

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

ADSORÇÃO DE FOSFATO EM SOLOS COM CARÁTER ÁCRICO AVALIADA POR UM MODELO DE COMPLEXAÇÃO DE SUPERFÍCIE⁽¹⁾

J.C. CASAGRANDE⁽²⁾ & O.A. CAMARGO⁽³⁾

RESUMO

Foi estudada, em 1993, a aplicação de um modelo de complexação de superfície para a verificação do efeito do pH e da concentração de fosfato na solução do solo sobre a adsorção de fósforo em dois latossolos roxos ácricos da região Norte do Estado de São Paulo. Utilizaram-se amostras superficiais e em profundidade, na maior expressão do horizonte B. Para alterar o pH, as amostras foram incubadas com doses crescentes de carbonato de cálcio e de ácido clorídrico. Para obtenção das curvas de adsorção, as amostras foram equilibradas com uma solução de cloreto de cálcio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ contendo de zero a 1.200 mg dm^{-3} de P. A elevação da concentração de fosfato na solução de equilíbrio resultou em maior adsorção em toda a faixa de pH estudada. Os potenciais eletrostáticos iniciais tornaram-se mais negativos com a elevação do pH. Mesmo com a variação do parâmetro ajustável - adsorção máxima - obteve-se boa simulação da adsorção de fosfato, gerando diferentes valores de potenciais eletrostáticos. Embora o modelo não apresente valores reais para o potencial eletrostático, foi eficiente na simulação da adsorção de fosfato em função do pH e da concentração de fósforo em equilíbrio na solução do solo. A adsorção de fosfato foi mais influenciada pela concentração de fósforo que pelo pH.

Termos de indexação: modelo de complexação, adsorção de fósforo, solos ácricos.

SUMMARY: *EVALUATION OF THE ADSORPTION OF PHOSPHATE IN ACRIC SOILS USING A SURFACE COMPLEXATION MODEL*

The application of a surface complexation model to determine the effect of the pH and the phosphate concentration in the soil solution on the adsorption of phosphorus in two acric soils, was evaluated. Surface and subsurface samples were collected from two Oxisols of Ribeirão Preto and Guairá, northern of the State of São Paulo, Brazil, in 1993. The samples were incubated with increasing amounts of calcium carbonate and hydrochloric acid to change the pH. The adsorption curves were obtained by equilibrating the samples with a 0.01 mol L^{-1} calcium

⁽¹⁾ Parte do trabalho apresentado pelo primeiro autor, como Tese de Doutorado, na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz/USP, Piracicaba/SP e no XXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo em Viçosa (MG). Recebido para publicação em dezembro de 1995 e aprovado em maio de 1997.

⁽²⁾ Professor Adjunto do Departamento de Recursos Naturais e Proteção Ambiental do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 153, CEP 13600-970 Araras (SP).

⁽³⁾ Pesquisador Científico do Instituto Agrônomo, Caixa Postal 28, CEP 13001-970 Campinas (SP). Com bolsa do CNPq.

chloride solution containing from zero to 1,200 mg dm⁻³ of P. The increase of the phosphate concentration in the equilibrium solution resulted in a higher adsorption of phosphate for any pH studied. The electrostatic potentials became more negative as the pH increased. Despite the variation of the adjustable parameter maximum adsorption, a good simulation of the phosphate adsorption was obtained, generating different electrostatic potentials. Although the model did not presented real values for the electrostatic potentials, it was efficient in simulating the phosphate adsorption data as a function of the pH and of the concentration of phosphorus in equilibrium in the soil solution. The phosphate adsorption was more affected by the phosphorus concentration than by the pH values.

Index terms: complexation model, phosphorus adsorption, acid soils.

INTRODUÇÃO

A adsorção de fosfato tem sido objeto de estudo em todo o mundo, principalmente a partir da segunda metade do século. As pesquisas desenvolvidas contemplam, principalmente, o efeito da concentração do íon adsorvido e do pH da solução suporte para a adsorção, entre outros aspectos.

O efeito da elevação do pH sobre a adsorção de fosfato é controverso, podendo causar seu aumento, diminuição ou ausência (Haynes, 1982). De acordo com o modelo tetraplanar, a adsorção de fosfato pode ser interpretada por meio do efeito do pH sobre o potencial eletrostático da superfície de adsorção dos colóides do solo e a proporção de íons fosfatos presentes em solução (Barrow, 1987). O aumento da concentração de fosfato na solução do solo, por sua vez, eleva a quantidade adsorvida. No entanto, os aumentos são decrescentes, segundo Barrow (1983), pelo fato de a superfície dos colóides do solo tornar-se mais negativa a cada incremento na adsorção de fosfato.

