AVALIAÇÃO DE UM MODELO DE COMPLEXAÇÃO DE SUPERFÍCIE PARA
ADSORÇÃO DE FOSFATO EM SOLOS ÁCRICOS DO NORTE PAULISTA

JOSÉ CARLOS CASAGRANDE

Engenheiro Agrônomo

Orientador: Dr. OTÁVIO ANTÔNIO DE CAMARGO

Tese apresentada à Escola Superior de
Agricultura "Luiz de Queiroz", da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em
Agronomia, Área de Concentração: Solos
e Nutrição de Plantas.

PIRACICABA

ESTADO DE SÃO PAULO - BRASIL

NOVEMBRO - 1993

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Livros da
Divisão de Biblioteca e Documentação - PCLQ/USP

Casagrande, José Carlos

C334a Avaliação de um modelo de complexação de superfície
para adsorção de fosfato em solos ácidos do norte paulista. Piracicaba, 1993.
97p.

Tese - ESALQ
Bibliografia.

1. Solo ácido - São Paulo (norte) 2. Fosfato em solo - Adsorção - Modelo 3. Solo - Química I. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba

CDD 631.41

AVALIAÇÃO DE UM MODELO DE COMPLEXAÇÃO DE SUPERFÍCIE PARA
ADSORÇÃO DE FOSFATO EM SOLOS ÁCRICOS DO NORTE PAULISTA

JOSÉ CARLOS CASAGRANDE

Aprovada em: 16/11/1993

Comissão Julgadora:

Dr. Otávio Antonio de Camargo	IAC
Prof.Dr. Paulo Leonel Libardi	ESALQ/USP
Prof.Dr. José Carlos Chitolina	ESALQ/USP
Prof.Dr. Rubismar Stolf	CCA/UFSCar
Dr. Ronaldo Severiano Berton	IAC

Dr. Otávio Antonio Camargo

-Orientador-

Aos meus pais,
Antonio e Clotilde,
primeiros responsáveis por este trabalho,

Dedico

À minha esposa Rosemary
e filhas Carla Fabiana e Ana Paula,
por vocês existirem,

Ofereço

AGRADECIMENTOS

À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", pela oportunidade de nela conviver e me aprimorar.

Ao Prof. Dr. Otávio Antônio de Camargo, pela orientação, amizade, incentivo e confiança transmitida.

Ao Prof. Dr. Geraldo Victorino de França, Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela pronta recepção e oportunidade oferecida.

Ao meu irmão e Eng^o Agr^o Marcos Virgílio Casagrande, pelos incentivos e ensinamentos sobre informática, pela elaboração do programa ADMOQ e sobretudo pela amizade.

À Prof^a Dr^a Marineide Mendonça Agüillera pela presteza na elaboração do Summary.

À CAPES, pela bolsa de estudo concedida.

Ao técnico de laboratório Antonio Campanha e ao técnico agropecuário Angelo José Molinari Massocato pelas análises químicas para elaboração das curvas de adsorção de fosfato.

Ao técnico administrativo Luís Carlos de Sá pela digitação realizada.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	iv.
LISTA DE TABELAS.....	vii.
RESUMO.....	viii.
SUMMARY.....	x.
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	03
2.1. Solos com cargas variáveis.....	03
2.2. Mecanismo de adsorção de fosfato.....	05
2.3. Modelos para avaliação de adsorção.....	06
2.3.1. Modelos empíricos.....	06
2.3.1.1. Equação de Freundlich.....	06
2.3.1.2. Equação de Langmuir.....	07
2.3.1.3. Limitações dessas equações.....	08
2.3.2. Modelos químicos.....	09
2.3.2.1. Modelos químicos existentes.....	12
2.3.2.2. Vantagens dos modelos químicos.....	16
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	18
3.1. Modelo tetraplanar.....	18
3.1.1. Adequação do modelo para solos (BARROW, (BARROW, 1983, 1985, 1987)).....	24
3.2. Solos utilizados.....	28
3.3. Análises químicas, físicas e mineralógicas dos solos.....	29
3.3.1. Análises químicas.....	29
3.3.2. Análises físicas.....	30
3.3.3. Análise mineralógica qualitativa.....	30
3.3.4. Análise mineralógica quantitativa.....	30

3.4. Curvas de adsorção de fosfato.....	31
3.4.1. Incubação dos solos.....	31
3.4.2. Curvas de adsorção.....	31
3.4.3. Ajuste dos resultados.....	32
3.4.3.1. O programa ADMOQ.....	33
3.5. Ajuste do modelo TETRAPLANAR.....	34
4. RESULTADOS.....	37
4.1. Análises químicas, físicas e mineralógicas....	37
4.2. Parâmetros obtidos com auxílio de THETA e FITTHETA.....	39
4.3. Adsorção de fosfato em função do pH.....	41
4.4. Adsorção de fosfato em função da concentração.	41
5. DISCUSSÃO.....	51
5.1. Teste do modelo.....	51
5.2. Efeito dos parâmetros no modelo.....	57
5.3. Adsorção de fosfato.....	63
6. CONCLUSÕES.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
APÊNDICE.....	80

LISTA DE FIGURAS

Página

1. Representação dos planos de adsorção dos atuais cinco modelos de complexação de superfície, compilado por GOLDBERG (1992), onde: a) modelo de capacitancia constante; b) modelo de tres camadas; c) modelo de duas camadas; d) modelo pK; e) modelo de quatro camadas (tetraplanar). C = capacitancia, ψ = potencial no plano indicado, σ = carga no plano indicado, M^{m+} = íon metálico, L^{l-} = íon ligante. (M^{m+}) e (L^{l-}) representam a localização de íons no modelo de tres camadas modificado..... 15
2. Representação esquemática da distribuição de carga e mudança de potencial quando ânions fosfatados são adsorvidos por uma superfície plana ideal (BOWDEN et alii, 1980)..... 19
3. Valores de adsorção ($\mu\text{g P/g}$ de solo), em escala logarítmica, em função do pH para diferentes concentrações de fosfato na solução de equilíbrio ($\mu\text{g P/ml}$) para a TE e LRác (Rib) em superfície e profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas os simulados..... 44
4. Valores de adsorção ($\mu\text{g P/g}$ de solo), em escala logarítmica, em função do pH para diferentes concentrações de fosfato na solução de equilíbrio ($\mu\text{g P/ml}$) para o LUác mtarg e LUác argare em superfície e profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas os simulados..... 45

5. Valores de adsorção ($\mu\text{g P/g}$ de solo), em escala logarítmica, em função de valores de pH para diferentes concentrações de fosfato na solução de equilíbrio ($\mu\text{g P/ml}$) para o LRác (Gua) em superfície e profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas os simulados..... 46

6. Efeitos das concentrações de equilíbrio ($\mu\text{g P/ml}$), a diferentes pHs, sobre o fosfato adsorvido ($\mu\text{g P/g}$ de solo) na TE e LRác (Rib.) em superfície e profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas os simulados, em escala logarítmica..... 48

7. Efeitos das concentrações de equilíbrio ($\mu\text{g P/ml}$), a diferentes pHs, sobre o fosfato adsorvido ($\mu\text{g P/g}$ de solo) no LUác mtarg e LUác argare em superfície e profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas os simulados, em escala logarítmica..... 49

8. Efeitos das concentrações de equilíbrio ($\mu\text{g P/ml}$) a diferentes pHs sobre o fosfato adsorvido ($\mu\text{g P/g}$ de solo) no LRác (Gua) em superfície e profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas os simulados, em escala logarítmica..... 50

9. Variação do potencial eletrostático para o LRác (Gua) em profundidade, para o pH 5.0, 6.0 e 7.0 em função da adsorção de fosfato referentes às concentrações de equilíbrio de 0.1, 1.0 e 10.0 $\mu\text{g P/ml}$. A curva pontilhada refere-se à distribuição do potencial antes da adsorção.... 54

- 10.Deslocamento do potencial eletrostático inicial ψ_{ao} (linha cheia) devido a adsorção de fosfato pelo LRác (Gua) superficial, pH 5.0 e concentrações de equilíbrio de 0.1, 1.0 e 10.0 $\mu\text{g P/ml}$. A linha pontilhada representa o potencial eletrostático final ψ_a 56
- 11.Distribuição do potencial eletrostático inicial para os pHs 5.0, 6.0 e 7.0 LRác (Gua) superficial, referente a concentração de equilíbrio de 10 $\mu\text{g P/ml}$. Os valores do desvio padrão do potencial eletrostático inicial (σ_ψ) utilizados foram 23.8, 15.5 e 3.7, respectivamente..... 60
- 12.Valores de adsorção ($\mu\text{g P/g}$ de solo) em escala logarítmica em função do pH para diferentes concentrações de fosfato na solução de equilíbrio para os solos LRác (Rib.) e LRác (Gua) em profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas os simulados... 61
- 13.Adsorção de fosfato (μg de P/g de solo) em função da concentração de equilíbrio (μg de P/ml) em superfície e profundidade para os pHs 5.0 e 7.0 para os cinco solos estudados. Solo 1 = TE; Solo 2 = LRác (Rib.); solo 3 = LUác mtarg; solo 4 = LUác argare; solo 5 = LRác (Gua)..... 65

