\text{HPO}_4^{3-}$ ) na solução do solo e sua capacidade de reposição do fosfato absorvido pelas plantas (Lambers, 2022). Porém, o P inorgânico (Pi) fornecido pelos fertilizantes minerais é rapidamente precipitado ou adsorvido, transformando-o em formas de menor labilidade para as plantas, ou melhor, em formas de P fixadas no solo. Estas reações, em especial a adsorção tende ao infinito, podem ser reversíveis, porém com baixas taxas de dessorção, principalmente a longo prazo (Barrow, 2022; Weihrauch & Opp, 2018).

O fósforo fixado no solo (Pi ou Po — P inorgânico ou orgânico) possui graus de labilidades decorrentes da sua interação com superfícies minerais, cátions metálicos e compostos orgânicos do solo (Barrow, 2022; Novais et al., 2007; Rheinheimer et al., 2020). O Pi tem alta afinidade para precipitar com cátions como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , como também, ser adsorvido nas superfícies carregadas positivamente no solo, como nos oxihidróxidos de Fe e Al (e.g. Goethita, Hematita, Gibbssita, principais constituintes da fração argila dos solos tropicais), bem como em sítios positivos da matéria orgânica e

nas bordas dos filossilicatos (Novais et al., 2007; Weihrauch & Opp, 2018; Weil & Brady, 2017).

Além disso, os fosfatos podem se ligar à superfície mineral através de troca de ligante (sorção específica), que inicialmente é monodentadas, mas pode evoluir para bidentadas e binucleadas, com aumento da estabilidade da ligação. Com isso, o envelhecimento ou oclusão do P adsorvido aos oxihidróxidos de Fe e Al se dá com o passar do tempo, e isto pode formar compostos poucos ou improváveis de serem biodisponíveis (a curto prazo) as plantas (Rheinheimer et al., 2020; Weihrauch & Opp, 2018).

É, em razão das características dos solos tropicais, que grandes quantidades de fertilizantes são aplicadas para atingir os níveis críticos de P do solo (ou seja, o P necessário para obter 95% de rendimento relativo) (Novais et al., 2007; Weil & Brady, 2017). A aplicação de P em quantidades maiores que requerido pelas plantas resulta na acumulação de P no solo ao longo das safras agrícolas (também chamado P-residual, ou atualmente *Legacy P*) (Pavinato et al., 2020). Uma forma de promover o uso mais eficiente deste nutriente, que na maioria das culturas é <30% (Mogollón et al., 2021; Pavinato et al., 2020), em alguns casos <9% (Yu et al., 2021), é reduzir adsorção e aumento da dessorção de P do solo (Vermeiren et al., 2022), acessar o *legacy P* e aumentar as estratégias de aquisição/absorção de P pelas plantas (Lambers, 2022; Mogollón et al., 2021; Pavinato et al., 2020).

As substâncias húmicas (SHs) do solo ou de composto orgânicos interfere diretamente em propriedades químicas (como a adsorção de fosfato (Antelo et al., 2007; Guppy et al., 2005; Urrutia et al., 2013), física e biológicas do solo (Weil & Brady, 2017)). Aplicadas de forma exógena nas plantas cultivadas podem modular o metabolismo primário e secundário das plantas (Jindo et al., 2020b; Olaetxea et al., 2018), aumenta a eficiência de uso de nutrientes (Gerke, 2021; Jindo et al., 2020a), a qualidade e rendimento das culturas (Li et al., 2022). Além disso, existem esforços para combinar as SHs em fertilizantes fosfatadas para aumentar eficiência do uso de P, devido SHs possuem mecanismos que podem interferir na sintética da dissolução do grânulo (Chen et al., 2021; Guelfi et al., 2022; Jing et al., 2020, 2022; Weeks & Hettiarachchi, 2019; Yang et al., 2021; Zavaschi et al., 2020).

Entender como as SHs, recurso que pode ser obtido de fontes renováveis, pode influenciar na eficiência do uso de P (EUP) pelas plantas é o tema

central desta revisão. Para ampliar nosso estudo, buscamos trabalhos revisados por pares na Web of Science com os seguintes descritores booleanos: (P or phosphorus) and (use or efficiency or utilization) and fertiliz\* and (humic substanc\* or humic or fulvic) and (plant or soil) em agosto de 2022.

Encontramos total de 609 documentos, publicados principalmente pela China (n = 129), Brasil (n = 68) e Estados Unidos (n = 61). Do volume total, 48,1% (n = 293) foram publicados nos últimos cinco anos, e apenas 14 no formato de revisão de literatura. Neste pequeno volume de revisões, apenas cinco abordaram diretamente P e HS's. Weeks & Hettiarachchi, (2019) e Guelfi et al. (2022) focaram no desenvolvimento de novos fertilizantes, Jindo et al. (2020), Gerke (2021), Zhu et al. (2018) e Yang et al., (2021) na alteração da dinâmica de P no solo via ativadores (bioestimulação) de fósforos.

Neste presente estudo buscamos sintetizar os avanços recentes, além de evidenciar os mecanismos que SHs podem alterar a dinâmica de P durante a dissolução do grânulo do fertilizante, no solo e sobre bioestimulação para aquisição de P pelas plantas.

## SUBSTÂNCIAS HUMICAS

As substâncias húmicas (SHs) são produtos do processo de humificação realizado pelo metabolismo microbiano que leva à formação de húmus. As SHs são extraídas de húmus, composto orgânico natural que é proveniente não apenas do solo, mas também de composto, esterco, turfa e, por exemplo, carvões como linhita e leonarditas (Hayes & Swift, 2020).

As substâncias húmicas são aglomeradas (supramoléculas, Figura 1-B) de moléculas heterogêneas e relativamente pequenas de automontagem derivadas da degradação e decomposição de material biológico morto (frequentemente denominada de subproduto ou a própria necromassa microbiana). Estas moléculas formam associações dinâmicas e estabilizadas por ligações de hidrogênio (ligações H) e interações hidrofóbicas. Elas são a parte da matéria orgânica natural do solo e água, afetam os atributos químicos, físicos e biológicos, conseqüentemente, melhoram a fertilidade do solo (Tiwari et al., 2022).