A interação de ânions com a superfície dos colóides do solo foi inicialmente apresentada por Olsen & Watanabe (1957), por meio das equações de adsorção de Langmuir e Freundlich, que foram amplamente difundidas para este tipo de estudo. Embora tais equações sejam ainda amplamente usadas, elas não oferecem informações a respeito dos mecanismos químicos envolvidos na adsorção, constituindo-se apenas num procedimento de ajuste de curva (Sposito, 1982; Goldberg, 1983).

Os modelos químicos ou de complexação de superfície tentam dar uma descrição molecular do fenômeno de adsorção em condições de equilíbrio. Esses modelos foram desenvolvidos a partir de estudos com óxidos minerais puros, com interface reversível e em solução aquosa. Sua aplicação tem sido estendida para solos com cargas elétricas variáveis, com adaptações, pois aqui ocorre uma mistura de componentes (óxidos, argila silicatada e húmus).

O comportamento anfótero de colóides do solo já foi apontado por Mattson (1932). Os principais componentes que apresentam cargas elétricas variáveis são a caulinita, óxidos, matéria orgânica e alofanos. De acordo com EUA (1990), as cinco principais ordens que reúnem a maioria dos solos com cargas variáveis são: Alfisol, Andisol, Oxisol, Spodosol e Ultisol. Cerca

de 10% dos solos de regiões temperadas apresentam superfície anfótera, enquanto, no mínimo, metade dos solos dos trópicos revelam propriedades de carga variável, representando milhões de hectares (Uehara & Gillman, 1985). Apenas a área brasileira sob vegetação de cerrado, onde há predominância desses solos, apresenta cerca de 100 milhões de hectares de latossolos (oxissolos).

Os modelos químicos (tetraplanar, triplanar, diplanar, de capacitância constante e pK) apresentam características comuns (Goldberg, 1992): (a) o balanço de carga da superfície nos óxidos (Sposito, 1984, 1989) é dado por:

$$\sigma_H + \sigma_{EI} + \sigma_{EE} + \sigma_D = \sigma_z \quad (1)$$

onde σ_H = carga líquida do próton seletivamente adsorvido ou desorvido; σ_{EI} = carga gerada pelo grupo funcional de superfície e o íon, com exceção de $H^+ + OH^-$, na ausência de molécula de água (complexo de esfera interna, representado por íons adsorvidos especificamente); σ_{EE} = complexo de esfera externa, representado pela adsorção não específica (ligação eletrostática) e σ_D = carga dissociada ou difusa, neutralizada pelos íons do eletrólito em solução que não formam complexos com grupos funcionais de superfície; (b) potencial eletrostático: todos os modelos de complexação de superfície contêm esse fator de correção coulombiano ($e^{-\psi_F/RT}$) que leva em conta o efeito entre a carga da superfície e o íon; (c) parâmetros ajustáveis: com algumas variações entre modelos (constante de equilíbrio, capacitância, adsorção máxima, etc).

Uma ampla revisão sobre os modelos existentes é apresentada por Goldberg (1992). O maior avanço desses modelos foi considerar a espécie iônica e a superfície adsorvente como espécies eletricamente carregadas (Goldberg, 1983).

Este trabalho teve por objetivo aplicar o modelo tetraplanar de complexação de superfície à adsorção de fosfato em dois latossolos com caráter árido do Estado de São Paulo, para verificação do efeito do pH e da concentração de fosfato na adsorção desse ânion.

MATERIAL E MÉTODOS

Considerações sobre o modelo - O modelo tetraplanar foi desenvolvido em superfícies de carga

variável de óxido mineral artificialmente sintetizado, a goethita (Bowden et al., 1977, 1980; Barrow et al., 1980, 1981, e Barrow, 1987). A figura 1 ilustra o modelo.

Os íons são dispostos em quatro planos de adsorção, sendo o H⁺ e o OH⁻ componentes da superfície (plano s), enquanto o fosfato se localiza no plano a e os íons do eletrólito residem no plano β e d. Supõe-se que ânions fortemente adsorvidos, como o fosfato, tornam-se parte da superfície e, conseqüentemente, toda a carga desenvolvida no plano a é também considerada como carga de superfície. A carga do fosfato adsorvido pode ser balanceada por dois caminhos: (a) ganho de prótons ou liberação de hidroxilas pelo plano s; (b) adsorção de cátions ou desalojamento de ânions do eletrólito do plano β. O modo pelo qual o balanço de carga é atingido determina a carga líquida da superfície.