LISTA DE TABELAS

Página

1. Características químicas, físicas e mineralógicas dos solos estudados (ALLEONI, 1992).....	38
2. Valores de potenciais eletrostáticos iniciais ($\bar{\psi}_{ao}$), desvio padrão do potencial eletrostático inicial (σ_{ψ}) e soma mínima dos quadrados dos desvios (F) para os valores de pH 4.5, 5.0, 6.0 e 7.0 para todos os solos.....	40
3. Valores determinados de adsorção de fosfato (μg de P/g de solo) para todos os solos estudados, em função do pH, da concentração de fosfato na solução de equilíbrio (μg de P/ml) e da profundidade.....	42
4. Valores simulados de adsorção de fosfato (μg de P/g de solo) para todos os solos estudados, em função do pH, da concentração de fosfato na solução de equilíbrio (μg de P/ml) e da profundidade.....	43
5. Valores de potenciais eletrostáticos iniciais ($\bar{\psi}_{ao}$) e soma mínima dos quadrados dos desvios (F) para os valores de pH de 4.5, 5.0, 6.0 e 7.0. Os valores utilizados para os parâmetros foram: K_i (constante de ligação) = $1.1 \times 10^6 \text{ l.mol}^{-1}$; $m = 10 \text{ mV}$ e $M_{ads} = 1985$ e $2.900 \mu\text{g}$ de P/g de solo para o LUác mtarg e 1.705 e $2.900 \mu\text{g}$ de P/g de solo para o LRác (Gua) em profundidade.....	62

AVALIAÇÃO DE UM MODELO DE COMPLEXAÇÃO DE SUPERFÍCIE PARA ADSORÇÃO DE FOSFATO EM SOLOS ÁCRICOS DO NORTE PAULISTA

Autor: JOSÉ CARLOS CASAGRANDE

Orientador: PROF. DR. OTÁVIO ANTÔNIO DE CAMARGO

RESUMO

Devido à expressiva presença de óxidos anfóteros, principalmente de ferro e alumínio, em solos altamente intemperizados, os solos tropicais apresentam predominância de carga elétrica variável. O norte do Estado de São Paulo apresenta área significativa de solos próximos ao processo final de intemperização, sob intenso uso agrícola, denominados solos ácricos. Em que pese sua importância econômica, o comportamento eletroquímico de tais solos tem sido pouco estudado, principalmente quanto à interação de ânions com a superfície dos colóides do solo.

Este trabalho teve por objetivo a aplicação de um modelo de complexação de superfície ou modelo químico para a verificação do efeito do pH e da concentração iônica sobre a adsorção de fósforo para alguns solos ácricos. Foram utilizadas amostras superficiais e de subsuperfície de latossolo roxo ácrico da região de Ribeirão Preto e Guaiá, latossolo variação Una ácrico de Miguelópolis e Guaiá e terra roxa estruturada de Ribeirão Preto. Além dos resultados existentes na literatura sobre análises físicas, químicas e mineralógicas para as amostras estudadas, determinou-se a adsorção de fosfato em função do pH e da

concentração de fósforo.

O modelo tetraplanar simulou a adsorção fosfatada em função do pH e da concentração de fósforo, mostrando-se: a) eficiente na reprodução dos dados; b) abrangente devido à simulação da adsorção nas diferentes condições geradas pelos diferentes solos e c) compreensivo, permitindo o entendimento gerado pela variação dos parâmetros sobre o potencial eletrostático inicial nas diferentes condições estudadas. Devido a esse comportamento o modelo tetraplanar pode ser considerado adequado para a simulação e interpretação de resultados de adsorção de fósforo para solos altamente intemperizados. Os resultados para potencial eletrostático não foram coerentes, embora siga todas as tendências em função do pH e da concentração de fósforo.

EVALUATING OF A SURFACE COMPLEXATION MODEL FOR PHOSPHATE ADSORPTION IN ACRIC SOILS OF THE NORTHERN SÃO PAULO

Author: JOSÉ CARLOS CASAGRANDE

Adviser: PROF. DR. OTÁVIO ANTÔNIO DE CAMARGO

SUMMARY

Due to intense occurrence of amphoteric oxides, mainly iron and aluminum, in highly weathered soils, tropical soils present a predominance of variable electric charge. A significant area of soils near to the final process of weathering, and under intensive cultivation, occurs in the Northern of the State of São Paulo. This type of soil is classified as acric soil. Although these are economically important soils, their electrochemical behavior has not been intensively studied, especially concerning the relationship of anions with the soil colloids surface.

Application of a complexation surface model or chemical model for determining the effect of pH and ionic concentration on the adsorption of phosphorus in some acric soils, constituted the objective of this research. Surface and subsurface samples were collected from four acric oxysols from Ribeirão Preto, Miguelópolis, and Guaiara, named Dusk-Red Latosol, and Una variant Latosol, besides one alfisol "Terra Roxa Estruturada" from Ribeirão Preto, this one without acric properties. Phosphate adsorption as related to pH and phosphorus concentration was determined. Besides the adsorption, data from the literature concerning

physical, chemical, and mineralogical analyses of the same soil units were used.

Simulation of phosphate adsorption by using four-layer model as a function of pH and phosphorus concentration was: a) efficient in reproducing data; b) ability for simulation of adsorption under a variety of conditions represented by the different types of soil and c) comprehensive for understanding the variation of the parameters concerning the initial electrostatic potential under the existing conditions in the present study. This behavior permits to consider the four-layer model proper for simulation and interpretation of phosphorus adsorption data from highly weathered soils. The results for electrostatic potential were not coherent, although follow all the trends as a function of pH and phosphorus concentration.

1. 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, normalmente, englobam o efeito da concentração do íon adsorvido e do pH da solução suporte sobre a adsorção. Via de regra, tais estudos foram realizados para solos com dominância de minerais de argila 2:1, que apresentam cargas elétricas permanentes devido às substituições isomórficas. Para BARROW (1985) a contribuição dos cientistas para o conhecimento do comportamento químico de constituintes de carga variável dos solos foi pequena no passado. Ele afirma que a recente expansão do conhecimento sobre tais constituintes deve-se à ampliação da ciência do solo para fora da Europa e da América do Norte, onde os solos montmoriloníticos têm maior expressão. O trabalho de van RAIJ & PEECH (1972), sem dúvida, é o marco inicial do reconhecimento da importância dos solos com carga variável.

No que diz respeito a descrição da interação de ânions com a superfície dos colóides do solo, o trabalho iniciado por OLSEN & WATANABE (1957) envolve o uso das equações de Freundlich e Langmuir que têm sido difundidas por todo o mundo. Embora tais equações sejam ainda de amplo uso, elas não oferecem informações a respeito dos mecanismos químicos envolvidos na adsorção, constituindo num procedimento apenas de ajuste de curva (SPOSITO, 1982; GOLDBERG, 1983).

Um modelo ideal é eficiente, abrangente e

prognosticador. Os modelos químicos tentam satisfazer estas características dando uma descrição molecular do fenômeno de adsorção em condições de equilíbrio. Esses modelos foram desenvolvidos a partir de estudos com óxidos minerais puros, de comportamento anfótero e em solução aquosa. Seu uso para sistemas naturais como solos, onde ocorre uma mistura de componentes (óxidos amorfos, argila e húmus), ainda é limitado, havendo necessidade de adaptações.

Este trabalho de pesquisa tem por objetivo a aplicação do modelo tetraplanar, também denominado de carga e potencial variáveis, a cinco solos brasileiros muito intemperizados, cujos constituintes apresentam comportamento anfótero, para a verificação do efeito do pH e da concentração iônica na adsorção do fósforo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Solos com cargas variáveis

O comportamento anfótero de colóides do solo já foi apontado por MATTSON (1932). Os solos são, normalmente, constituídos por uma mistura de partículas com superfícies de cargas variável e constante, onde quase sempre domina uma das formas. Nas regiões temperadas ocorrem, via de regra, minerais de argila com carga constante ou interfaces polarizadas, enquanto os solos de clima quente e úmido apresentam uma dominância de constituintes coloidais, notadamente nos oxissolos, com cargas elétricas variáveis ou de comportamento anfótero ou de interfaces reversíveis.

As cargas permanentes negativas são, principalmente, apresentadas pelas argilas do tipo 2:1 (montmorilonita, vermiculita e illita) e 2:2 (clorita) como resultado da substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros e de Al^{3+} por Mg^{2+} nos octaedros (BRADY, 1989). Cargas positivas permanentes, segundo TESSENS & ZAUZYAH (1982), podem ocorrer em óxidos pela substituição de ferro (3+) por titânio (4+). O termo óxido aqui utilizado refere-se a óxidos e hidróxidos de Fe, Al, Ti, Mn, Si etc., sendo os óxidos de Fe e Al (UEHARA, 1988) os mais representativos.

Nos solos, os principais componentes que apresentam cargas variáveis (RAIJ, 1986), são a caulinita, óxidos, matéria orgânica e alofanos. No entanto, é

impossível precisar a contribuição de cada um, por estarem intimamente associados. É possível, contudo, determinar a contribuição da matéria orgânica e da fração mineral. RAIJ (1969) mostrou que a matéria orgânica, apesar de ocorrer em teores bem mais baixos que a fração argila, é o fator ponderável na capacidade de troca de cátions (CTC) da camada superficial de solos paulistas, representando, em média, 70% do total.

