



Reações de sorção de P em solo arenoso utilizando colunas de solo⁽¹⁾.

**Luan Nunes de Melo⁽²⁾; João Ítalo de Sousa⁽²⁾, Juliana Zomazete dos Santos⁽³⁾;
Ignacio Hernan Salcedo⁽⁴⁾; Priscila Alves Lima⁽⁵⁾; Vânia da Silva Fraga⁽⁶⁾.**

(1) Trabalho executado com recursos do Cnpq

(2) Estudantes de graduação em Agronomia, Centro de ciências Agrária, Universidade Federal da Paraíba, Areia-PB; luannunesdemelo@gmail.com (3)Doutoranda em Ciência do solo, Centro de ciências Agrária, Universidade Federal da Paraíba; (4)Professor Permanente do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba; (5) Engenheira Agrônoma, Doutora em Ciência do Solo; (6) Professora Associada III, Departamento de Solos e Engenharia Rural, Centro de Ciências Agrária, Universidade Federal da Paraíba.

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade máxima de adsorção do fósforo (CMAP) e determinar seus parâmetros de adsorção em profundidade utilizando coluna de solo. Na área selecionada o solo dominante é o Neossolo Regolítico eutrófico, de textura arenosa a franco-arenosa. As amostras de solos foram coletadas nas profundidades de 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-50 cm e preenchidos em colunas de acrílico com 2,56 cm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento. As reações de sorção-dessorção foram caracterizadas pela equação de Langmuir, a partir de experimentos de deslocamento miscível com solução salina em colunas do solo de cada camada, previamente equilibrado com solução 3mmol L⁻¹ de P. Os melhores ajustes foram para as camadas de 20, 30 e 40 cm e foi na camada de 20 cm que obteve a maior CMAP com 93,3 mg kg⁻¹. A camada de 10 cm obteve menor fósforo adsorvido (Q_{in}). A taxa de dessorção foi muito semelhante entre as cinco camadas; A camada de 10 cm apresentou a menor cinética de dessorção; os maiores valores de Q_{in} foram encontrados nas camadas de 20 e 30 cm já em relação ao k_d os resultados tiveram o sentido contrário do Q_{in}, maior valor nas camadas de 10 e 50 cm, enquanto que nas outras três camadas os resultados foram semelhantes. A maior CMAP foi obtida na camada de 20 cm, o P que estava menos adsorvido no solo (Q_{in}) estava na camada superficial de 10 cm e foi nesta camada que foi menos dessorvido.

Termos de indexação: adsorção de P, sorção máxima, equação de Langmuir.

No Brasil vários são os trabalhos que estudaram o processo de sorção de P no que se refere à quantidade de P adsorvido, mas poucos trabalhos visaram avaliar como isso ocorre ao longo do tempo (Reis et al., 1995). Estudos de sorção de P na região Nordeste são importantes, devido à grande diversidade de solos na região e à falta de estudos abrangentes nesse sentido (Santos, 2010; Corrêa et al., 2011). Entender como ocorre esse fenômeno, e ainda, estimar o máximo e a velocidade com que diversos materiais podem retirar

P de ambientes poluídos é de grande valia para a agricultura e ambientes no mundo.

O estudo da adsorção de P está diretamente relacionado ao uso de isotermas que visam, entre outros dados, caracterizar os solos quanto à capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) e determinar com que energia este P se liga ao solo.

Dentre os modelos de isotermas mais utilizadas destaca-se a de Langmuir, que permite a estimativa da capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) pelo solo (Cunha et al., 1994; Pereira, 1996; Novais e Smyth, 1999).

Por meio da técnica de deslocamento miscível e utilizando modelos físico-matemáticos, quando combinados a dados experimentais de sorção-dessorção oriundos de laboratório ou campo, é possível avaliar a mobilidade de P no solo (Borges Júnior & Ferreira, 2006).

O trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade máxima de adsorção do fósforo a determinar seus parâmetros de adsorção em profundidade utilizando coluna de solo.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de solo estudadas foram coletadas em área de propriedade de agricultura familiar no Sítio Lajêdo do Tetêu, Remígio, Agreste da Paraíba, localizado geograficamente sob as coordenadas 06° 59'31" de latitude Sul e 35° 47'50" de longitude a Oeste do meridiano de Greenwich e a uma altitude de 495 m acima do nível do mar.

Na área selecionada o solo dominante é o Neossolo Regolítico eutrófico (Embrapa, 2006), de textura arenosa a franco-arenosa.