Uma característica importante do modelo é que o efeito do pH se manifesta na forma de alteração do potencial eletrostático de superfície e do balanço dos íons presentes em solução. Quando o potencial é positivo, a adsorção aniônica é favorecida, ocorrendo o inverso quando ele é negativo, isto é, a adsorção aniônica diminui à medida que o pH aumenta. Por outro lado, a adsorção catiônica aumenta com a elevação do pH. A concentração dos ânions fosfatos presentes em solução também variam com o pH. À medida que ele aumenta, aproximando-se do pK (o valor 7,2 representa o equilíbrio entre as espécies H₂PO₄⁻ e HPO₄²⁻), a concentração do íon divalente aumenta. Esse efeito tenderá a elevar a adsorção em contraposição ao efeito da elevação do pH sobre o potencial da superfície. A elevação do pH é resultado da remoção de H⁺ da solução pela superfície coloidal, o que propicia maior dissociação do ácido H₃PO₄ e/ou da espécie H₂PO₄⁻, elevando a concentração da espécie divalente em solução e promovendo, portanto, maior adsorção de P pela elevação da concentração iônica da solução. Entretanto, à medida que o valor de pK é ultrapassado, ocorrem aumentos menores na concentração do íon, passando a dominar o efeito de alteração (diminuição) do potencial. Bowden et al. (1980) verificaram que a adsorção de fosfato pode ser totalmente explicada, admitindo-se que apenas o íon fosfato divalente HPO₄²⁻ reaja com a superfície.

Sendo uma superfície neutra representada por OH - S - OH₂, as reações para surgimento de cargas dão-se, de acordo com Bowden et al. (1977), da seguinte maneira:

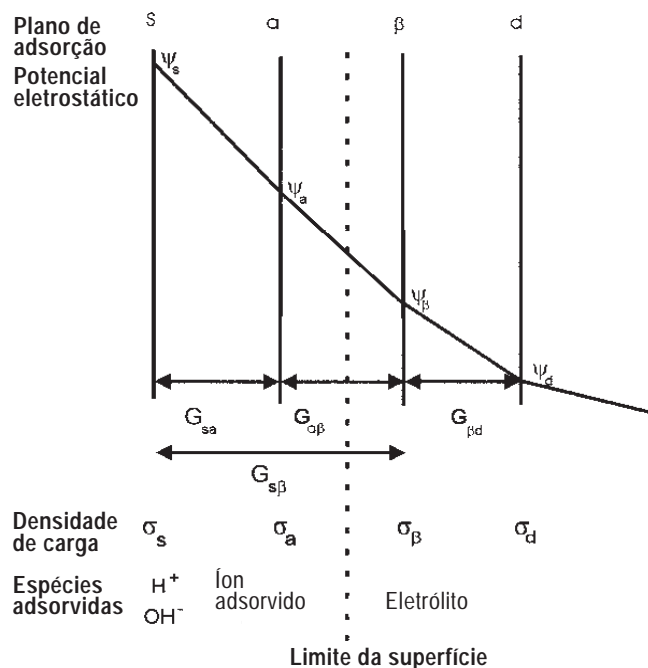
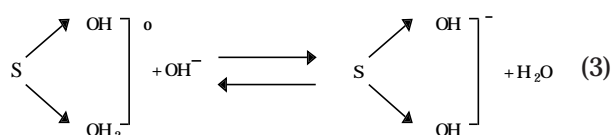
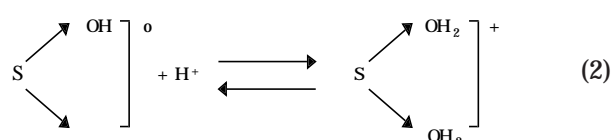


Figura 1. Representação esquemática da distribuição de carga e mudança do potencial do modelo tetraplanar quando ânions fosfatados são adsorvidos por uma superfície plana ideal (Bowden et al., 1981).

Com a diminuição do pH, surgem cargas positivas e, com a elevação, cargas negativas. Um conjunto complexo de equações é usado para descrever a carga e o potencial elétrico nas camadas, o que é detalhadamente mostrado em Barrow (1987).

Para solos, devido à mistura de materiais de cargas variáveis, houve necessidade de adequação do modelo tetraplanar (Barrow, 1983, 1985, 1987). Na prática, o que realmente interessa é a estimativa do valor do potencial elétrico (ψ) e a maneira pela qual ele varia com o pH e com diferentes níveis de adsorção.

A reação do fosfato com uma superfície de carga variável formando complexos de esfera interna pode ser representada pela equação:

$$a_{is} = K a_i \exp [- Z F \psi_a / RT] \quad (4)$$

onde a_{is} é atividade do íon na superfície do colóide; a_i, a atividade em solução; K, a constante de ligação, característica do íon e da superfície considerada; Z, a valência do íon, ψ_a, o potencial eletrostático no plano de adsorção a; F, a constante de Faraday; R, a constante dos gases e T, a temperatura absoluta.