A obtenção das SHs das matérias primas ocorre com extrator alcalino, frequentemente usado

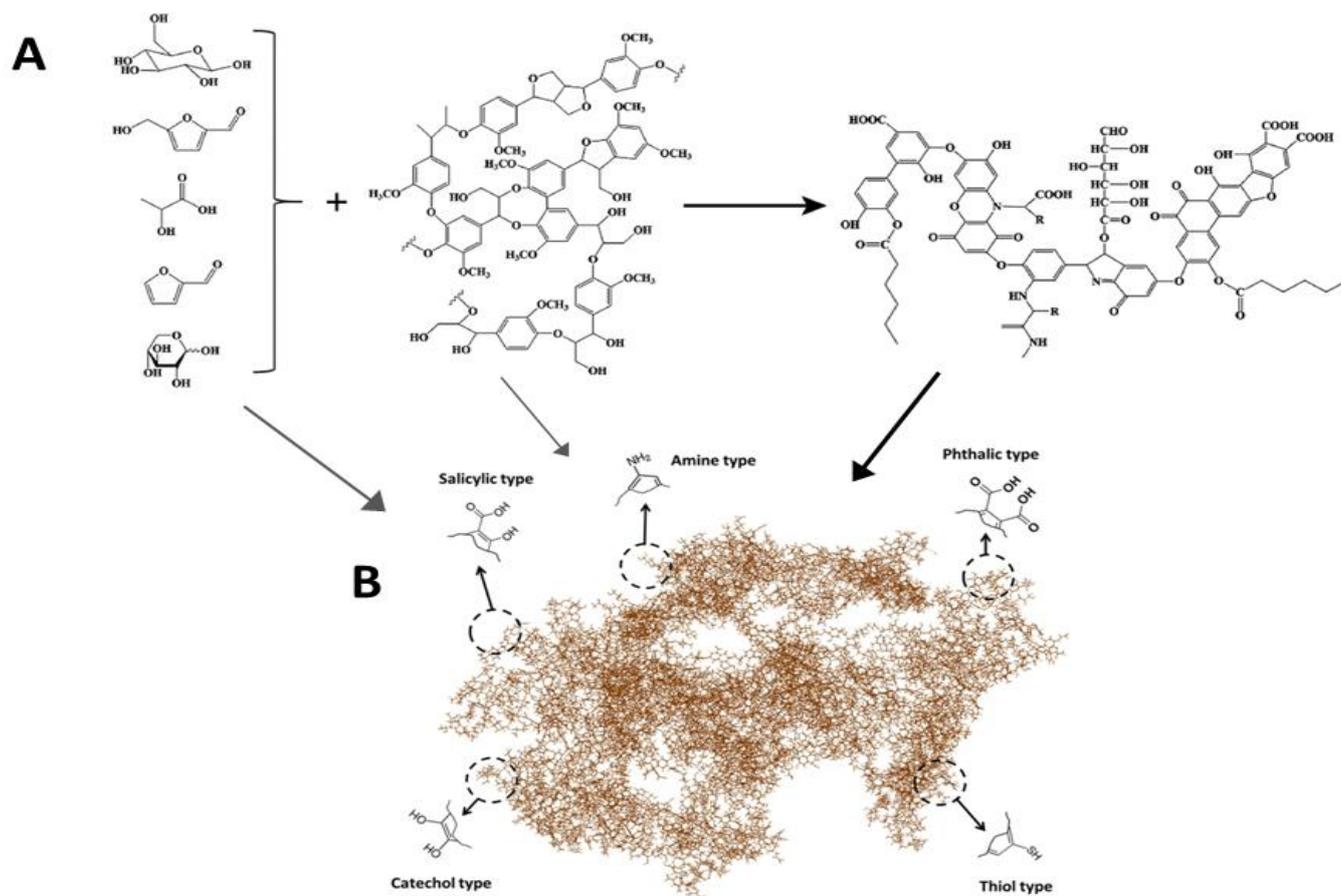
NaOH (mas também KOH ou  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) e são fracionadas em três espécies, conforme solubilidade em condições ácidas ou alcalinas. São elas: ácidos húmicos (HA) é a fração solúvel em condições alcalinas, mas não em condições ácidas ( $\text{pH} < 2$ ), escuro e com maior massa/tamanho molecular; os ácidos fúlvicos (FA), a fração solúvel em todas as condições de pH, coloração amarelo/marrom e com menor massa/tamanho molecular; a humina não é solúvel (independente da faixa de pH), conhecida como a fração mais estabilizada no solo (Figura 1) (Canellas & Santos, 2005).

As duas últimas despertaram interesse na indústria de fertilizantes por serem bioativas no solo-planta. Podem ser usadas de forma separadas (HA vs. FA) ou conjuntas (neste caso, o termo “substâncias húmicas solúveis” é o mais correto para descrição, em vez de somente HS, frequentemente encontrado na literatura) (Hayes & Swift, 2020; Olk et al., 2019).

As diferenças químicas e físicas das SHs variam principalmente com a origem do material e grau de humificação. Porém, o estudo destas diferenças sempre foi com extrações alcalinas e variações da solubilidade. Esta separação de SHs em três frações é operacional e não indica, por exemplo, a existência de três tipos distintos de moléculas orgânicas (Hayes & Swift, 2020).

É em razão deste método que a formação, e até mesmo a existência das SHs, foi recentemente questionada por Lehmann & Kleber (2015), com a justificativa que SHs serem apenas artefatos de laboratórios oriundos desta extração. Isto promoveu tensões científicas, por questionar a base científica de >200 anos de pesquisa, em especial a existência da *International Humic Substances Society* (IHSS).

Esta teoria foi fortemente confrontada com evidências científicas que podem ser encontradas em Hayes & Swift (2020), Olk et al. (2019) e Tiwari et al. (2022). Reconhecidas ou não, os efeitos das SHs na química do solo, formulação de fertilizantes e bioestimulação de plantas-microbioma são fortemente relatados, evidenciados e revisados na literatura recente (Chen et al., 2021; Gerke, 2021; Jindo et al., 2020a, b; Jing et al., 2020, 2022; Olaetxea et al., 2018; Vermeiren et al., 2022; Wang et al., 2022; Weeks & Hettiarachchi, 2019; Yang et al., 2021; Zhu et al., 2018).