Os grupos funcionais neutros de superfície de óxidos, que são responsáveis pelas cargas variáveis, podem ser representados por SOH (DAVIS et alii, 1978) ou OH - S - OH₂ (BOWDEN et alii, 1977), onde S representa o íon metálico da superfície do óxido. A protonação e deprotonação dos grupos funcionais podem ser assim representadas (BARROW, 1987):

Os horizontes superficiais dos solos com cargas elétricas variáveis têm menor valor de ponto de carga zero (PCZ) que os horizontes de subsuperfície devido ao maior teor de matéria orgânica (ALLEONI, 1992), resultando em maior retenção de cátions. Nos horizontes subsuperficiais, na faixa de exploração das raízes, a capacidade de troca de ânions (CTA) pode ter um efeito benéfico retendo ânions tais como nitrato e sulfato (CAMARGO & RAIJ, 1989; UEHARA & GILLMAN, 1981).

De acordo com a Soil Taxonomy (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 que no mínimo metade dos solos nos trópicos têm propriedades de carga

variável, representando milhões de hectares (UEHARA & GILLMAN, 1981). Apenas a área brasileira sob vegetação de cerrado, onde há predominância desses solos (LOPES, 1984), apresenta cerca de 95 milhões de hectares de oxissolos (LVA, LE e LR).

Os solos ácricos, definido por UEHARA (1988) como próximos do final do processo de intemperização, além de serem excelentes representantes de solos com cargas elétricas variáveis, ocupam mais de setenta mil hectares na região de Ribeirão Preto-SP e mais de noventa mil na região de Guaira-SP, sob intenso uso agrícola com feijão, trigo, soja e cana-de-açúcar (ALLEONI, 1992). Segundo o SOIL SURVEY STAFF (1990) a retenção de cátions nesses solos deve ser inferior a 1,5 meq/100 g de argila na profundidade de 150 cm.

2.2. Mecanismo de adsorção de fosfato

Existe ampla evidência de que o íon fosfato é especificamente adsorvido sobre a superfície mineral hidroxilada através de mecanismo de troca de ligantes (BEEK & van RIEMSDIJK, 1977; PARFITT, 1978; MOTT, 1981; SPOSITO, 1984, 1989). Complexos de superfície resultantes de troca de ligantes (SPOSITO, 1984) não contém moléculas de água entre os sítios da superfície de adsorção e os íons adsorvidos, sendo denominados complexos "inner - sphere".

HINGSTON et alii(1972) propõem que a troca de ânions deve ocorrer quando o ânion, tendo afinidade específica com os átomos do metal da superfície hidroxilada, entra na camada de coordenação dessa superfície e adsorve além da proporção de sua concentração ou atividade em solução aquosa. Esses autores mostraram que ânions de ácidos com dissociação incompleta, tal como o fosfato, são adsorvidos além da neutralização dos sítios de cargas positivas, mesmo que a superfície tenha carga líquida

negativa.

2.3. Modelos para avaliação de adsorção

2.3.1. Modelos empíricos

2.3.1.1. Equação de Freundlich

Esta equação tem sido, frequentemente, utilizada, para descrever a adsorção de fosfato pelo solo (OLSEN & WATANABE, 1957).

A equação pode ser assim representada (BARROW, 1978):

$$x = K c^b \quad (3)$$

onde, x = quantidade de fosfato adsorvido por unidade de massa do solo; c = concentração de fosfato na solução de equilíbrio; k e b = parâmetros; ou, na forma linear:

$$\log x = \log k + b \log c \quad (4)$$

Os trabalhos de BARROW (1978) e MEAD (1981) são exemplos de bons ajustes com esses modelos. Entretanto, os dados ajustam-se à equação apenas dentro de certos limites de concentração (FITTER & SUTTON, 1975; BARROW & SHAW, 1975). Para concentrações de íons no solo, naturalmente elevadas, a equação foi modificada por FITTER & SUTTON (1975), que propuseram para fosfato o seguinte:

$$x = k c^b - Q \quad (5)$$

sendo Q = a quantidade de íon presente no solo, c = a concentração de fosfato na solução de equilíbrio e k e b = parâmetros. SIBBESEN (1981) propôs outra modificação na

equação de Freundlich:

$$x = k c^{b-d} \quad (6)$$

sendo d uma constante, k e b são parâmetros e c a concentração de fosfato na solução de equilíbrio.

2.3.1.2. Equação de Langmuir

Foi inicialmente proposta por Langmuir em 1918 para descrever a adsorção de gases em superfícies planas. A equação é assim representada (BARROW, 1978):

$$x = \frac{ax_m c}{1 + ac} \quad (7)$$

onde, a forma linear, mais comumente utilizada em estudos de solo é representada por:

$$\frac{c}{x} = \frac{1}{ax_m} + \frac{c}{x_m} \quad (8)$$

onde, x = quantidade de fosfato adsorvido por unidade de massa de solo; c = concentração de fosfato na solução de equilíbrio; a = termo de afinidade, refletindo a taxa relativa de adsorção e dessorção no equilíbrio; x_m = adsorção máxima.

OLSEN & WATANABE (1957) foram os primeiros pesquisadores a fazer uso da equação de Langmuir para descrever a adsorção de fosfato em solos. Esses autores e outros (RENNIE & McKERCHER, 1959; WEIR & SOPER, 1962; SYERS et alii, 1973) verificaram que a equação de Langmuir descreve a adsorção de fosfato em solos apenas em condições de baixa concentração de fosfato na solução. Para melhorar o ajuste da equação aos dados experimentais, HOLFORD et alii

(1974) propuseram a equação de Langmuir com duas superfícies de adsorção:

$$x = \frac{a_1 x_{1m} c}{1 + a_1 c} + \frac{a_2 x_{2m} c}{1 + a_2 c} \quad (9)$$

onde, x_m = capacidade de adsorção da monocamada. MEAD (1981); RYDEN et alii (1977) e BALLAUX & PEASLEE (1975), utilizaram dois, três e seis termos de adsorção de Langmuir, respectivamente, obtendo bons ajustes aos dados experimentais.

Outras equações semelhantes foram desenvolvidas: GUNARY (1970), HARTER & BAKER (1977), GRIFFIN & AU (1977) e SIBBESEN (1981), entre outros.

2.3.1.3. Limitações dessas equações

Para HARTER & SMITH (1981), embora essas equações representem bem a adsorção, deve-se lembrar que apenas representam uma relação numérica para descrever dados. VEITH & SPOSITO (1977) mostraram que a equação de Langmuir pode descrever dados experimentais sobre reação de precipitação, embora teoricamente isto seja impossível. No entanto, na prática, um bom ajuste dos dados à equação não pode ser usado para diferenciar precipitação de adsorção. Através do teorema dos mecanismos, SPOSITO (1982) estabelece que o ajuste de dados experimentais de adsorção à equação de Langmuir não dá informação sobre o mecanismo químico da reação de adsorção.

Desde que o uso dessas equações seja, essencialmente, um procedimento de ajuste de curva, os parâmetros obtidos apenas são válidos para as condições nas quais o experimento foi desenvolvido. A predição do comportamento do fosfato em condições de pH, força iônica e

concentração de fosfato variáveis, é impossível. Apenas um modelo fundamentalmente baseado nos processos de adsorção teria a possibilidade de prever a retenção do fosfato (GOLDBERG, 1983).

2.3.2. Modelos químicos

Os modelos químicos oferecem uma descrição do sistema, consistente com suas propriedades, devendo ser simples e quimicamente corretos.

Pelo fato de os solos apresentarem diferentes óxidos impuros e de difícil separação, têm sido utilizados óxidos sintéticos puros para avaliação de modelos de carga e adsorção. Ainda existem poucos dados da aplicação desses modelos para sistemas naturais, onde misturas complexas de óxidos impuros, argila e húmus são responsáveis pelas superfícies reativas (ALLISON et alii, 1991).

Os modelos químicos ou de complexação de superfície constituem uma família de modelos com características semelhantes. Essa família de modelos inclui (GOLDBERG, 1983, 1992; BARROW, 1987; ALLISON et alii, 1991):

- a. modelo de capacitância constante
- b. modelo de três camadas
- c. modelo de duas camadas
- d. modelo pK
- e. modelo de carga e potencial de superfícies variáveis (VSC-VSP) ou modelo tetraplanar

Os modelos de complexação de superfície apresentam características comuns no que diz respeito ao balanço de carga, ao potencial de superfície e ao ajuste de alguns parâmetros (GOLDBERG, 1992):

A. Balanço de carga de superfície

Todos os modelos de complexação de superfície são baseados no balanço de carga de superfície. De acordo com SPOSITO (1984, 1989) o balanço de carga de um óxido mineral em solução aquosa é representado por:

$$\sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d = 0$$

onde σ_H é a carga líquida do próton, representada pela diferença entre o número de moles de prótons e hidroxilas complexados por grupos funcionais de superfície, definido como SOH, onde S representa o íon metálico do óxido; σ_{is} é a carga gerada pelo grupo funcional de superfície e o íon ou molécula, com exceção de H^+ e OH^- que compõem σ_H , na ausência de molécula de água (complexo "inner-sphere"), representando íons adsorvidos especificamente. Se existir pelo menos uma molécula de água o complexo de superfície ("outer-sphere") é representado por íons adsorvidos não especificamente, σ_{os} . Como regra geral, a adsorção não específica envolve mecanismos de ligação eletrostática sendo, assim, menos estáveis que os de adsorção específica que envolvem ligações iônicas ou covalentes ou a combinação das duas; σ_d é a carga dissociada, neutralizada pelos íons do eletrólito em solução que não formam complexos com grupos funcionais de superfície.