A atividade de superfície do íon pode ser considerada igual à taxa de sítios ocupados em relação aos sítios disponíveis, ou seja, θ/1-θ, onde θ é a proporção de sítios ocupados pelo íon adsorvido:

$$a_{is} = \frac{\theta}{1 - \theta}, \text{ portanto, } \theta = \frac{a_{is}}{1 + a_{is}} \quad (5)$$

Retomando a equação (4) e fazendo as devidas substituições, obtém-se:

$$\theta = \frac{K \sigma \alpha c \exp[-ZF \Psi_a / RT]}{1 + K \sigma \alpha c \exp[-ZF \Psi_a / RT]} \quad (6)$$

Existe uma dificuldade grande na obtenção de Y_a para solos, devido à mistura de componentes, a qual foi solucionada por Posner & Barrow (1982) usando a simplificação:

$$\Psi_a = \Psi_{ao} - m \theta \quad (7)$$

onde Ψ_{ao} é o potencial eletrostático na ausência de adsorção; θ , o fosfato adsorvido e m , um parâmetro ajustável, denominado efeito de retroalimentação, ou seja, leva em consideração que a adsorção de fosfato ocorrida influi na próxima adsorção, devido à variação do potencial eletrostático gerado por essa adsorção.

O modelo admite que as superfícies não são uniformes. Existem evidências que a heterogeneidade das superfícies de adsorção esteja associada, pelo menos em parte, ao potencial eletrostático (Barrow, 1987). Assim, o modelo atribui toda a responsabilidade dessa heterogeneidade ao potencial e considera que a distribuição normal pode representar, apropriadamente, a dispersão dos valores desse atributo, podendo ser especificada por dois parâmetros de significado físico muito simples, ou seja, a média e o desvio-padrão (Barrow, 1983):

$$P = 1 / [\sigma_\psi \sqrt{2\pi}] \exp \left\{ -0,5 \left[\left(\Psi_{ao} - \bar{\Psi}_{ao} \right) / \sigma_\psi \right]^2 \right\} \quad (8)$$

onde P é a probabilidade de que uma partícula tenha um potencial inicial Ψ_{ao} ; $\bar{\Psi}_{ao}$, o valor médio do potencial inicial e σ_ψ , o desvio-padrão do potencial inicial.

Solos - O modelo foi testado em amostras de latossolos roxos ácidos dos municípios de Ribeirão Preto e Guará, coletados superficialmente - 0-20 cm - e em profundidade, na maior expressão do horizonte B. A caracterização química, física e mineralógica das amostras foi feita por Alleoni & Camargo (1994) (Quadro 1).

Incubação dos solos - A incubação dos solos foi realizada tendo como base o método empregado por Barrow (1983, 1984).

As amostras de solos coletadas foram passadas em peneiras 2 mm, colocadas em sacos plásticos e

armazenadas no laboratório. Tomaram-se onze porções de 300 g de TFSA para cada amostra coletada em diferentes profundidades. Cinco delas receberam doses crescentes de carbonato de cálcio puro, correspondentes a 2, 4, 8, 16 e 32 t ha⁻¹. Para tanto, considerou-se que 1 ha pesa 2.000 t na camada superficial. As outras cinco amostras receberam doses crescentes de HCl nas mesmas proporções dos equivalentes de carbonato de cálcio adicionados. Uma amostra não recebeu nem ácido nem carbonato. A incubação foi conduzida até pH constante, que foi atingido cerca de três meses após. A seguir, as amostras foram secas ao ar, passadas em peneira 2 mm e acondicionadas em sacos plásticos.

Curvas de adsorção - Dos onze diferentes valores de pH obtidos com a incubação das onze porções de cada amostra coletada, selecionaram-se oito. Para cada porção, correspondente a determinado pH, realizou-se a adsorção com doses crescentes de fosfato - treze ao todo - por meio da adição de solução de KH₂PO₄.

A solução estoque de 1.000 mg L⁻¹ de P foi preparada pela adição de 4,3937 g de KH₂PO₄ em 1 L de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, como eletrólito suporte. A partir dessa, prepararam-se soluções de 0, 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 320, 400, 800 e 1.200 mg L⁻¹ de P. Esta foi preparada pela adição de 5,2724 g de KH₂PO₄ em 1 L de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. A 2,5 g de TFSA adicionaram-se 25 mL de solução, obtendo-se, respectivamente, concentrações de 0, 100, 200, 400, 800, 1.200, 1.600, 2.000, 2.400, 3.200, 4.000, 8.000 e 12.000 mg dm⁻³ de P no solo. Procedeu-se a uma agitação lenta de, aproximadamente, 120 movimentos por minuto, em agitador horizontal, durante 24 horas (Barrow, 1984).

Após o período de agitação, mediu-se o pH e filtrou-se a suspensão com papel de filtro Whatman nº 42, sendo o fosfato em solução determinado colorimetricamente na forma do complexo fosfomolibdato formado pela reação entre fosfato e molibdato em ácido sulfúrico e reduzido com ácido ascórbico, conforme Camargo et al. (1986). A quantidade de fósforo adsorvido foi estimada, subtraindo-se o valor determinado da quantidade inicialmente presente na solução de equilíbrio, sendo as determinações realizadas em duplicata.