As amostras de solo foram coletadas nas profundidades de 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-50cm em seguida foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas em peneira com abertura de 2 mm. Em seguida o solo foi preenchido em colunas de acrílico com 2,56 cm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento. Para saturar o solo com o fósforo foi utilizado uma solução de P a 3 M (83 mg L⁻¹) de fosfato de potássio (KH₂PO₄) e uma solução salina de cloreto de cálcio (CaCl₂) 0,001 M e cloreto de potássio (KCl) 0,001 M. A saturação das colunas de



solo foi realizada por um fluxo ascendente muito lento, em torno de 24 horas, de forma a expulsar todo o ar dos poros até atingir os 10 cm da coluna de solo. O contato solo: solução foram mantido por 3 dias consecutivos.

O deslocamento miscível do P nas colunas foi realizado de forma descendente, utilizando-se bomba peristáltica IPC Ismatec, com 8 canais, conectada por capilares à extremidade superior da coluna utilizando-se a solução salina (CaCl_2 e KCl) com uma vazão média de $3,64 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. O efluente foi coletado em alíquotas com tempo pré-fixado, utilizando-se um coletor de frações automático Gilson FC206. As concentrações de P nas alíquotas foram medidas até que atingissem valores inferiores a $0,4 \text{ mg L}^{-1}$, encerrando o processo de lixiviação. O fósforo coletado foi quantificado por colorimetria, conforme Murphy & Riley (1962).

Os dados de eluição de P das colunas das cinco camadas estudadas foram ajustados nas equações 5 e 6 propostas por Van der Zee & Van Riemsdijk (1991) para a obtenção do P adsorvido na superfície do solo (fase sólido) e o P da solução do solo (fase líquida).

$$Q^* = \sum_{j=1}^{n1} \{V_j C_j - V_P (C_{j-1} - C_j)\} \quad (5)$$

Q^* = fósforo dessorvido (mg kg^{-1})

V_j = volume do efluente coletado na $j^{\text{ésima}}$ amostra (cm^3)

C_j = concentração de P do efluente na $j^{\text{ésima}}$ amostra (mg kg^{-1})

V_P = volume de poros (cm^3)

C_{j-1} = concentração de P do efluente na $j-1^{\text{ésima}}$ amostra (mg kg^{-1})

$$Q = Q^* - Q_{j-1} + Q_R \quad (6)$$

Q = fósforo adsorvido (mg kg^{-1})

Q_{j-1} = fósforo dessorvido (mg kg^{-1})

Q_R = fósforo residual no solo (mg kg^{-1})

Para encontrar o fósforo residual no solo (Q_R) foi realizado o procedimento recomendado por Van der Zee & Van Riemsdijk, (1986) utilizando-se fitas de papel saturadas com Fe para retirar o P remanescente na superfície do solo após o deslocamento miscível.

A partir dos dados obtidos nos ensaios de dessorção de P com fitas de Fe, o fósforo adsorvido na superfície do solo (Q_{in}) e a taxa de dessorção (k_d) foram estimados segundo a equação 7 utilizando o programa Sigma Plot 10 (Systat Software, 2006).

$$Q^*(t) = Q_{in} \{1 - \exp(-k_d t)\} \quad (7)$$

sendo que:

Q^* = fósforo dessorvido (mg kg^{-1});

Q_{in} = fósforo adsorvido (mg kg^{-1});

k_d = taxa de dessorção (h^{-1});

t = tempo (h)

Os dados experimentais foram submetidos aos modelos da isoterma de Langmuir.

A isoterma de Langmuir descreve um processo de adsorção rápida e reversível na superfície de oxi-hidróxidos e metal-fosfatos presentes no solo, descrita pela equação cinética seguinte (Van der Zee & Van Riemsdijk, 1986):

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = k_a C(Q_m - Q) - k_d Q \quad (8)$$

k_a = constante de adsorção ($\text{L kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)

k_d = constante de dessorção (h^{-1})

No equilíbrio ($\partial Q / \partial t = 0$) a isoterma é descrita pela seguinte equação:

$$Q = \frac{K_L Q_m C}{1 + K_L C} \quad (9)$$

Q = quantidade de fósforo adsorvido (mg kg^{-1});

K_L = energia de ligação do fósforo ($\text{dm}^3 \text{ kg}^{-1}$);

Q_m = CMAP = capacidade máxima de fósforo adsorvido (mg kg^{-1})

C = concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg dm^{-3})

Os ajustes dos dados experimentais pelas equações de Langmuir e a determinação dos respectivos parâmetros foram realizados com o programa Sigma Plot 10 (Systat Software, 2006) utilizando regressão não - linear.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantidade máxima de P adsorvido (CMAP) é usualmente determinada por experimentos em batelada, mas pode também ser determinada por deslocamento miscível, após equilibrar o solo com uma solução de P de concentração elevada (Schoumans e Groenendijk, 2000; Soares e Casagrande, 2009).