O balanço da expressão de carga da superfície pode ser simplificado dependendo da estrutura interfacial e das prerrogativas de cada modelo.

B. Potencial eletrostático

Íons em solução (ALLISON et alii, 1991) com carga de mesmo sinal que a superfície são repelidos e íons com carga oposta são atraídos. Devido a isto, o potencial

eletrostático associado com a superfície carregada pode exercer grande influência na adsorção das espécies carregadas. Esta influência é incorporada nos modelos químicos, ou modelos eletrostáticos de adsorção, pela inclusão de termos nas equações que modificam as atividades dos íons que se aproximam das superfícies carregadas. A diferença de atividade entre íons próximos da superfície e aqueles distantes é o resultado do trabalho elétrico na movimentação dos íons através do gradiente de potencial entre a superfície carregada e a solução. A mudança de atividade entre essas zonas está relacionada à carga do íon e ao potencial elétrico próximo da superfície e pode ser expresso usando a expressão exponencial de Boltzmann:

$$(x_1^z) = (x^z) \cdot \left[e^{-\psi F / RT} \right]^z \quad (10)$$

z = carga do íon x

(x_1^z) = atividade do íon x de carga z próximo da superfície

(x^z) = atividade do íon x em solução e fora da influência da superfície carregada

$e^{-\psi F / RT}$ = fator de Boltzmann

ψ = potencial elétrico de superfície no plano i (V)

R = constante dos gases ($8,2054 \times 10^{-2}$ l atmK⁻¹mol⁻¹)

F = constante de Faraday ($9,6485 \times 10^4$ C.mol⁻¹)

T = temperatura absoluta (°K)

Todos os modelos de complexação de superfície contêm este 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

Os modelos definem expressões de constantes de equilíbrio para complexos de superfície. Contêm equações de balanço de massa para cada tipo de local da superfície e para cada plano de adsorção. Portanto, os modelos contêm

parâmetros ajustáveis: k_i = constante de equilíbrio; c_i = capacitância para o plano de superfície i ; $[SOH]_t$ = número total de grupos reativos de superfície. Embora o valor do parâmetro capacitância possa ser obtido por experimento, ele tem sido universalmente tomado como parâmetro ajustável. O modelo tetraplanar não utiliza os valores de balanço de massa, embora estejam disponíveis experimentalmente o número de sítios de adsorção (N_s) e adsorção máxima (N_T). Os valores de K_i (constante de equilíbrio), C_i , N_s , N_T são parâmetros ajustáveis para este modelo.

2.3.2.1. Modelos químicos existentes

a. Modelo de capacitância constante ou monoplanar (figura 1a)

Para BARROW (1985) este é o modelo mais simples. Prótons, hidroxilas e íons, especificamente adsorvidos, tal como o fosfato, são todos adsorvidos em um único plano, com um valor constante de capacitância para cada eletrólito, variando no entanto com sua concentração.

Este modelo (GOLDBERG, 1992) baseia-se nas seguintes premissas: (1) todos os complexos de superfície são formados através de adsorção específica, ou seja, por mecanismo de troca de ligantes; (2) não são formados complexos entre os íons e o eletrólito suporte; (3) há uma relação linear entre a carga e o potencial superficial de acordo com a relação:

$$\sigma = (C S a / F) \psi$$

onde σ é a carga da superfície, C é a capacitância, S é a superfície específica, a é a densidade da suspensão ($g.l^{-1}$), F é a constante de Faraday e ψ é o potencial eletrostático.

Assim, o balanço de carga da superfície é simplificado:

$$\sigma = \sigma_{H^+} + \sigma_{IS} \quad (11)$$

A carga da superfície é igual à carga líquida de prótons mais a carga resultante da formação de complexos através de adsorção específica com a superfície. As reações são:

As reações com fosfato, segundo GOLDBERG & SPOSITO (1984) são:

onde os grupos representados por *s* são os sítios de adsorção de superfície. Essas espécies dissociam-se predominando SH_2PO_4 em pH baixo, aparecendo $SHPO_4^-$ e SPO_4^{2-} à medida que o pH aumenta. No equilíbrio tem-se, por exemplo:

$$K = \frac{[SOH][H^+] \exp(-F\psi/RT)}{[SOH_2^+]} \quad (17)$$

Como já mencionado anteriormente, o termo exponencial leva em conta o potencial elétrico no plano de adsorção, considerando assim o efeito entre a carga da superfície e o íon.

As equações resultantes das reações entre os íons em solução e a superfície são resolvidas com auxílio de computador.

Para solos o modelo tem sido testado com sucesso para fosfato, borato, silicato, arseniato, seleniato e selenito (GOLDBERG & SPOSITO, 1984; GOLDBERG, 1986; GOLDBERG & GLAUBIG, 1986, 1988 a, b; SPOSITO et alii, 1988).

b. Modelo triplanar (figura 1b)

O modelo foi desenvolvido por DAVIS & LECKIE (1978, 1980) e DAVIS et alii (1978). Em contraste com o modelo de capacitância constante, esse assume que apenas H^+ e OH^- são adsorvidos especificamente, enquanto metais e ligantes formam complexos de superfície através de adsorção não específica. A carga da superfície é dada por:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{OS} \quad (18)$$

De forma semelhante ao modelo de capacitância constante são definidas equações de constantes de equilíbrio, as quais são resolvidas com ajuda de computador. Posteriormente, Hayes & Leckie (1986, 1987), citados por GOLDBERG (1992), promoveram modificações no modelo, incluindo complexos de superfície σ_{IS} , adsorvidos especificamente, sendo a carga da superfície constituída por:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} \quad (19)$$

c. Modelo de duas camadas (figura 1c)

Segundo GOLDBERG (1992), este modelo, desenvolvido em 1990, é semelhante ao modelo de capacitância constante, assumindo que todos os complexos de superfície são formados através de adsorção específica. A expressão de carga da superfície é a mesma:

FIGURA 1 - Representação dos planos de adsorção dos atuais cinco modelos de complexação de superfície, compilado por GOLDBERG (1992), onde: a) modelo de capacidade constante; b) modelo de três camadas (tetraplanar). c) modelo de duas camadas; d) modelo pK; e) modelo de quatro camadas (tetraplanar). C = capacitância, ψ = potencial no plano indicado, σ = carga no plano indicado, M^{m+} = íon metálico, L^{l-} = íon ligante. (M^{m+}) e (L^{l-}) representam a localização de íons no modelo de três camadas modificado.

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{IS} \quad (20)$$

A relação entre a carga e o potencial superficial na camada difusa é definida pela teoria da dupla camada elétrica. O parâmetro capacitância é desnecessário por que o modelo tem como estado de referência a carga e o potencial de superfície zero, uma vez que utiliza o estado de referência da diluição infinita. As equações do modelo são resolvidas com a ajuda de computador.

d. Modelo pK (figura 1d)

Este modelo foi inicialmente proposto por BOLT & van RIEMSDIJK (1982) e foi aprimorado por diversos autores nos últimos anos. Prótons e hidroxilas formam complexos de superfície do tipo "inner-sphere" localizando-se em plano próximo à superfície. Cátions e ânions formam complexos de superfície do tipo "outer-sphere". A carga da superfície da partícula é dada por:

$$\sigma = \sigma_H \quad (21)$$

e. Modelo tetraplanar (descrito em Material e Métodos)

2.3.2.2. Vantagens dos modelos químicos

O propósito do modelo químico é assegurar a descrição do sistema químico, consistente com o maior número possível de propriedades químicas do sistema.

O maior avanço desses modelos foi o de considerar a espécie iônica e a superfície adsorvente como espécies carregadas. Diferentemente dos modelos empíricos, a força diretiva da reação de adsorção é a interação eletrostática. Pelo fato de levarem em conta a carga do íon

e dos colóides do solo, devem ter ampla aplicabilidade no solo e minerais sob diferentes condições de pH, força iônica e concentração de fosfato (GOLDBERG, 1983).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Modelo tetraplanar

O modelo foi desenvolvido por Bowden, Barrow e colaboradores (BOWDEN et alii, 1977, 1980; BARROW et alii, 1980, 1981; BARROW, 1987), para superfície de carga variável de óxido mineral artificialmente produzido, que pode entrar na composição dos solos, tal como a goetita. A figura 2 ilustra o modelo.