Quadro 1. Características químicas, físicas e mineralógicas dos latossolos roxos ácidos estudados

Solo	Profundidade cm	C ⁽¹⁾ g dm ⁻³	pH (H ₂ O) ⁽²⁾	PESN ⁽³⁾	K ⁽⁴⁾	g dm ⁻³		
						Argila ⁽⁵⁾	Caulinita ⁽⁶⁾	Gibbsita ⁽⁷⁾
1 S ⁽⁸⁾	0-20	20	6,4	3,60	0,93	600
1 P ⁽⁹⁾	80-100	5	5,1	5,70	0,97	640	410	410
2 S	0-20	25	5,1	3,40	0,60	700
2 P	100-150	6	5,1	5,80	0,66	730	280	490

As marchas analíticas estão descritas em Camargo et al. (1986): ⁽¹⁾Oxidação da matéria orgânica com dicromato. ⁽²⁾Relação solo: solução 1:2,5. ⁽³⁾Titulação com H⁺ e OH⁻ em três diferentes concentrações de KCl. ⁽⁴⁾(SiO₂/Fe₂O₃)1,7. ⁽⁵⁾Método da pipeta. ⁽⁶⁾ e ⁽⁷⁾ Determinação qualitativa das amostras saturadas com Mg²⁺, K⁺ e glicoladas, submetidas a diferentes temperaturas e análise quantitativa por meio da análise térmica diferencial da fração argila deferrificada e isenta de matéria orgânica. ⁽⁸⁾Superfície. ⁽⁹⁾Profundidade.

Ajuste do modelo tetraplanar - Esse modelo foi ajustado aos dados obtidos com auxílio de dois programas de computação, apresentados por Barrow (1987).

O primeiro, denominado THETA, usado quando não há variação de tempo e temperatura por ocasião da adsorção, permite, ao pesquisador, variar os valores dos parâmetros e observar os resultados sobre a adsorção. Para valores determinados de pH, concentração e tipo de eletrólito e concentração de fosfato, podem-se variar os valores do potencial inicial, desvio padrão do potencial inicial, constante de ligação, coeficiente de retroalimentação e adsorção máxima. Por meio das variações efetuadas, procura-se adequar os valores de adsorção calculados pelo modelo aos valores determinados. THETA apresenta, para dado valor de potencial inicial médio ($\bar{\psi}_{ao}$) e dado desvio-padrão do potencial inicial (σ_{ψ}), uma variante que calcula os trinta segmentos da distribuição normal $\bar{\psi}_{ao}$, a probabilidade de cada segmento, a fração ou frequência relativa de cada segmento do $\bar{\psi}_{ao}$ (probabilidade do segmento multiplicada pela amplitude), assim como a frequência relativa acumulada. Após a adsorção, o modelo fornece a distribuição normal do potencial final médio ($\bar{\psi}_{ao}$), a fração de cada segmento ocupada pelo fósforo (θ), a porcentagem de adsorção de cada segmento (θ) x fração ou frequência relativa do $\bar{\psi}_{ao}$ e a quantidade de fosfato adsorvida em mg dm^{-3} de P no solo. O programa possui uma sub-rotina denominada ALPHA, que estima a proporção de íons HPO_4^{2-} presente.

O segundo programa, denominado FITTHETA, ajusta o conjunto de dados. Para tanto, utilizam-se os valores da constante de ligação (K), do coeficiente de retroalimentação (m) e da adsorção máxima (Mads), resultando em valores de $\bar{\psi}_{ao}$ e σ_{ψ} , assim como os pontos de adsorção ajustados para cada concentração de fosfato, para dado valor de pH.

Para o ajuste do modelo aos dados, é utilizado o subprograma SIMPLEX, que controla a variação dos parâmetros até encontrar o melhor ajuste. Tal subprograma aciona o subprograma EQUATION, que determina o valor mínimo para F (minimização da soma dos quadrados dos desvios) para os melhores valores dos parâmetros (Barrow, 1987).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros **K** (constante de ligação), **Mads** (máxima adsorção) e **m** (coeficiente de retroalimentação) foram obtidos pelo programa THETA e usados no programa FITTHETA para obtenção dos valores de potencial eletrostático inicial ($\bar{\psi}_{ao}$).

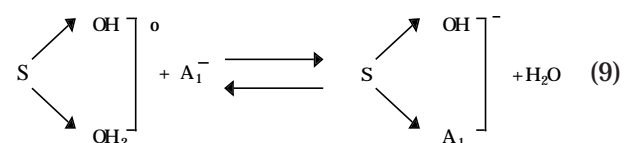
As melhores simulações de adsorção de fosfato foram obtidas, utilizando-se os seguintes valores para os parâmetros: **K** = $1,1 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1}$, **Mads** = 2.900 mg dm^{-3} de P no solo e **m** = 10 mV, levando-se em conta o pH e a concentração de fosfato na solução de equilíbrio (Figura 2). Resultados similares foram obtidos por Barrow (1984).