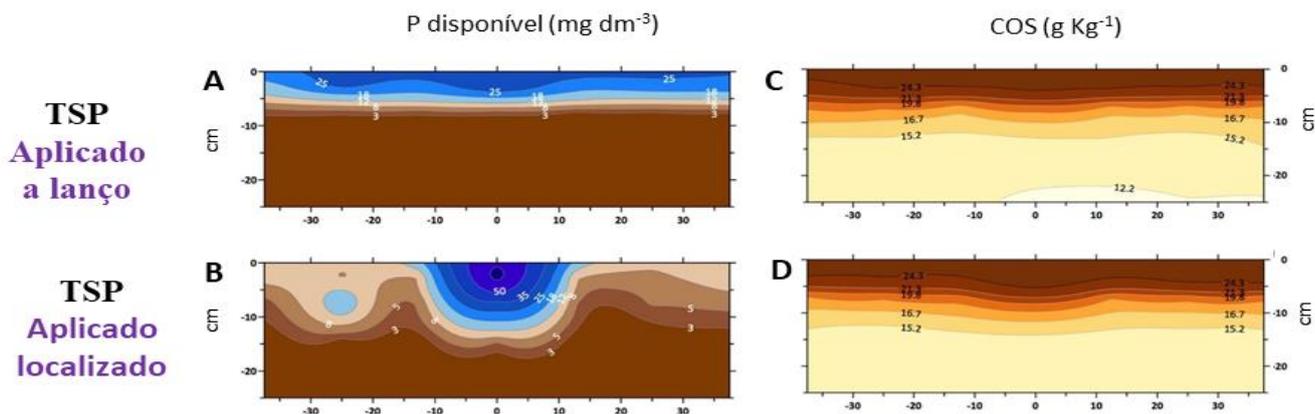
**Figura 1.** Estrutura simplificada de unidade formadoras de substâncias húmicas (A) e estrutura complexa com os principais sítios de ligação de metais (B). Adaptado de Yang & Antonietti (2020) e Olaetxea et al. (2018).

## RELAÇÃO DAS SHs E EUP

O uso sustentável de fertilizantes fosfatados consiste em equilibrar as entradas, aumentar a disponibilidade e absorção de P pelas culturas agrícolas, conseqüentemente, aumentar a eficiência do uso de P (EUP) (Pavinato et al., 2020; Yu et al., 2021). Inicialmente, os motivos que SHs poderia contribuir com EUP foram definidos devidos as fortes evidências globais de longo prazo da relação do teor de P disponível com a matéria orgânica do solo (Guppy et al., 2005; Vermeiren et al., 2022; Wang et al., 2022). Uma meta-análise global recente de Ros et al. (2020), evidenciou que solos com maior teor de MO tem correlação positiva na resposta do rendimento a adubação fosfatada. A resposta foi de 11% em solos com MO <2% para 41-80% com MO

>5%, e isto reflete a competição de P e MO por sítios de ligação em superfícies reativas do solo.

Recentemente, um estudo brasileiro com manejo de P a longo prazo em solo do Cerrado (Latossolo Vermelho) descreveu respostas semelhantes do teor de P mehlich-1 (Figura 2-A-B) com entradas de superfosfato triplo (TSP) (Oliveira et al., 2022). A correlação foi positiva com o teor de carbono do solo (Figura 2 C-D) em 87 e 26% para P manejado superficialmente ou em linha, já com a fração de P orgânico (Po) a correlação aumentou para 98 e 97%. Estas respostas são bem descritas na literatura (Barrow, 2022; Mogollón et al., 2021; Ros et al., 2020; Urrutia et al., 2013; Vermeiren et al., 2022; Weihrauch & Opp, 2018; Yu et al., 2021), no entanto, podem não explicar todos os mecanismos das SHs interferirem no EUP.



**Figura 2.** Distribuição espacial do teor de fósforo disponível aplicado via superfície (A) ou em linha (B) e carbono orgânico total (C e D) de Latossolo Vermelho típico do Cerrado após 16 safras. TSP: superfosfato triplo; COS: teor de carbono orgânico do solo. Adaptado de Oliveira et al. (2022)

### Mecanismos que SHs interferem na dinâmica P do solo

Para explicar os mecanismos de SHs interferirem na EUP, primeiramente usaremos os modelos dos ácidos orgânicos (AOs) alterando a dinâmica de P para atingir a complexidade das SHs. A Figura 1 apresenta o modelo esquemático da complexidade das SHs.

Em solos tropicais ácidos (oxídicos), a mudança do pH na rizosfera e a produção de ácidos orgânicos que competem pelos sítios de adsorção fazem com que o P seja liberado para a solução, por meio da quelação de oxihidróxidos de Fe e Al, e isto aumenta a solubilidade de P no solo. Dentre os ácidos orgânicos mais ativos à disponibilização de P, estão: cítrico, oxálico, glucônico, láctico e málico (Guppy et al., 2005).

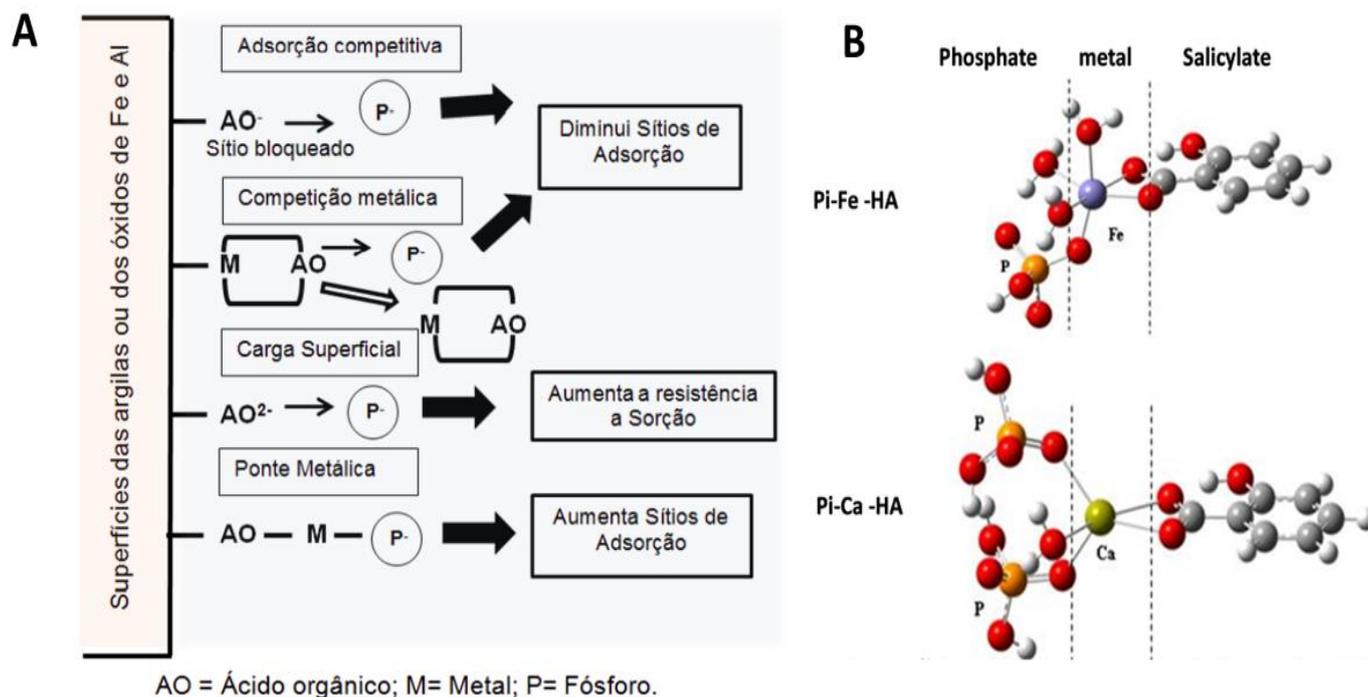
Moléculas orgânicas com maior número de grupos funcionais, como o OH e o COOH, são mais efetivas na competição pelos sítios de adsorção do que aquelas com menor número. Como exemplo, o ácido málico, com um grupo OH e dois COOH, foi mais efetivo em reduzir a adsorção de P do solo que o ácido acético, com apenas um grupo COOH (Pavinato & Rosolem, 2008; Olaetxea et al., 2018).