O modelo pode ser assim resumido, de acordo com BOLAN & BARROW (1984): assume-se que a superfície pode ser representada por um plano uniforme e que a complexa distribuição dos íons próxima da superfície pode ser simplificada, sendo os íons alocados em vários planos de adsorção (figura 2). Assume-se que os íons componentes da superfície (H^+ e OH^-) estejam localizados no plano s, enquanto o fosfato localiza-se em plano separado a. Pelo fato de apresentarem constantes de ligação elevadas é provável que estejam coordenados na superfície estando, na média, mais próximos da superfície que os íons do eletrólito. Assume-se que os íons do eletrólito residem nos planos β e δ . Supõe-se também que ânions, fortemente adsorvidos, tornam-se parte da superfície e, conseqüentemente, toda carga nos planos s e a é considerada como carga de superfície. Considera-se que a carga do ânion adsorvido possa ser balanceada por dois caminhos. Um é pelo ganho de prótons, ou liberação de hidroxilas, pelo

FIGURA 2 - Representação esquemática da distribuição de carga e mudança de potencial do modelo tetraplanar quando ânions fosfatados são adsorvidos por uma superfície plana ideal (BOWDEN et alii, 1980).

plano s da superfície. Neste caso o balanço das cargas ocorre "dentro" do limite da superfície (figura 2), sendo pequena a carga transportada para a superfície. O outro é pelo desalojamento dos ânions do eletrólito, ou aumento da adsorção dos cátions do eletrólito, fora do limite da superfície ou na solução. Neste caso o balanço de carga se dá externamente à fronteira da superfície sendo, portanto, grande a carga transportada para a mesma. O modo, pelo qual um determinado balanço (equilíbrio) de carga é atingido, determina a carga líquida da superfície. Isto depende das afinidades relativas (constantes de ligação- K_i) dos íons em relação à superfície, de sua concentração e do potencial eletrostático nas regiões nas quais os íons são adsorvidos. Pelo fato, de o potencial eletrostático variar com a adsorção de fosfato, a sequência pela qual o balanço de carga é atingido também variará.

As equações do modelo podem ser resolvidas para adsorção zero, ou seja, concentração de fosfato zero em solução e, em seguida, para concentrações crescentes. A diferença na carga superficial na presença e ausência de fosfato adsorvido dá a variação da carga (BOLAN & BARROW, 1984).

Uma característica importante do modelo (BARROW, 1987) é que os efeitos de pH são direcionados para dois efeitos separados em uma única reação. Um é o potencial eletrostático da superfície; o outro é sobre os 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. Entretanto, a adsorção é determinada por uma constante de afinidade, uma concentração de eletrólito e um fator eletrostático. Portanto, pode ocorrer adsorção aniônica apreciável em superfície negativa

e catiônica em positiva, dependendo da combinação desses valores. Para entender o efeito considere um ânion cuja dissociação do ácido pertinente está abaixo do pK. À medida que o pH aumenta, aproximando-se do pK, a concentração do íon aumenta. Este efeito tenderá a elevar a adsorção em contraposição ao efeito da elevação do pH sobre o potencial da superfície. Entretanto, à medida que o valor de pK é ultrapassado ocorre aumentos menores na concentração do íon, passando a dominar o efeito do potencial. Ocorre então uma mudança na inclinação da curva de adsorção x pH.

A superfície neutra do modelo é representada por:

O surgimento de cargas dá-se, de acordo com BOWDEN et alii (1977):

Um conjunto de equações é usado para descrever a carga e o potencial elétrico nas camadas:

$$\sigma_s = \frac{N_s \left[K_H a_H \exp(-F\psi_s/RT) - K_{OH} a_{OH} \exp(F\psi_s/RT) \right]}{1 + K_H a_H \exp(-F\psi_s/RT) + K_{HO} a_{OH} \exp(F\psi_s/RT)} \quad (25)$$

$$\psi_a = \psi_s - \sigma_s / \epsilon_{sa} \quad (26)$$

$$\sigma_a = \frac{N_s Z_i K_i a_i \exp(-ZF\psi_a/RT)}{1 + K_i a_i \exp(-ZF\psi_a/RT)} \quad (27)$$

$$\psi_\beta = \psi_a - (\sigma_s + \sigma_a) / G_{a\beta} \quad (28)$$

$$\sigma_\beta = \frac{N_s \left\{ K_{cat} [Cat] \exp\left(\frac{Z_{cat} F \psi_\beta}{RT}\right) - K_{an} [An] \exp\left(\frac{Z_{an} F \psi_\beta}{RT}\right) \right\}}{1 + K_{cat} [Cat] \exp\left(\frac{Z_{cat} F \psi_\beta}{RT}\right) + K_{an} [An] \exp\left(\frac{Z_{an} F \psi_\beta}{RT}\right)} \quad (29)$$

$$\psi_d = \psi_B - (\sigma_s + \sigma_a + \sigma_\beta) / G_{\beta d} \quad (30)$$

$$\sigma_d = -1,22 \times 10^{-10} c^{0,5} \sinh\left(0,0195 Z_{cat} \psi_d\right) \quad (31)$$

$$\sigma_s + \sigma_a + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (32)$$

ψ_s é estimado, inicialmente, pela equação de Nernst. O parâmetro ψ indica potencial elétrico, σ carga e G ou C capacitância, sendo os índices s , a , β e d os sucessivos planos médios de adsorção dos íons próximos à superfície. N_r ou $Mads$ é a adsorção máxima e N_s o número máximo de sítios de adsorção, K_i é a constante de ligação, tendo F , R e T o significado usual.

As equações apresentadas são compostas dos parâmetros: K_{OH} , K_H , K_{cat} , K_{an} , K_i , $G_{a\beta}$ e $G_{\beta d}$; variáveis dependentes: ψ_s , ψ_a , ψ_β , ψ_d e σ_s , σ_a , σ_β e σ_d ; variáveis independentes: pH , c , Z_{an} e Z_{cat} .

Por analogia com a equação (24) pode ser escrito (BARROW,1987):

Poderia ser aqui também considerada a substituição da hidroxila pelo ânion monovalente A_1^- . Neste caso não haveria mudança de carga. O ânion pode substituir a hidroxila ou a molécula de água, podendo reagir com a superfície independentemente da carga. Dessa forma, todos os sítios de carga podem ser considerados disponíveis. Devido a isso não há necessidade de especificar as cargas dos sítios de adsorção. Além disso, também não existem equações separadas para especificar se a carga do íon é balanceada como na eq. (33) ou por substituição da hidroxila da superfície. Esta concepção difere de outros modelos de complexação de superfície, os quais definem expressões de constantes de equilíbrio para os complexos formados.

SPOSITO (1984) não considera o modelo tetraplanar como um modelo químico pela falta de reações químicas que o represente e expressões de constantes de equilíbrio. Por outro lado, para BARROW (1987) tem a vantagem de poder introduzir um termo para adsorção máxima, o qual pode ser diferente para diferentes íons. Além disso, o modelo apresenta capacidade para simular resultados laboratoriais, o que pode ser visto, para óxidos sintéticos, pela estreita reprodução de resultados de adsorção conseguida para fosfato, selenito e citrato (BOWDEN et alii, 1980), efeito da concentração do eletrólito sobre a adsorção de fosfato (BARROW et alii, 1980), adsorção de cobre, chumbo e zinco (BARROW et alii, 1981) e adsorção de fluor, sulfato e silicato (BARROW & BOWDEN, 1987). O modelo tem sido testado não apenas para o efeito do pH, mas também quanto ao efeito da concentração. Também houve estreita reprodução de resultados de adsorção sobre a carga (BOWDEN et alii, 1980;

BARROW et alii, 1981). O modelo é considerado abrangente, pois descreve de forma consistente ampla faixa de cátions e ânions. Quanto ao realismo, segundo o próprio BARROW (1987), o modelo pode ser criticado pelo fato de as reações de superfície não serem especificadas.

3.1.1. Adequação do modelo para solos (BARROW, 1983, 1985, 1987).

O modelo tetraplanar até agora comentado foi desenvolvido para adsorção de íons em óxidos minerais, tal como a goetita, que podem ocorrer em solos com cargas elétricas variáveis.

Pelo fato de o solo conter uma mistura de diferentes materiais de cargas variáveis cujo comportamento global é representado pela soma das partes e pelo fato de o material de carga variável do solo conter impurezas que exercem efeito sobre a carga e o potencial, não parece promissor trabalhar com solos usando modelos de carga, conforme as equações de (25) a (32). Além do mais tais modelos tornar-se-iam demasiadamente complexos. No entanto, o que realmente é necessário é a estimativa do valor do potencial elétrico e a maneira pela qual ele varia com o pH e com diferentes níveis de adsorção.