Os potenciais das amostras superficiais foram mais negativos que em profundidade, como esperado, provavelmente pela diferença nos teores de matéria orgânica. Os valores de $\bar{\psi}_{ao}$ também decresceram com a elevação do pH (Quadro 2), devido à elevação do número de cargas negativas na superfície dos colóides do solo, conforme equação (3).

Como citado e detalhado em Casagrande (1993), o modelo simula a adsorção fosfatada em função do pH, levando em conta dois mecanismos: (a) diminuição da adsorção com a elevação do pH e consequente queda no potencial elétrico dos colóides do solo e vice-versa, e (b) aumento da adsorção com a elevação de íons fosfatados em solução, os quais aumentam com a elevação do pH até atingir o pK (50% de dissociação), a partir do qual os acréscimos dos íons fosfatos em solução são menores. Da composição desses dois mecanismos para diferentes solos, resultam as tendências da adsorção fosfatada em função do pH.

A figura 2 mostra que a elevação da concentração de fosfato na solução de equilíbrio resultou em maior adsorção em toda a faixa de pH estudada. As variações de adsorção em função de pequenas diferenças de concentração de fosfato aproximam-se de linhas retas, enquanto, para diferenças amplas, são mais bem representadas por linhas levemente encurvadas. Os trabalhos de Camargo et al. (1974) e Barrow (1984) apresentam a mesma tendência.

A figura 3, obtida com auxílio da equação (8), referente ao latossolo roxo ácrico, em profundidade, ilustra a variação do potencial eletrostático em função do pH e da concentração de fosfato. No caso do pH, à medida que os valores se deslocam de 5,0 para 7,0, observa-se a mudança da curva representativa da distribuição dos potenciais iniciais de adsorção (tracejada) para valores mais baixos. Isso ocorre pela diminuição de H^+ ou aumento de OH^- da solução, gerando cargas negativas ou diminuindo os valores de potenciais iniciais, conforme essa figura. Por outro lado, a ocupação dos sítios de adsorção pelos íons fosfatos aumenta com a elevação da concentração, decorrendo daí um deslocamento da curva de potencial para a esquerda, concordando com Barrow (1984). Esse deslocamento representa a diminuição do potencial eletrostático, que é tanto maior quanto mais elevada a concentração de fosfato, ou quanto maior a adsorção, neutralizando mais cargas positivas, diminuindo a adsorção posterior do íon fosfato. A figura 3 ilustra este efeito, denominado retroalimentação, representado no modelo pelo parâmetro **m**. Segundo Barrow (1987), a diminuição do potencial eletrostático da superfície dos colóides anfóteros pode dar-se de acordo com a equação a seguir:



Também poderia ser considerada a substituição da hidroxila pelo ânion monovalente A_1^- .