Apesar desses mecanismos mencionados 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. No entanto, 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 AOs de baixa massa molecular na inibição da adsorção de P no solo (Pavinato & Rosolem, 2008).

Os AOs foram degradados em duas a três horas após a aplicação quando em concentrações realísticas de solo ( $10100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) (Guppy et al., 2005). Neste estudo a umidade, aeração, temperatura e pH do solo foram os fatores que mais influenciaram a atividade microbiana na mineralização de C. Também foi relatado que os ácidos húmicos e fúlvicos diminuem a adsorção de P de 27 a 63 % em Latossolos, 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.

Este estudo de Guppy et al. (2005) foi um dos pioneiros a propor o modelo mais aceito atualmente de como os AOs interferem na dinâmica do fósforo no solo (Figura 3-A). Os AOs podem afetar a adsorção de fosfato por cinco mecanismos diferentes: (I) por competição por sítios de adsorção; (II) por dissolução de adsorventes; (III) por alteração da carga superficial dos adsorventes; (IV) pela criação de novos sítios de adsorção através da adsorção de íons metálicos como  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 3-B); e (V) por retardo do crescimento de cristal de óxidos de alumínio e ferro mal ordenados (Borggaard et al., 2005; Guppy et al., 2005; Urrutia et al., 2013).



**Figura 3.** Mecanismos de compostos de carbono orgânico dissolvidos na disponibilidade de P do solo (A) e esquema de complexos húmicos-(Fe)(Ca)-Fosfato usando salicílico como sítio de ligação modelo em estrutura húmica. AO: ácidos orgânicos; M: metal (Fe, Al, Ca ou Mg). Adaptado de Guppy et al. (2005) e Olaetxea et al. (2018).

A natureza policarboxílica das SHs, como os ácidos húmicos (HA) e o ácido fúlvico (FA), pode ser fortemente adsorvida por óxidos de alumínio e ferro e, portanto, afetar a adsorção de fosfato pelos óxidos, e isto pode reduzir as frações de P de baixa labilidade (Borggaard et al., 2005; Gerke, 2021). Essa associação protege a matéria orgânica do solo (MO) tanto física quanto biologicamente, e em muitas vezes resulta em teores elevados de carbono orgânico (CO) em solos com grande capacidade de sorção. Devido a esta característica de sorção comparável, MO e P podem competir por sítios de sorção, levando, potencialmente, a um aumento na disponibilidade de P com o aumento do conteúdo de MO. Além disso, a sorção de compostos orgânicos pode aumentar a carga negativa na superfície do solo ou diminuir o ponto de carga zero, e isto dificulta a sorção de P (Hayes & Swift, 2020; Tiwari et al., 2022; Vermeiren et al., 2022).

Em estudos de adsorção competitiva, Antelo et al. (2007) observaram que a adsorção de P na goethita de fato diminuiu com a adição de HA (independente se forem adicionados separados ou simultâneos) e a maior redução (45%) ocorreu em pH ácido (4.5) devido maior atração eletrostática da HA.

Outros AOs têm resposta semelhantes (*e.g.* oxalato e citrato), embora com menor magnitude comparado a FA e HA. Além disso, a sorção de SHs a óxidos de Fe pode levar a uma forte redução na área de superfície específica devido à diminuição da microporosidade. As SHs podem se espalhar sobre a superfície de sorção, protegem assim os microporos do P e potencialmente diminuem o envelhecimento do P (Olk et al., 2019; Vermeiren et al., 2022).

Contudo, efeitos indesejados também podem ocorrer. A adição de MO e a disponibilidade de P inclui o aumento da formação de pontes de metal, e isto leva ao aumento da sorção de P (Figura 2-B) (Urrutia et al., 2013). A sorção de P em SHs também depende do pH. Em meio ácido, cátions Fe/Al estão ligados às superfícies carregadas negativamente de substâncias húmicas.

Estes podem ser sítios de sorção para ânions de P após trocas de ligantes de H<sub>2</sub>O ou OH<sup>-</sup>, ou seja, P é ligado a SHs via pontes de Fe e/ou Al e formar complexo ternários SHs-metal-P (Figura 3B). Tais complexos SHs-metal-P não são considerados uma forma de P orgânica, mas inorgânica. Eles podem ligar-se a P dez vezes mais forte do que óxidos de Fe amorfos (por exemplo, goethita). Quando o pH

aumenta, mais e mais grupos ácidos são dissecados das superfícies das SHs, dando-lhes carga negativa. Assim,  $\text{Ca}^{2+}$  pode ser ligado a eles e promover a sorção de ânions P (Gerke, 2021; Guppy et al., 2005; Urrutia et al., 2013; Weihrauch & Opp, 2018).

Os complexos SHs-metal-P são frequentemente abundantes como colóides na solução do solo. A sua estabilidade é dependente do pH. Em meio ácido, suas pontes de  $\text{Fe}^{3+}$  são cada vez mais liberadas e dessorve P da mesma forma. Os ânions orgânicos exsudados pelas raízes das plantas (por exemplo, citrato, oxalato) podem, por exemplo, trocar os cátions metálicos dentro dos complexos SHs-metal-P (Olaetxea et al., 2018; Urrutia et al., 2013; Yang et al., 2021).

## SH NA BIOESTIMULAÇÃO DA AQUISIÇÃO DE P

Para iniciar esta sessão, primeiro definimos o conceito de bioestimulantes de plantas (PBs). Globalmente o mais aceito foi descrito por Du Jardin (2015), que definiu PBs como *“qualquer substância ou microrganismo aplicado às plantas com o objetivo de aumentar a eficiência nutricional, tolerância ao estresse abiótico e/ou características de qualidade da cultura, independentemente do seu teor de nutrientes”*. SHs são uma das principais categorias de PBs, sua aplicação modula respostas desde o nível molecular a morfológico, e conseqüentemente o desenvolvimento e produtividade das culturas. Estas respostas foram extensivamente revisadas recentemente por Gerke, (2021), Jindo et al. (2020a, b), Jing et al. (2020) e Olaetxea et al. (2018).