A Figura 1, mostra os dados estimados da isoterma que foi obtida otimizando os dados com a equação de Langmuir que resultou na energia de ligação entre o adsorvato e adsorvente (K) e na capacidade máxima adsorção de P (CMAP).

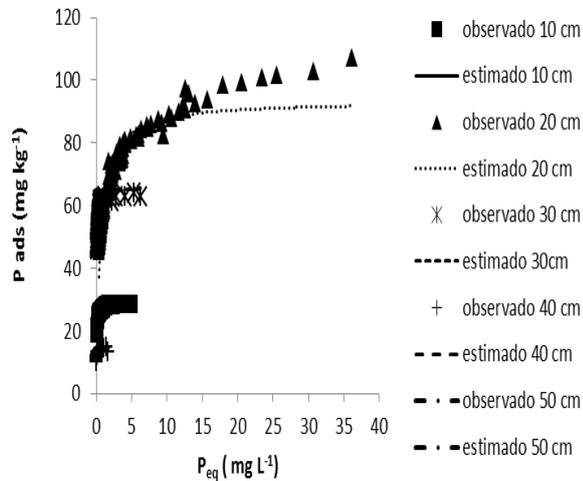


Figura 1. Isotermas de adsorção de Langmuir construídas a partir de observações e estimativas para obter o valor K e CMAP, para as camadas 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-50 cm. Juliana não tem como melhorar a resolução desse gráfico? Diminuir o tamanho dos pontos plotados e ajustar os eixos X e Y pois está muito espremido.

Os elevados coeficientes de correlação obtidos, a partir das equações linearizadas de Langmuir (Tabela 2), indicam que o modelo de adsorção foi significativamente capaz de estimar a adsorção de P nos solos.

Os parâmetros ajustados pela isoterma de adsorção de Langmuir estão apresentados na Tabela 2. Os melhores ajustes foram para as camadas de 20, 30 e 40 cm, enquanto que na camada 10 e 50 cm o coeficiente de determinação da equação de Langmuir mostrou uma marcada redução.

A camada de 20 cm obteve a maior CMAP com 93,3 mg kg⁻¹ (Tabela 2).

Tabela 2. Parâmetros de isotermas obtidos pela equação de Langmuir.

Profundidade cm	K _L L kg ⁻¹	CMAP mg kg ⁻¹	r ²
10	58,6	26,8	0,79
20	1,60	93,3	0,91
30	15,3	66,1	0,94
40	69,4	14,1	0,95
50	201	27,3	0,89

K_L -energia de ligação entre o adsorvato e adsorvente, Langmuir; CMAP – capacidade máxima adsorção de P; r² – coeficiente de determinação.

O fósforo contido apresentou uma cinética de dessorção rápida na fase inicial, tornando-se lenta ao longo do tempo, mantendo-se constante ao final da reação (Figura 2). A quantidade de fósforo extraído pelas fitas-Fe aumentou exponencialmente com o aumento do tempo em todas as camadas, porém a primeira extração com fitas-Fe retira o fósforo adsorvido com menor energia e à medida que esse se esgota, as quantidades removidas pela fita-Fe tornam-se pequenas porque a energia de ligação do fosfato com os colóides aumenta. No ensaio com fitas-Fe, o P na camada 10 cm foi o que encontrou-se menor fósforo adsorvido (Q_{in}). A taxa de dessorção foi muito semelhante entre as cinco camadas (Tabela 4). A camada de 10cm apresentou a menor cinética de dessorção (Figura 2).

O fósforo adsorvido (Q_{in}) e a taxa de dessorção (k_d) foram encontrados com base em cinética de primeira ordem - equação 10 (van der Zee & Gjaltema 1992). Por meio desta cinética pode encontrar o Q_{in} no solo e observou-se que os maiores valores foram encontrados nas camadas de 20 e 30 cm.