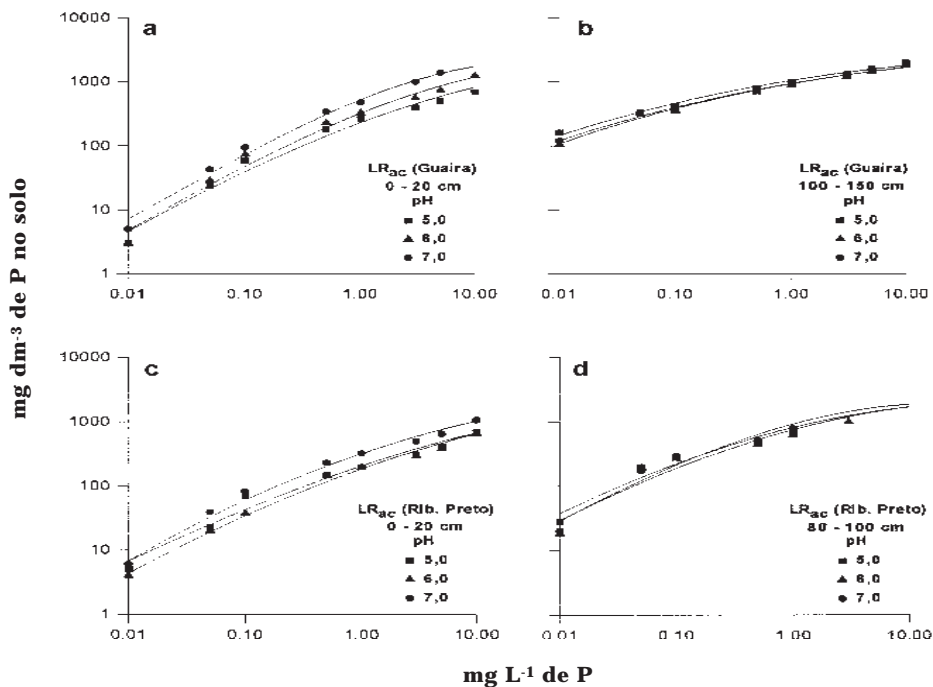


Figura 2. Efeitos das concentrações de equilíbrio (mg L⁻¹ de P), em diferentes valores de pH, sobre o fosfato adsorvido (mg dm⁻³ de P) para os latossolos roxos ácricos de Ribeirão Preto (solo 1) e Guaira (solo 2), em superfície e profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas, os simulados, em escala logarítmica.

Quadro 2. Valores de potenciais eletrostáticos iniciais ($\bar{\Psi}_{ao}$) em diferentes pH para os solos estudados

Solo	Profundidade	pH							
		4,5	5,0	6,0	7,0	4,5	5,0	6,0	7,0
		$\bar{\Psi}_{ao}$							
cm		mV ⁽¹⁾				mV ⁽²⁾			
1 S	0-20	-2,4	-42,8	-70,6	-76,2	0,0	-29,7	-58,1	-63,9
1 P	80-100	12,5	-,43	-34,3	-47,4	25,4	8,3	-21,5	-36,4
2 S	0-20	23,3	-33,4	48,5	-55,9	31,2	-17,2	-33,7	-47,2
2 P	100-150	25,0	0,2	-32,7	-53,6	49,0	27,1	-5,7	-30,0

(1) Valores de $\bar{\Psi}_{ao}$ para K = 1,1; Mads = 2.900 e m = 10. (2) Valores de $\bar{\Psi}_{ao}$ para K = 1,1; Mads = 1.985 para o solo 1 e 1.705 para o solo 2 e m = 10 para ambos.

Como se pode observar no quadro 2, procurou-se efetuar a variação do parâmetro **Mads** e seu consequente efeito sobre a variação do potencial eletrostático, uma vez que o modelo promove a simulação da adsorção de fosfato por meio do ajuste desse parâmetro. Ao variar o **Mads** de 2.900 para 1.985 no solo 1 e para 1.705 mg dm⁻³ de P (valores obtidos tentativamente) no solo 2, observou-se também boa simulação, devido ao novo valor assumido pelo potencial eletrostático, gerando um ajuste praticamente igual ao mostrado na figura 2. Portanto, à medida que se obtêm boas simulações da adsorção para diferentes valores de potenciais eletrostáticos, para os dados de adsorção de uma mesma amostra, pode-se dizer que a fácil adaptação do modelo aos dados, em função

da variação da adsorção máxima, evidencia a falta de realismo do modelo quanto aos valores de potenciais obtidos. Além disso, a adsorção máxima é tratada como um parâmetro ajustável, o que a torna, segundo Barrow (1987), um valor arbitrário. Por outro lado, o modelo mostra-se compreensivo e abrangente pela interpretação dos efeitos do pH e da concentração de fosfato sobre as variações dos potenciais eletrostáticos e eficiente na simulação da adsorção de fosfato pelo solo.

Outras combinações de valores dos parâmetros K, Mads e m, por serem altamente correlacionados entre si, também resultaram em boa simulação da adsorção de fosfato pelo solo, gerando diferentes valores para potencial eletrostático, dados não mostrados no presente trabalho.

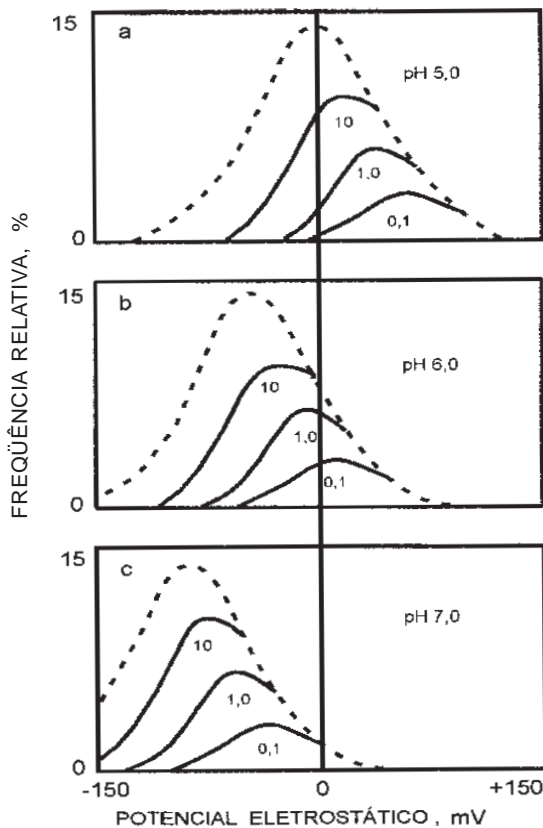


Figura 3. Variação do potencial eletrostático para o latossolo roxo ácrico de Guairá, em profundidade, para o pH 5,0, 6,0 e 7,0 em função da adsorção de fósforo referente às concentrações de equilíbrio de 0,1, 1,0 e 10,0 mg L⁻¹ de P. A curva tracejada refere-se à distribuição do potencial antes da adsorção de P.