A variação estrutural das SHs alterará sua atividade biológica. Ao comparar quatro ácidos húmicos de diferentes fontes, Jing et al. (2020) descobriram que os ácidos húmicos com mais grupos carboxílicos e uma alta hidrofobicidade promoveram maior crescimento do sistema radicular do milho. Além disso, os efeitos dos ácidos húmicos na absorção de nutrientes pelas plantas também estão relacionados à sua estrutura (Gerke, 2021).

As estruturas alifáticas, aromáticas, grupos fenólicos e quinonas das SHs interagem com enzimas na célula vegetal e estimulam o metabolismo vegetal, o que promove o crescimento e o rendimento das culturas (Du Jardin, 2015; Olaetxea et al., 2018).

As SHs se comportam como moléculas sinalizadoras na rizosfera e podem promover a produção de fitohormônios. Além disso, os HA têm

efeito mimetizado de auxinas e por isso aumenta a síntese e atividade da membrana plasmática  $\text{H}^+$ -ATPase, uma enzima que converte energia para transporte transmembrana de nutrientes (incluindo P), então energiza transportadores de íons secundários e promove a absorção de nutrientes nas culturas (Gerke, 2021; Jindo et al., 2020b). Este efeito promove o crescimento radicular e modifica a arquitetura radicular, além de modificar a expressão gênica dos principais transportadores radiculares de alta afinidade de fosfato para aumentar a captação de fosfato pela raiz (Olaetxea et al., 2018).

Esta resposta modula o metabolismo primário (fotossíntese, ciclo de Krebs e metabolismos) que desencadeia alterações na expressão gênica e conteúdo de compostos químicos, e especialmente o metabolismo secundário das células vegetais (Olaetxea et al., 2018, Yang et al., 2021). Estas respostas promovem benefícios aos agricultores em campo ou casa de vegetação (Jingo et al. 2020b). Embora não seja uma bala de prata, SHs tem maiores resposta em ambientes de produção estressores (Li et al., 2022).

Os estudos com aplicação de SHs via solo ou principalmente via foliar indicam aumento dos níveis de P na planta (Jingo et al, 2020a). Isto pode ocorrer via mecanismos ilustrados na Figura 1, ou por estimular a MP-ATPase (efeito semelhante a auxinas) que altera a morfologia e crescimento radicular e isto resulta em maior volume de solo explorado (muito bem descrito na literatura). Este último mecanismo também envolve óxido nítrico, ácido abscísico e etileno que podem ser modulados com SHs (Shah et al., 2018).

Alterações no sistema radicular, especialmente na exsudação de compostos orgânicos na rizosfera modulam a atividade e comunidade microbiana rizosférica. Esta alteração pode recrutar ou favorecer microrganismos envolvidos na ciclagem de P do solo, como os mineralizadores ou solubilizadores de fosfatos (Jingo et al, 2020a).

## Fertilizante fosfatado aprimorado com SHs

Os estudos de incubação de SHs ou ácidos orgânicos que mostraram respostas na disponibilidade de P nos solos incentivaram o desenvolvimento de fertilizantes fosfatados aprimorados com SHs (Weeks & Hettiarachchi, 2019). Segundo Guelfi et al. (2022), as hipóteses que as SHs podem melhorar a eficiência dos fertilizantes fosfatados são: (I) como materiais capazes de trocar

cátions; (II) como bloqueadores de sítios de adsorção de fosfato; (3) pela redução da precipitação de P; (IV) pela formação de compostos que contém fosfato e SHs; (V) melhorar o crescimento do sistema

radicular; e (VI) como bioestimulantes para os microrganismos do solo que promovem a solubilização e mineralização do P no solo e são bioestimulantes hormonais para as plantas.

**Tabela 1.** Balanço das frações lábeis de P em relação do teor inicial após 180 dias de incubação em solo argiloso e arenoso fertilizado com superfosfato simples (SSP) e SSP + ácidos húmicos (SSP+HA).

Tratamentos	Pi lábil	Po lábil	Pi mod	Po mod	Pi no-lábil	Po no-lábil
	Solo Argiloso (mg dm <sup>-3</sup> )					
SSP+HA	+104	+7	+49	+74	-19	+11
SSP	+95	+5	+39,3	+100	-43	+18
Δ (HA)	+9	+2	+9,7	-26	-24	-7
P inicial	7,1	39,6	131	156	232,6	125,9
Solo Arenoso (mg dm <sup>-3</sup> )						
SSP+HA	+158	+3,6	+54	+17	-2	+26
SSP	+146	+5,2	+51	+20	-2	-2
Δ (HA)	+12	-1,6	+3	-3	0	+28
P inicial	6,6	3,8	16,9	4,9	40	6,8

P inicial refere-se ao teor de P antes da incubação. Δ (HA): refere-se a diferença promovida pela adição dos ácidos húmicos. Pi: P inorgânico; Po: P orgânico; mod: P moderadamente lábil; No-lábil: P não lábil. O balanço de P é a diferença entre o teor inicial e final.

O fornecimento de P em uma rede de compostos de C pode retardar a migração do ânion para a solução do solo e as taxas de difusão através do aumento da tortuosidade do caminho e/ou exigir decomposição estrutural como um requisito para a exposição ao ambiente (dissolução) (Weeks & Hettiarachchi, 2019).

A adição de 0,7% de HA em superfosfato simples (SSP) avaliado em dois solos contrastantes, Zavaschi et al. (2020) relataram diferença de 12 mg dm<sup>-3</sup> do Pi lábil para o solo arenoso, e 9 mg dm<sup>-3</sup> para o argiloso do uso de SSP+HA (Tabela 1). Neste último solo, o uso de HA reduziu as perdas do Pi do fertilizante para as frações menos lábeis de P do solo em ~47 mg dm<sup>-3</sup>. Curiosamente, no solo arenoso o uso de HA não interferiu nas frações de P moderadamente lábil e Pi não-lábil, porém aumentou em 28 mg dm<sup>-3</sup> o Po não-labil. Isto pode ter ocorrido devido a formação de complexos ternários de SHs-metal-P (Urrutia et al., 2013).