Assim, no presente caso, são de interesse dois aspectos: a) reações do fosfato com superfícies de carga variável e b) heterogeneidade das superfícies de adsorção.

a) Reações do fosfato com superfícies de carga variável

A reação entre o fosfato e o solo envolve a reação entre o íon fosfato e a superfície carregada. Consequentemente, esta reação envolve um componente que

reflete a afinidade química entre os íons fosfatos e os átomos da superfície, bem como um componente eletrostático. BOWDEN et alii (1977) mostraram que esses efeitos podem ser combinados para relacionar a atividade de superfície (a_{is}) do íon i com sua atividade em solução (a_i):

$$a_{is} = K_i a_i \exp \left[-Z_i F \psi_a / RT \right] \quad (34)$$

onde K_i é a constante de ligação a qual é característica do íon e da superfície considerada, Z_i é a valência do íon, ψ_a é o potencial eletrostático no plano de adsorção $\underline{a}$, (conforme figura 2), F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Para fosfato, BOWDEN et alii (1980) verificaram que a adsorção pode ser totalmente explicada assumindo-se que apenas o íon fosfato divalente HPO_4^{2-} reaja com a superfície. O termo a_i pode ser substituído por $\alpha \gamma c$, onde α é a proporção de fosfato presente como HPO_4^{2-} , γ é o coeficiente de atividade do íon em solução e c é a concentração de fosfato em solução. A atividade de superfície do íon (a_{is}), segundo BOWDEN et alii (1977), pode ser considerada igual à taxa de sítios ocupados em relação aos sítios disponíveis, ou seja, $\theta/1-\theta$, onde θ é a proporção de sítios ocupados. Assim tem-se:

$$a_{is} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (35)$$

Isolando θ obtém-se:

$$\theta = \frac{a_{is}}{1 + a_{is}} \quad (36)$$

Substituindo-se a_{is} pela equação (34) tem-se:

$$\theta = \frac{K_i \alpha \gamma c \exp \left(-Z_i F \psi_a / RT \right)}{1 + K_i \alpha \gamma c \exp \left(-Z_i F \psi_a / RT \right)} \quad (37)$$

A maior dificuldade no uso da eq. (37) é que o potencial eletrostático ψ_a não pode ser medido para solos. Este problema não existe quando se trabalha com materiais bem definidos tal como a goetita, pois atribuem-se valores para ψ_a através do desenvolvimento e solução de um conjunto de equações que descrevem o comportamento eletrostático de superfície observado. No entanto, este caminho não é viável para solos. POSNER & BARROW (1982) solucionaram o problema através de uma simplificação: assume-se que o valor de ψ_a decresce de forma, aproximadamente, linear com o aumento da adsorção aniônica no plano a, ou seja:

$$\psi_a = \psi_{a0} - m \theta \quad (38)$$

onde ψ_{a0} é o potencial eletrostático na ausência de adsorção, θ é o fosfato adsorvido e m é um parâmetro ajustável, denominado efeito "feedback" ou efeito de retroalimentação. Pelo fato de a adsorção mudar a carga líquida, o potencial eletrostático ψ_a também deverá variar, ou seja, há implementação de um mecanismo de "feedback". Isto significa que a cada incremento na adsorção de fosfato o potencial eletrostático da superfície do colóide do solo torna-se mais negativo. À medida que se torna mais negativo, atua dificultando cada vez mais novas adsorções de fosfato.

b) As superfícies de adsorção são heterogêneas

O modelo assume que as superfícies de adsorção do solo não são uniformes, consistindo num conjunto de materiais, cada qual com diferentes parâmetros na equação de adsorção, ou seja, apresentam heterogeneidade em suas propriedades químicas. Isto é necessário para explicar as formas características dos gráficos de concentração versus adsorção.

Por causa desta heterogeneidade BARROW (1983) acredita que a distribuição normal seja conveniente para utilizar no modelo, da seguinte forma:

$$P = \frac{1}{\left[\sigma_{\psi} / \sqrt{2\pi} \right]} \exp \left\{ -0,5 \left[\left(\psi_{ao} - \bar{\psi}_{ao} \right) / \sigma_{\psi} \right]^2 \right\} \quad (39)$$

Onde P é a probabilidade de que uma partícula tenha um potencial inicial ψ_{ao} ; $\bar{\psi}_{ao}$ é o valor médio do potencial inicial e σ_{ψ} é o desvio padrão do potencial inicial.

A distribuição de frequência da variável ψ_{ao} é subdividida em trinta segmentos, cada qual com uma amplitude de classe igual a $1/3$ do desvio padrão. As propriedades de cada segmento são representadas pelas características de seu ponto médio, sendo o resultado final representado pela soma deles. Pelo fato de o termo potencial ocorrer como exponencial na equação de adsorção (37), a distribuição normal dos logaritmos das constantes de ligação K_i é semelhante à distribuição normal dos valores de potencial elétrico. Assim, o modelo aloca toda a heterogeneidade no termo potencial. Este é um artifício para simplificar o modelo, embora em parte seja verdadeiro.

O termo para o parâmetro adsorção máxima (M_{ads}) não aparece explicitamente na eq. (37), porque está embutido em θ , que representa uma fração da adsorção máxima.

Portanto, a adsorção máxima pode ser considerada como um fator de escala para a ordenada do gráfico de adsorção. A variação da adsorção máxima tem o mesmo efeito que a variação da escala de adsorção.

Como o parâmetro constante de ligação (K_l) aparece na eq. (37) como produto com a concentração, a elevação do valor de K_l tem o mesmo efeito que o aumento da concentração.

O potencial elétrico aparece como produto de K_l . Consequentemente, a variação de $\bar{\psi}_{a0}$ tem o mesmo efeito que a variação de K_l . É importante ressaltar que pela presença do termo exponencial os efeitos não são lineares.

O principal efeito do desvio padrão da distribuição frequencial de potenciais é sobre a forma da curva de adsorção versus concentração. Quando σ_ψ é grande a inclinação da curva é pequena e vice-versa.

O coeficiente de retroalimentação atua na forma da curva de adsorção x concentração. Os efeitos são mais pronunciados para concentrações mais elevadas. Com a elevação dos valores de m ocorre diminuição dos valores de adsorção de fosfato modelados.

3.2. Solos utilizados

As amostras de solos foram coletadas nos municípios de Ribeirão Preto, Miguelópolis e Guaiara, a duas profundidades, superficial de 0 a 20 cm e em profundidade (P), na maior expressão do horizonte B, de acordo com levantamentos pedológicos realizados por OLIVEIRA & MENK (1984), OLIVEIRA & PRADO (1987,1992). Os solos amostrados foram os seguintes:

1. Terra Roxa Estruturada (TE) - Ribeirão Preto
2. Latossolo Roxo ácrico (LRác - Rib) - Ribeirão Preto
3. Latossolo variação Una ácrico textura muito argilosa (LUác mtarg) - Miguelópolis
4. Latossolo variação Una ácrico textura argilo-arenosa (LUác argare) - Guaíra
5. Latossolo Roxo ácrico (LRác - Gua) - Guaíra

3.3. Análises químicas, físicas e mineralógicas dos solos

A caracterização das amostras já foi apresentada por ALLEONI (1992) e, basicamente, a metodologia seguida foi a descrita por CAMARGO et alii (1986), que se resume em seguida.

3.3.1. Análises químicas

- Carbono orgânico (% C): oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal.

- pH em H_2O e em KCl N: relação solo-solução 1:2,5.

- Ponto de efeito salino nulo (PESN): as amostras foram tituladas com H^+ e OH^- a três diferentes concentrações de KCl, sendo o PESN o valor de pH no ponto de intersecção das curvas de titulação.

- Ferro e alumínio livres: em meio tamponado com bicarbonato de sódio pH 7,3, ferro e alumínio foram reduzidos pelo ditonito de sódio e complexados pelo citrato de sódio, permanecendo em solução.

- Ferro e alumínio amorfos: obtidos por solubilização do ferro/alumínio amorfos em ácido oxálico e seu sal de amônio.

- Teores totais de óxidos (SiO_2 e Fe_2O_3): obtidos pelo ataque com ácido sulfúrico.

$$- \Delta\text{pH} = \text{pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O}$$

- Índice Ki = $(\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3) \times 1,7$ (índice de intemperização).

3.3.2. Análises físicas

- Análise granulométrica: pelo método da pipeta.

- Superfície específica (SE): empregou-se o método utilizado por CIHACEK & BREMMER (1979), baseado na técnica de retenção de éter monoetílico do etilenoglicol (EMEG), proposto por HEILMAN et alii (1965).

3.3.3. Análise mineralógica qualitativa

Utilizaram-se amostras de argila previamente tratadas para eliminação da matéria orgânica e dos óxidos de ferro e com auxílio da difração de raio procedeu-se a determinação qualitativa nas amostras saturadas com Mg^{2+} , glicoladas, e nas saturadas com K^+ e submetidas às temperaturas de 25, 350 e 550°C.

3.3.4. Análise mineralógica quantitativa

Caulinita e gibbsita foram quantificadas através da Análise Térmica Diferencial (ATD) na fração argila deferrificada e isenta de matéria orgânica.

3.4. Curvas de adsorção de fosfato

3.4.1. Incubação dos solos

A incubação dos solos foi realizada tendo como base a metodologia empregada por BARROW (1983, 1984).

As amostras de solos coletadas foram passadas em peneiras 2mm, colocadas em sacos plásticos e armazenadas no laboratório. Tomaram-se onze porções de 300g de TFSA para cada amostra coletada. Cinco delas receberam doses crescentes de carbonato de cálcio puro, correspondente a 2, 4, 8, 16 e 32 t/ha. Para tanto considerou-se que 1 ha pesa 2.000 t na camada superficial. Este valor é usual nos cálculos de fertilidade do solo. 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. Ressalte-se que o importante é obter amostras de solo com pH variando na faixa desejada (de 4,0 a 7,0 por exemplo) independentemente das quantidades exatas de ácido ou carbonato adicionadas. A cada dois dias adicionou-se água às amostras. A primeira adição foi de 90 g de água (30% em relação à massa de TFSA) e as subsequentes, controladas por pesagens, completaram esse valor. 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 2mm e acondicionadas em sacos plásticos.