CONCLUSÕES

1. Apesar de o modelo apresentar valores arbitrários para o potencial eletrostático, dada a interdependência entre os parâmetros nele contidos, a simulação da adsorção de fósforo pelo modelo tetraplanar vai além do simples ajuste de curva, à medida que permite interpretar as variações de pH e concentração de fósforo na solução de equilíbrio.
2. A adsorção de fósforo pelos solos estudados foi mais influenciada pela concentração de fósforo na solução de equilíbrio do que pelo pH.
3. O modelo tetraplanar foi compreensivo e abrangente quanto aos efeitos do pH e da concentração de fósforo sobre a adsorção de fósforo pelo solo e eficiente na simulação da adsorção para os solos ácidos estudados.

LITERATURA CITADA

ALLEONI, L.R. & CAMARGO, O.A. Ponto de efeito salino nulo de latossolos ácidos. R. Bras.Ci.Solo, Campinas, 18:175-190, 1994.

BARROW, N.J. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soils. J. Soil Sci., London 34:733-750, 1983.

BARROW, N.J. Modelling the effects of pH on phosphate sorption by soils. J. Soil Sci., London, 35:283-297, 1984.

BARROW, N.J. Reaction of anions and cations with variable-charge soils. Adv. Agron., San Diego, 38:183-229, 1985.

BARROW, N.J. Reactions with variable charge soils. Netherlands, Martinus Nijhoff, 1987. 191p.

BARROW, N.J.; BOWDEN, J.W.; POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. An objective method for fitting models of ion adsorption on variable charge surfaces. Aust. J. Soil Res., Victoria, 18:37-47, 1980.

BARROW, N.J.; BOWDEN, J.W.; POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. Describing the adsorption of copper, zinc and lead on a variable charge mineral surface. Aust. J. Soil Res., Victoria, 19:309-321, 1981.

BOWDEN, J.W.; NAGARAJH, S.; BARROW, N.J.; POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface. Aust. J. Soil Res., Victoria, 18:49-60, 1980.

BOWDEN J.W.; POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical-charge development and titration curves. Aust. J. Soil Res., Victoria, 15:121-136, 1977.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.A.M.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, IAC, 1986. 94p. (Boletim técnico, 106)

CAMARGO, O.A.; RAIJ, B. van & GROHMANN, F. Fixação do fósforo em solos avaliada pelo índice de Bache e Williams e sua correlação com outras propriedades. Ci. Cult., 26(7):991-995, 1974.

CASAGRANDE, J.C. Avaliação de um modelo de complexação de superfície para adsorção de fósforo em solos ácidos do norte paulista. Piracicaba, ESALQ/USP, 1993. 97p. (Tese de Doutorado)

EUA. Keys to soil taxonomy. 4.ed. Blacksburg, Crop and Soil Environmental Sciences Department, 1990. 423p. (Soil Management Support Services Technical Monograph, 62)

GOLDBERG, S. A chemical model of phosphate adsorption on oxide mineral and soils. Riverside, University of California, 1983. 149p. (Tese de Doutorado)

GOLDBERG, S. Use of complexation models in soil chemical systems. Adv. Agron., San Diego, 47:233-329, 1992.

HAYNES, R.J. Effects of liming on phosphate availability in acid soils: a critical review. Plant Soil, Dordrecht, 68(3):289-308, 1982.

MATTSON, S. The laws of soil colloidal behavior. IV. Amphoteric behavior. Soil Sci., Baltimore, 32:343-365, 1932.

OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. Soil Sci. Soc. Am. Proc., Madison, 21:144-149, 1957.

POSNER, A.M. & BARROW, N.J. Simplification of a model for ion adsorption on oxide surfaces. J. Soil Sci., London, 33:211-217, 1982.

- SPOSITO, G. On the use of Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena. II. The "two-surface" Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 40:1147-1152, 1982.
- SPOSITO, G. The surface chemistry of soils. New York, Oxford University, 1984. 234p.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. 1.ed., New York, Oxford University, 1989. 277p.
- UEHARA, G. & GILLMAN, G. Agric properties and their significance to soil classification. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Rio de Janeiro, 1985. Proceedings. Rio de Janeiro, EMBRAPA/SNLCS, 1985. p.19-22.