O aumento da disponibilidade de P no solo com HA depende da distribuição granulométrica do solo e da fonte de P utilizada (Rosa et al., 2019). Os autores mostraram que a aplicação de AH combinado com SSP aumenta a solubilidade de P em 17% com 51 mg kg<sup>-1</sup> HA e os teores de P-resina inicial em 19% com 100 mg kg<sup>-1</sup> de HA. Houve aumento do P-residual em 42% com 100 mg kg<sup>-1</sup> de HA no Latossolo argiloso. A aplicação de 51 e 65 mg kg<sup>-1</sup> C-

HA fertilizado com SSP aumentou o acúmulo de P e N na parte aérea da soja em 11% e 13%, respectivamente.

Ácidos húmicos combinado com superfosfato simples (SSP, 67 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup>) apresentou rendimento semelhantes ao dobro de SSP aplicado (112 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup>) sem HA na cultura do trigo, e isto sugere potencial de redução de gastos com fertilizantes (Shafi et al., 2020). Além disso, os autores relataram que HA apresentou os teores mais altos de P disponível, P solúvel em água, concentrações de P pelas plantas e absorção de P em relação ao SSP sem adição de HA.

Efeitos da combinação SHs com fertilizantes fosfatos alteraram não só a dinâmica de P, como também refletiu em resposta fisiológicas com a cultura do milho (Chen et al., 2021). Em dois níveis de P, Chen et al. (2021), relataram aumento da clorofila e fotossíntese da cultura em V12 (importante estágio para a cultura). A fotossíntese, um processo que envolve muitas enzimas, é fortemente afetada pelas concentrações de ortofosfato (Pi) no citosol e no cloroplasto. Os níveis de P mostraram respostas diferentes nas atividades de enzimas relacionadas à fotossíntese.

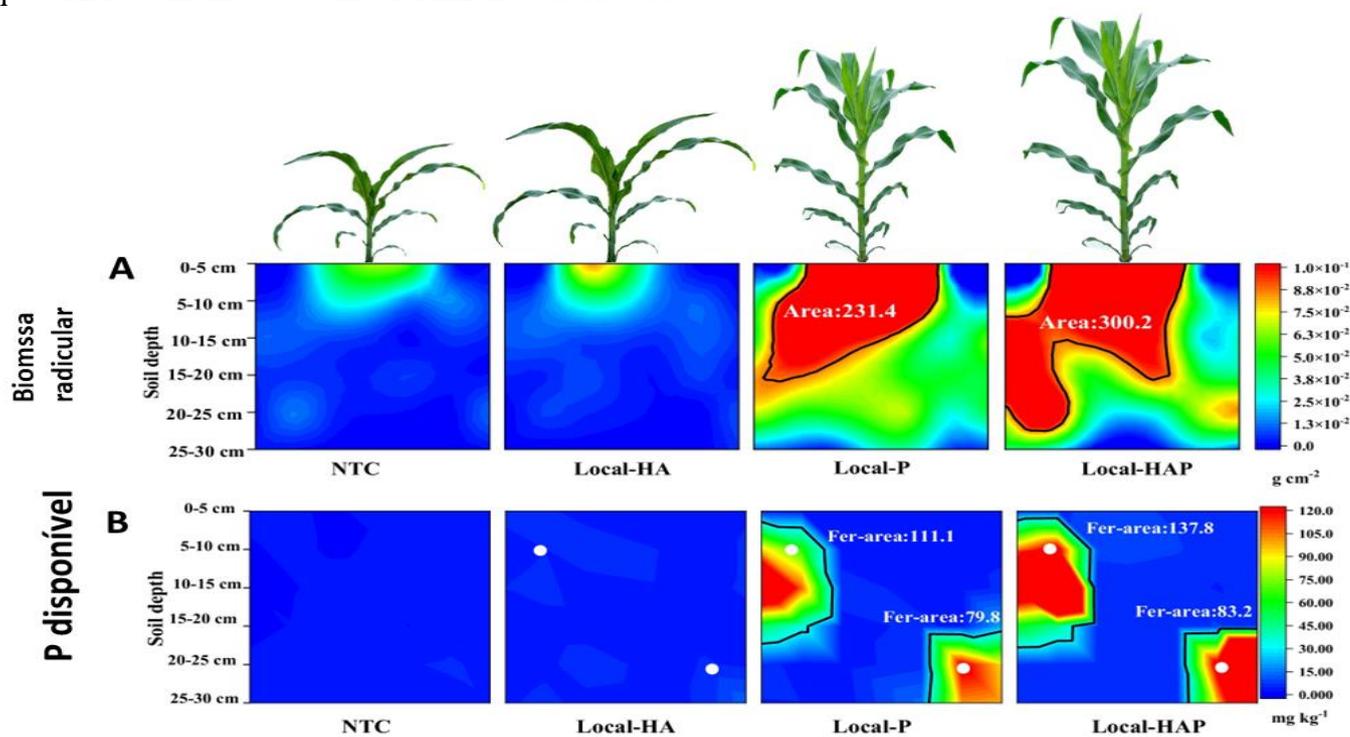
De modo geral, quando não associado a HA, os tratamentos tiveram as atividades da fosfoenolpiruvato carboxilase (PEPC) e piruvato fosfato diquinase (PPDK) mais baixas. O

revestimento com HA além de aumentar a PEPC, PPDK e ATP sintase, também favoreceu maior teor de IAA em 34,6% e o teor de citoninina em 27,2%. Estas respostas resultaram em aumento de 10% no rendimento do milho e na eficiência do uso de P em 27% em duas safras (Chen et al., 2021). Neste mesmo estudo, os autores relataram resposta na atividade da fosfatase na raiz (enzima que converte  $P_o$  em  $P_i$ ). Houve aumento de 17% na fosfatase ácida e 90% na fosfatase alcalina comparada ao controle, e isto sugere que HA combinado com o fertilizante modulou a microbiota da rizosfera.

Com aplicação localizada de P em solo com baixo P disponível ( $5,87 \text{ mg dm}^{-3}$ ) em rizobox e amostragem espacial, Jing et al. (2022) evidenciaram que HA combinado com fertilizante fosfatado

aumentou a área do solo com alto teor de P disponível (Figura 4B). Esta área foi positivamente correlacionada com densidade das raízes, com aumento de 13% promovido pelo HA+P. Estes resultados refletiram no teor foliar, biomassa acumulada do milho e modularam a estequiometria enzimática do solo relacionados a aquisição de C e P pelos microrganismos. Porém, HA localizado sozinho não teve respostas significativas.

Estes resultados sugerem que SHs combinados com fertilizantes fosfatados podem contribuir com aumento da eficiência do uso de P, especialmente em áreas de abertura (primeiro ano de cultivo) onde frequentemente o solo tem maior capacidade de fixar P.