3.4.2. 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 um determinado pH, realizou-se a adsorção com doses crescentes de fosfato - treze ao todo - através da adição de solução de

A solução estoque de 1000 ppm de P foi preparada através da adição de 4,3937 g de KH_2PO_4 em 1 l de CaCl_2 0,01 M. A partir dessa solução prepararam-se soluções de 0, 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 32, 40, 80 e 120 μg de P/ml. A 2,5 g de TFSA adicionaram-se 25 ml de solução obtendo-se, respectivamente, concentrações de 0, 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 320, 400, 800 e 1.200 μg de P/g solo. O tempo de agitação foi de 24 horas e o eletrólito suporte CaCl_2 0,01 M (BARROW, (1984). A agitação foi lenta, aproximadamente 120 movimentos por minuto em agitador horizontal.

Após o período de agitação mediu-se o pH e filtrou-se a suspensão com papel de filtro Whatman nº 42, sendo que o fosfato remanescente em solução foi determinado através da medida colorimétrica do fosfomolibdato formado pela reação entre fosfato e molibdato em ácido sulfúrico e reduzido com ácido ascórbico, conforme descrito por CAMARGO et alii (1986). A quantidade de fósforo adsorvido foi estimada subtraindo-se o valor determinado da quantidade inicialmente presente na solução de equilíbrio. As determinações foram realizadas em duplicata.

3.4.3. Ajuste dos resultados

A metodologia utilizada para a obtenção das curvas de adsorção foi adaptada a partir de BARROW (1984), diferindo daquela normalmente empregada nos trabalhos de adsorção, onde o pH desejado é acertado no erlenmeyer pela adição de ácido ou base.

A adequação dos resultados inicia-se quando o fósforo não adsorvido pelo solo após a agitação, para cada dosagem, é calculado em função da curva padrão e expresso em μg P/ml.

3.4.3.1. O programa ADMOQ

Considerando o número elevado de cálculos envolvidos, desenvolveu-se o programa ADMOQ para adequar os dados ao modelo químico, tendo em vista evitar erros de cálculo; minimizar o tempo despendido nos cálculos; divulgar a metodologia utilizada para a obtenção das curvas de adsorção, armazenar dados e facilitar e incentivar o uso do modelo por outros pesquisadores.

O programa ADMOQ elabora os apêndices 1, 2 e 3 para cada concentração de equilíbrio escolhida e adsorção x concentração de equilíbrio para cada pH escolhido.

Este programa foi desenvolvido por CASAGRANDE & CASAGRANDE (1993).

A metodologia utilizada para o ajuste dos resultados é melhor entendida pelo acompanhamento da descrição e do exemplo numérico apresentado a seguir: subtraindo o valor de P do sobrenadante (coluna A), após a agitação do teor inicialmente adicionado, e dividindo por 2,5 g de solo, obtem-se os resultados de adsorção (μg de P/g de solo), coluna B. Se a divisão for por 25 ml obtem-se μg de P/ml de solução, coluna C, isto é, $(400 - 15,38) / 2,5 = 153,85$ e $15,38/25 = 0,62$, conforme apêndice 1.

Quaisquer valores de concentração de equilíbrio, dentro dos limites do apêndice, podem ser escolhidos. Para as concentrações de equilíbrio selecionadas (0.01; 0.05; 0,1; 0,5; 1.0; 3.0; 5.0; 10.0; 15.0 e 20.0) os valores de P adsorvidos ($\mu\text{g/g}$ de solo) e pH são obtidos por interpolação, dando origem aos dados do apêndice 2. Ou seja, para 1,0 μg de P/ml tem-se:

$$\left[(187,78-151,94)/(1,22-0,81) \times (1,0-0,81) \right] + 151,94 = 168,74$$

O valor do pH é calculado da mesma forma. À medida que se adiciona P o pH pode variar. Os valores originais de pH não

são dados na tese, mas apenas os resultados interpolados no apêndice 2.

Quaisquer valores de pH, dentro dos limites obtidos, podem ser selecionados para cada concentração de equilíbrio anteriormente escolhida. Para uma determinada concentração de equilíbrio existe um conjunto de valores de pH e adsorção (consultar apêndice 2 horizontalmente). Selecionado o pH desejado os cálculos dão-se por interpolação, dando origem ao apêndice 3:

$$\left[(168,74 - 187,99) / (5,30 - 4,90) (5,0 - 5,30) \right] + 168,74 = 183,18$$

O apêndice 3 visto verticalmente, mostra o efeito das diferentes concentrações de equilíbrio na adsorção de P para valores fixos de pH, enquanto, horizontalmente, evidencia o efeito do pH na adsorção para valores fixos de concentrações de equilíbrio. Este último efeito também pode ser avaliado através do apêndice 2. É importante que os valores de pH das amostras utilizadas para a adsorção cubra de maneira uniforme a faixa de trabalho. O ideal é que fossem equidistantes, embora isso não ocorra na prática. Por esta razão é que se optou por um número elevado (onze) de níveis de incubação para cada amostra de solo coletada. Destes selecionaram-se oito níveis em função da melhor distribuição.

3.5. Ajuste do modelo TETRAPLANAR

O modelo tetraplanar foi ajustado aos dados obtidos com auxílio de dois programas de computação, apresentados por BARROW (1987) - ver apêndices 7 e 8.

O primeiro, denominado THETA, é usado quando não há variação de tempo e temperatura por ocasião da adsorção. Ele permite, ao pesquisador, variar os valores dos

parâmetros e observar os resultados sobre a adsorção. Para valores determinados de pH, concentração do eletrólito, tipo de eletrólito e concentração de fosfato, pode-se variar os valores do potencial inicial, desvio padrão do potencial inicial, constante de ligação, coeficiente "feedback" ou 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 um dado valor de potencial inicial médio ($\bar{\psi}_{ao}$) e um dado desvio padrão do potencial inicial (σ_{ψ}), uma variante que calcula os trinta segmentos da distribuição normal do $\bar{\psi}_{ao}$, a probabilidade de cada segmento, a fração ou a 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 ($\bar{\psi}_a$), a fração de cada segmento ocupada pelo fósforo (θ), a porcentagem de adsorção de cada segmento ($\theta \times$ fração ou frequência relativa do $\bar{\psi}_{ao}$) e a quantidade de fosfato ou $\mu\text{g P/g}$ de solo. O programa possui uma subrotina denominada ALPHA que calcula 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_l), do coeficiente de retroalimentação (m) e da adsorção máxima (M_{ads}), resultando em valores de $\bar{\psi}_{ao}$ e σ_{ψ} , assim como os pontos de adsorção ajustados para cada concentração de fosfato, para o pH de trabalho escolhido.

Para o ajuste do modelo aos dados é utilizado o subprograma SIMPLEX que controla a variação dos parâmetros até encontrar o melhor ajuste. O subprograma SIMPLEX aciona o subprograma EQUATION que determina o valor mínimo para F (minimização da soma dos quadrados dos desvios) para os melhores valores dos parâmetros, assim como o valor de r^2 (BARROW, 1987).

Resumidamente, pode-se dizer que por meio de THETA obtem-se os valores dos parâmetros e por meio de FITTHETA consegue-se a melhor simulação dos dados de adsorção de fósforo, $\bar{\psi}_{ao}$ e σ_{ψ} , utilizando-se os parâmetros obtidos em THETA.

4. RESULTADOS

4.1. Análises químicas, físicas e mineralógicas

Os resultados das análises químicas, físicas e mineralógicas para os solos estudados foram obtidos por ALLEONI (1992) sendo os dados mais relevantes para este trabalho apresentados na tabela 1.

Resumidamente, pode-se verificar que os teores de carbono nas camadas superficiais foram sensivelmente superiores aos valores obtidos em profundidade. Os ΔpH s sempre foram negativos na superfície e estiveram próximos de zero ou mesmo positivos em profundidade no caso dos solos LRác (Rib), LUác argare e LRác (Gua), indicando solos altamente intemperizados, como demonstrado pelos valores de K_i (índice de intemperização) inferiores a 1,0. Segundo ALLEONI (1992), os solos foram assim classificados:

TE : caulinitico não sesquioxídico.

LRác (Gua) : gibbsítico sesquioxídico.

LRác (Rib), LUác mtarg e LUác argare: cauliniticos sesquioxídicos.

Mais da metade do ferro está na forma livre para todos os solos. Quanto ao alumínio as formas livres variaram de 11 a 17%, atingindo valores acima de 20% apenas para o solo LUác argare. As formas amorfas de ferro e alumínio foram bastante inferiores, variando de 0,2 a 1,5% e de 0,6 a 1%, respectivamente.

Com exceção do LUác argare de classe textural argilo arenosa, os demais classificaram-se como pertencentes

à classe argila pesada.

Os valores de superfície específica foram baixos, variando de 21 a 61 m^2/g , devido à mineralogia desses solos. As porcentagens de caulinita (28 a 57%) e gibbsita (10 a 49%) foram elevadas. Como apontado por ALLEONI (1992), nos latossolos roxos ácricos a gibbsita respondeu por quase metade da fração argila deferrificada.

Quanto ao PESN, os valores em profundidade foram sempre superiores, com exceção da TE que permaneceu constante. No caso do LU4c mtarg optou-se pelo ponto de cruzamento das curvas de maior concentração, PESN (ponto de efeito salino nulo) 5,5, levando-se em conta as considerações de ALLEONI (1992).