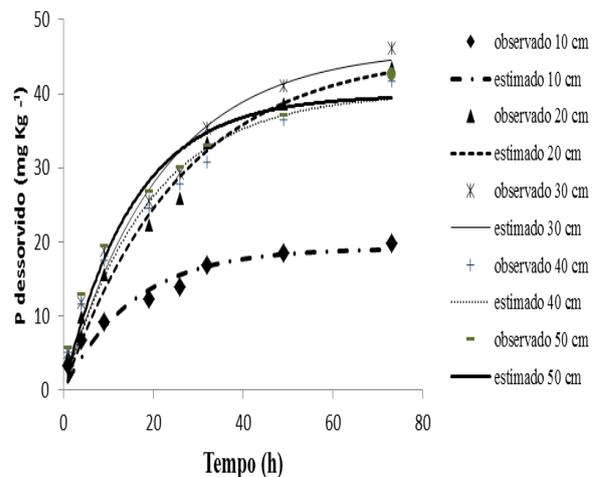


Figura 2. Cinética de dessorção de P utilizando fitas-Fe em cinco profundidades de solo 10, 20, 30, 40 e 50 cm.

Em relação ao k_d os resultados tiveram o sentido contrário do Q_{in}, maior valor nas camadas de 10 e 50 cm, enquanto que nas outras três camadas os resultados foram semelhantes (Tabela 3).

O P que estava menos adsorvido no solo estava na camada superficial de 10 cm e foi nesta camada que foi menos dessorvido, novamente o Carbono Orgânico do solo tendo um papel fundamental para a disposição do P no solo.



Tabela 3. Parâmetros da cinética de dessorção de fósforo no solo nas profundidades 10, 20, 30, 40 e 50 cm.

Profundidade cm	Pads mg kg ⁻¹	Kd h ⁻¹	r ²
10	19,1	0,06	0,93
20	45,7	0,04	0,97
30	46,1	0,05	0,96
40	40,1	0,05	0,95
50	39,8	0,06	0,95

Q_{res} – fósforo adsorvido; K_d – taxa de dessorção; r² – coeficiente de determinação

CONCLUSÕES

A maior CMAP foi obtida na camada de 20 cm.

O P que estava menos adsorvido no solo (Q_{in}) estava na camada superficial de 10 cm e foi nesta camada que foi menos dessorvido. Já, a taxa de dessorção foi muito semelhante entre as cinco camadas estudadas.

REFERÊNCIAS

BORGES JÚNIOR, J. C. F. & P. FERREIRA A. Equações e programa computacional para cálculo do transporte de solutos do solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. Campina Grande. v.10, n.3, p.604–611, 2006.

BRASIL - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da União* de 18/03/2005. Brasília, 2005.

CORRÊA, R. M.; NASCIMENTO, C. W. A. E ROCHA, A. T. Adsorção de fósforo em dez solos do Estado de Pernambuco e suas relações com parâmetros físicos e químicos. *Acta Scientia rum Agronomy*, Maringá, v. 33, n. 1, p. 153-159, 2011.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.

MURPHY, J.; J. P. RILEY. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. *Analytica Chimica Acta*, 27, 31-36, 1962. NOVAIS, R.F. & SMYTH, T. J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.

REIS, C.; FABRIS, J.D.; NOVAIS, R.F.; BAHIA FILHO, A.F.C.; SANTANA, D.P.; CURI, N.; COEY, J.M.D. Cinética de sorção de fósforo em alguns solos de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.19, p.337-344, 1995.

SANTOS, H. C. Cinética de sorção e disponibilidade de fósforo em função do tempo de contato do fósforo com o solo. 2010. 56 f. Tese (Doutorado agronomia), Areia. 2010.

SCHOUMANS, O. F.; GROENENDIJK, P. Modeling soil phosphorus level and phosphorus leaching from agricultural land in the Netherlands. *Journal of Environmental Quality*. 29: 111-116, 2000.

SHARPLEY, A. N.; HALVORSON, A. D. The management of soil phosphorus availability and its transport in agricultural runoff. In: LAL, R. (ed.) *Soil processes and water quality*, Boca Raton, Lewis Publishers, p.1-84, 1994.

SOARES, M. R. & CASAGRANDE, J. C. In: RIBEIRO, M. R.; NASCIMENTO, C. W.; RIBEIRO FILHO, M. R. & CANTALICE, J. R. B. *Tópicos em Ciência do Solo*. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009, p. 71-184.

VAN DER ZEE, S. & GJALTEMA, A. Simulação de transporte de fosfato em colunas de solo. I. O desenvolvimento do modelo. *Geoderma*, 52: 87-109, 1992.

VAN DER ZEE, S. E. A. T. M.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Model for the reaction kinetics of phosphate with oxides and soil In: G. H. BOLT et al. (Eds.) *Interactions at the Soil Colloid – Soil Solution Interface*, Netherlands, 205-239, 1991.

**XXXV Congresso
Brasileiro de
Ciência do Solo**

CENTRO DE CONVENÇÕES - NATAL / RN



**O SOLO E SUAS
MÚLTIPLAS FUNÇÕES**
02 a 07 DE AGOSTO DE 2015