**Figura 4.** Distribuição espacial da densidade da biomassa radicular do milho (A) e teor de P disponível do solo (B) com uso de fertilizante fosfatado revestido com ácidos húmicos. NTC: controle; Local-HA: apenas HA; Local-P: apenas fertilizante P; Local-HAP: fertilizante P sintetizado com adição de HA. Área vermelha com contorno preto representa densidade de raízes  $\geq 0,0875 \text{ g cm}^{-2}$ . Para P disponível, representa área com  $P > 30 \text{ mg kg}^{-1}$ . Adaptado de Jing et al. (2022).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

As substâncias húmicas, especialmente os ácidos húmicos, possui grande potencial para promover maior eficiência do uso de P e aumentar a sustentabilidade nos sistemas agrícolas. O enriquecimento de fertilizantes fosfatados com substâncias húmicas melhora positivamente a

cinética da dissolução do granulo, e reduz perdas de P solúvel para frações de P menos lábeis do solo. Mesmo aplicado nos grânulos, os ácidos húmicos bioestimulou as plantas cultivadas e os microrganismos do solo. Porém, novos estudos são necessários para validar esta resposta em condições de campo, especialmente em solos com alta capacidade de fixar P. Nestes devem incluir uso de

fontes alternativas renováveis para obter as substâncias húmicas e incluir os ácidos fúlvicos que foi negligenciado na literatura recente.

## AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a Universidade de São Paulo (Escola de Superior de agricultura “Luiz de Queiroz”), a Universidade Federal do Tocantins e a revista AGRIES pelo convite de revisão. JHL agradece a FAPESP (Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo, nº 2021/08396-7) e LEB a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, nº 0-001) pelo financiamento das bolsas de estudos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Antelo, J.; Arce, F.; Avena, M.; Fiol, S.; López, R. & Macías, F. (2007). Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate. **Geoderma**, 138(1–2), 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.10.011>

Barrow, N.J. (2022). How understanding soil chemistry can lead to better phosphate fertilizer practice: a 68 year journey (so far). **Plant and Soil**, 476(1–2), 117–131. <https://doi.org/10.1007/s11104-022-05468-4>

Borggaard, O.K.; Raben-Lange, B.; Gimsing, A. L. & Strobel, B. W. (2005). Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides. **Geoderma**, 127(3–4), 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.12.011>

Chen, Q.; Qu, Z.; Li, Z.; Zhang, Z.; Ma, G.; Liu, Z.; Whang, Y.; Wu, L.; Fang, F.; Wei, Z. & Zhang, M. (2021). Coated diammonium phosphate combined with humic acid improves soil phosphorus availability and photosynthesis and the yield of maize. **Frontiers in Plant Science**, 12, 2862. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.759929>

Du Jardin, P. (2015). Plant biostimulants: Definition, concept, main categories and regulation. **Scientia Horticulturae**, 196, 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.021>

Gerke, J. (2021). Review article: The effect of humic substances on phosphate and iron acquisition by

higher plants: Qualitative and quantitative aspects. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 184(3), 329–338. <https://doi.org/10.1002/jpln.202000525>

Guelfi, D.; Nunes, A.P.P.; Sarkis, L.F. & Oliveira, D.P. (2022). Innovative phosphate fertilizer technologies to improve phosphorus use efficiency in agriculture. **Sustainability**, 2022, Vol. 14, Page 14266, 14(21), 14266. <https://doi.org/10.3390/su142114266>

Guppy, C. N.; Menzies, N.W.; Moody, P.W. & Blamey, F.P.C. (2005). Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. **Soil Research**, 43(2), 189–202. <https://doi.org/10.1071/sr04049>

Hayes, M.H.B. & Swift, R.S. (2020). Vindication of humic substances as a key component of organic matter in soil and water. **Advances in Agronomy**, 163, 1–37. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2020.05.001>

Jindo, K.; Canellas, L.P.; Albacete, A.; Santos, L.F. dos, Rocha, R.L.F.; Baia, D.C.; Canellas, N.O.A. & Olivares, F.L. (2020a). Interaction between humic substances and plant hormones for phosphorous acquisition. **Agronomy**, 10(5), 640. <https://doi.org/10.3390/agronomy10050640>

Jindo, K.; Olivares, F.L.; Malcher, D.J.P.; Sánchez-Monedero, M.A.; Kempenaar, C. & Canellas, L. P. (2020b). From lab to field: role of humic substances under open-field and greenhouse conditions as biostimulant and biocontrol agent. **Frontiers in Plant Science**, 11, 426. <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00426>

Jing, J.; Zhang, S.; Yuan, L.; Li, Y.; Lin, Z.; Xiong, Q. & Zhao, B. (2020). Combining humic acid with phosphate fertilizer affects humic acid structure and its stimulating efficacy on the growth and nutrient uptake of maize seedlings. **Scientific Reports**, 2020 10:1, 10(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74349-6>

Jing, J.; Zhang, S.; Yuan, L.; Li, Y.; Zhang, Y. & Zhao, B. (2022). Synergistic effects of humic acid and phosphate fertilizer facilitate root proliferation and

- phosphorus uptake in low-fertility soil. **Plant and Soil**, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11104-022-05486-2>
- Lambers, H. (2022). Phosphorus acquisition and utilization in plants. **Annual Review of Plant Biology**, 73(1). <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-102720-125738>
- Langhans, C.; Beusen, A.H.W.; Mogollón, J.M. & Bouwman, A.F. (2022). Phosphorus for sustainable development goal target of doubling smallholder productivity. **Nature Sustainability**, 5(1), 57–63. <https://doi.org/10.1038/s41893-021-00794-4>
- Lehmann, J. & Kleber, M. (2015). The contentious nature of soil organic matter. **Nature**, 2015 528:7580, 528(7580), 60–68. <https://doi.org/10.1038/nature16069>.
- Li, J.; Van-Gerrewey, T. & Geelen, D. (2022). A meta-analysis of biostimulant yield effectiveness in field trials. **Frontiers in Plant Science**, 13, 1106. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.836702>
- Lun, F.; Sardans, J.; Sun, D.; Xiao, X.; Liu, M.; Li, Z. & Peñuelas, J. (2021). Influences of international agricultural trade on the global phosphorus cycle and its associated issues. **Global Environmental Change**, 69, 102282. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102282>
- Mogollón, J.M.; Bouwman, A.F.; Beusen, A.H.W.; Lassaletta, L.; van Grinsven, H.J.M. & Westhoek, H. (2021). More efficient phosphorus use can avoid cropland expansion. **Nature Food**, 2(7), 509–518. <https://doi.org/10.1038/s43016-021-00303-y>
- Novais, R.F.; Alvarez, V.H.; Barros, N.F.; Fontes, R.L.F.; Cantarutti, R.B. & Lima, J.C. (2007). **Fertilidade do solo** (1st ed.; Vol. 1). Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Olaetxea, M.; Hita, D.; Garcia, C.A.; Fuentes, M.; Baigorri, R.; Mora, V.; Garnica, M.; Urrutia, O.; Erro, J.; Zamarreno, A.M.; Berbara, R.L. & Garcia-Mina, J.M. (2018). Hypothetical framework integrating the main mechanisms involved in the promoting action of rhizospheric humic substances on plant root- and shoot- growth. **Applied Soil Ecology**, 123, 521–537. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2017.06.007>
- Oliveira, L.E.Z.; Nunes, R.S.; Figueiredo, C.C. & Rein, T.A. (2022). Spatial distribution of soil phosphorus fractions in a clayey Oxisol submitted to long-term phosphate fertilization strategies. **Geoderma**, 418, 115847. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.115847>
- Oliveira-Filho, J.S.; & Pereira, M.G. (2020). Analyzing the research on phosphorus fractions and phosphorus legacy in soil: a bibliometric analysis. **Journal of Soils and Sediments**, 20(9), 3394–3405. <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02669-1>
- Olk, D.C.; Bloom, P.R.; Perdue, E.M.; McKnight, D.M.; Chen, Y.; Farenhorst, A.; Senesi, N.; Chin, Y.P.; Schmitt-Kopplin, P.; Hertkorn, N. & Harir, M. (2019). Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters. **Journal of Environmental Quality**, 48(2), 217–232. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0041>
- Pavinato, P.S. & Rosolem, C.A. (2008). Disponibilidade de nutrientes no solo: decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência Do Solo**, 32(3), 911–920. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832008000300001>
- Pavinato, P.S.; Cherubin, M.R.; Soltangheisi, A.; Rocha, G.C.; Chadwick, D.R. & Jones, D.L. (2020). Revealing soil legacy phosphorus to promote sustainable agriculture in Brazil. **Scientific Reports**, 10(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72302-1>
- Rheinheimer, D.S.; Somavilla, A.; Oliveira, L.B. & Tiecher, T. (2020). **Ciclo biogeoquímico do fósforo, diagnóstico de disponibilidade e adubação fosfatada** (1st ed.; Vol. 1). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Ros, M.B.H.; Koopmans, G.F.; Groenigen, K.J.; Abalos, D.; Oenema, O.; Vos, H.M.J.; & Groenigen, J. W. van. (2020). Towards optimal use of phosphorus fertiliser. **Scientific Reports**, 2020 10:1, 10(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74736-z>

- Rosa, S.D.; Silva, C.A. & Maluf, H.J.G.M. (2019). Phosphorus availability and soybean growth in contrasting Oxisols in response to humic acid concentrations combined with phosphate sources. **Archives of Agronomy and Soil Science**, 66(2), 220–235. <https://doi.org/10.1080/03650340.2019.1608527>
- Shafi, M.I.; Adnan, M.; Fahad, S.; Wahid, F.; Khan, A.; Yue, Z.; Danish, S.; Zafar-ul-Hye, M.; Brtnicky, M. & Datta, R. (2020). Application of single superphosphate with humic acid improves the growth, yield and phosphorus uptake of wheat (*Triticum aestivum* L.) in calcareous soil. **Agronomy**, 10(9), 1224. <https://doi.org/10.3390/agronomy10091224>
- Shah, Z.H.; Rehman, H.M.; Akhtar, T.; Alsamadany, H.; Hamooh, B.T.; Mujtaba, T.; Daur, I.; Al-Zahrani, Y.; Alzahrani, H.A.S.; Ali, S.; Yang, S.H. & Chung, G. (2018). Humic substances: Determining potential molecular regulatory processes in plants. **Frontiers in Plant Science**, 9, 263. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.00263>
- Tiwari, J.; Ramanathan, A.; Baudh, K. & Kortad, J. (2022). Humic substances: structure, function and benefits for agro-ecosystem: A review. **Pedosphere**, 32, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.pedsph.2022.07.008>
- Urrutia, O.; Guardado, I.; Erro, J.; Mandado, M. & García-Mina, J. M. (2013). Theoretical chemical characterization of phosphate-metal–humic complexes and relationships with their effects on both phosphorus soil fixation and phosphorus availability for plants. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 93(2), 293–303. <https://doi.org/10.1002/jsfa.5756>
- Vermeiren, C.; Kerckhof, P.; Reheul, D. & Smolders, E. (2022). Increasing soil organic carbon content can enhance the long-term availability of phosphorus in agricultural soils. **European Journal of Soil Science**, 73(1), e13191. <https://doi.org/10.1111/ejss.13191>
- Wang, Z.; Hou, L.; Liu, Z.; Cao, N. & Wang, X. (2022). Using a modified Langmuir equation to estimate the influence of organic materials on phosphorus adsorption in a Mollisol from northeast, China. **Frontiers in Environmental Science**, 10, 571. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.886900>
- Weeks, J.J.; & Hettiarachchi, G.M. (2019). A review of the latest in phosphorus fertilizer technology: possibilities and pragmatism. **Journal of Environmental Quality**, 48(5), 1300–1313. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0067>
- Weihrauch, C.; & Opp, C. (2018). Ecologically relevant phosphorus pools in soils and their dynamics: The story so far. **Geoderma**, 325, 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.02.047>
- Weil, R.R. & Brady, N.C. (2017). **The nature and properties of soils** (15th ed.; Vol. 1). Columbus: Pearson.
- Yang, F.; & Antonietti, M. (2020). Artificial humic acids: sustainable materials against climate change. **Advanced Science**, 7(5), 1902992. <https://doi.org/10.1002/advs.201902992>
- Yang, F.; Sui, L.; Tang, C.; Li, J.; Cheng, K. & Xue, Q. (2021). Sustainable advances on phosphorus utilization in soil via addition of biochar and humic substances. **Science of The Total Environment**, 768, 145106. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145106>
- Yu, X.; Keitel, C. & Dijkstra, F.A. (2021). Global analysis of phosphorus fertilizer use efficiency in cereal crops. **Global Food Security**, 29, 100545. <https://doi.org/10.1016/j.gfs.2021.100545>
- Zhu, J.; Li, M. & Whelan, M. (2018). Phosphorus activators contribute to legacy phosphorus availability in agricultural soils: A review. **Science of the Total Environment**, 612, 522–537. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.095>