4.2. Parâmetros obtidos com auxílio de THETA e FITTHETA

Os parâmetros (K_i (constante de ligação), M_{ads} (máxima adsorção) e m (coeficiente de retroalimentação), obtidos pelo modelo THETA, foram utilizados no modelo FITTHETA para obtenção dos valores de potencial eletrostático inicial ($\bar{\psi}_{ao}$), desvio padrão do potencial eletrostático inicial (σ_{ψ}) e soma mínima dos quadrados dos desvios (F), conforme tabela 2. Os valores de r^2 obtidos foram 0,999 ou 1,0, para todas as amostras.

As melhores simulações para adsorção de fosfato nos solos estudados, considerando os menores valores de F , foram obtidos utilizando-se os seguintes valores para os parâmetros: K_i (constante de ligação = $1,1 \times 10^6 \text{ l.mol}^{-1}$, M_{ads} = $2.900 \mu\text{g P/g}$ de solo e m = 10 mV.

Em todos os casos os potenciais das amostras superficiais foram mais negativos que em profundidade, como esperado, principalmente pela diferença nos teores de matéria orgânica. Os valores de $\bar{\psi}_{ao}$ também decresceram com a elevação do pH (tabela 2).

TABELA 2 - Valores de potenciais eletrostáticos iniciais ($\bar{\psi}_{ao}$), desvio padrão do potencial eletrostático inicial (σ_{ψ}) e soma mínima dos quadrados dos desvios (F) para os valores de pH de 4.5, 5.0, 6.0 e 7.0 para todos os solos.

Solo	Prof. (cm)	pH											
		$\bar{\psi}_{ao}$ (mV)				σ_{ψ} (mV)				F			
		4.5	5.0	6.0	7.0	4.5	5.0	6.0	7.0	4.5	5.0	6.0	7.0
TE	0-20	n.d.	-39.1	-65.8	-67.8	n.d.	36.9	29.7	19.4	n.d.	0.09	0.11	0.13
TE	75-95	n.d.	-32.7	-55.2	-60.5	n.d.	44.0	36.3	26.5	n.d.	0.23	0.26	0.20
LR _{ác}													
(R1b)	0-20	-2.4	-42.8	-70.6	-76.2	22.4	30.7	28.3	24.2	0.69	0.40	0.16	0.25
(R1b)	80-100	12.5	-4.3	-34.3	-47.4	24.6	23.6	22.5	16.2	0.21	0.32	0.75	0.42
LU _{ác}													
mtarg	0-20	n.d.	-21.6	-50.1	-62.8	n.d.	17.8	17.4	9.4	n.d.	0.52	0.79	0.66
mtarg	80-100	35.9	5.6	-28.1	-45.4	4.9	18.8	19.7	13.7	0.17	0.51	0.55	0.39
argare	0-20	-26.0	-47.5	-70.0	-82.2	29.4	31.5	29.7	26.0	1.22	0.23	0.51	0.19
argare	40-60	14.5	-15.0	-46.3	-56.7	23.1	30.5	32.0	22.0	0.49	0.63	0.47	0.82
LR _{ác}													
(Gua)	0-20	23.3	-33.4	-48.5	-55.9	n.d.	23.8	15.5	3.7	0.38	0.56	0.61	0.29
(Gua)	100-150	25.0	0.2	-32.7	-53.6	34.8	37.3	36.3	37.8	0.01	0.07	0.06	0.03

n. d. = não determinado

4.3. Adsorção de fosfato em função do pH

A variação da adsorção de fosfato em função do pH pode ser vista pelas tabelas 3 e 4, para valores determinados e simulados, respectivamente.

Observando-se os valores determinados (pontos) nas figuras 3, 4, e 5, para a adsorção de P em função do pH para as amostras de solos superficiais, nota-se que a TE, LUác argare, LRác (Rib) e LRác (Gua) apresentam tendências semelhantes. Analisando-se os dados sobre TE observa-se que a adsorção diminui com a elevação do pH de 4,0 para 5,0, enquanto que de 6,0 a 7,0 aumenta, ou seja, a tendência do efeito depende do pH considerado. BARROW (1987) observou que tal comportamento pode resultar em conclusões divergentes se pesquisadores diferentes trabalharem com mesmos solos em diferentes faixas de pH. Provavelmente, diferenças também devem ocorrer em função de diferentes eletrólitos suporte.

O LUác mtarg, por sua vez, mantém a adsorção praticamente constante na faixa de pH de 5,0 a 7,0. Em profundidade a TE, LRác (Rib) e LUác argare apresentam tendência de diminuição da adsorção fosfatada com a elevação do pH e posterior elevação com pH mais elevado, principalmente para concentrações de fosfato mais altas na solução de equilíbrio. Para o LUác mtarg e LRác (Gua) a tendência é de leve diminuição da adsorção com a elevação do pH.

4.4. Adsorção de fosfato em função da concentração

A quantidade de fosfato adsorvido pelo solo aumenta com a elevação da concentração de fosfato em solução, conforme pode ser observado pelas tabelas 3 e 4 e pelas figuras 6, 7 e 8.

FIGURA 3 - Valores de adsorção ($\mu\text{g P/g}$ de solo), em escala logarítmica, em função do pH para diferentes concentrações de fosfato na solução de equilíbrio ($\mu\text{g P/ml}$) para a TE e LRac (Rib) em superfície e profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas os simulados.

FIGURA 4 - Valores de adsorção ($\mu\text{g P/g de solo}$), em escala logarítmica, em função do pH para diferentes concentrações de fosfato na solução de equilíbrio ($\mu\text{g P/ml}$) para o LUac mtarg e LUac argare em superfície e profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas os simulados.

FIGURA 5 - Valores de adsorção ($\mu\text{g P/g}$ de solo), em escala logarítmica, em função de valores de pH para diferentes concentrações de fosfato na solução de equilíbrio ($\mu\text{g P/ml}$) para o LRác (Gua) em superfície e profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas os simulados.

À semelhança dos resultados obtidos por CAMARGO et alii (1974) e BARROW (1983), as curvas, em escala logarítmica, de fosfato adsorvido versus concentração, para diferentes pHs, são aproximadamente lineares para a faixa de concentração estudada.

De forma geral, a variação da adsorção em função da concentração de equilíbrio para diferentes pHs é maior nos solos em superfície que em profundidade, o que pode ser visualmente observado nas figuras pelo ajuntamento das curvas nas amostras de subsuperfície. Comparativamente, a variação da adsorção de fosfato é mais influenciada pela concentração de fosfato na solução de equilíbrio que pelo

pH.

Para pHs baixos (4,5 ou inferior) para os solos TE em superfície e profundidade e o solo LUác mtarg em superfície, houve dificuldade para filtrar a solução após a agitação, provavelmente, pela dispersão de argila. Como resultado, ocorreram variações na adsorção de fosfato em solução. Por medida de segurança utilizou-se pH a partir de 5.0 para tais solos, uma vez que na maioria das vezes este é o limite do pH de campo.

FIGURA 6 - Efeitos das concentrações de equilíbrio ($\mu\text{g P/ml}$), a diferentes pHs, sobre o fosfato adsorvido ($\mu\text{g P/g de solo}$) na TE e LRac (Rib) em superfície e profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas os simulados, em escala logarítmica.

FIGURA 7 - Efeitos das concentrações de equilíbrio ($\mu\text{g P/ml}$), a diferentes pHs, sobre o fosfato adsorvido ($\mu\text{g P/g de solo}$) no LUac mtarg e LUac argare em superfície e profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas os simulados, em escala logarítmica.

FIGURA 8 - Efeitos das concentrações de equilíbrio ($\mu\text{g P/ml}$) a diferentes pHs sobre o fosfato adsorvido ($\mu\text{g P/g de solo}$) no LRac (Gua) em superfície e profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas os simulados, em escala logarítmica.

5. DISCUSSÃO

5.1. Teste do modelo

A observação das figuras 3, 4 e 5 mostram diferentes tendências da adsorção fosfatada com a elevação do pH: diminuição inicial e posterior elevação (TE, LRác-Rib. e LUác argare); elevação (LRác-Gua, superficial); diminuição (LUác mtarg e LRác-Gua em profundidade); constante (LUác mtarg supercial). Em profundidade a adsorção sempre foi mais elevada que na superfície, provavelmente devido ao menor teor de matéria orgânica em subsuperfície. Na tabela 2 observam-se maiores valores para os potenciais eletrostáticos iniciais ($\bar{\psi}_{\infty}$) em profundidade, para todos os solos, no que resulta a maior adsorção de fosfato observada.

O modelo simula tais tendências considerando o duplo efeito do pH. Um deles é sobre o potencial eletrostático da superfície de adsorção dos colóides do solo e o outro sobre a proporção de íons fosfatos presentes em solução. Quanto ao potencial eletrostático da superfície, ocorre maior adsorção aniônica quando ele é menos negativo ou positivo, ou seja, quando predomina carga positiva nos colóides. A diminuição da adsorção se dá à medida que o potencial vai se tornando mais negativo. Como a elevação do pH resulta na diminuição do potencial, eq. (24), a adsorção aniônica diminui à medida que o pH aumenta e vice-versa. Quanto à proporção de íons fosfato presentes em solução, a concentração aumenta com a elevação do pH até atingir o pK. A adsorção tenderá a elevar-se em consequência desse efeito

em contraposição ao efeito da elevação do pH sobre a diminuição do potencial eletrostático da superfície. Entretanto, à medida que o valor de pK é ultrapassado ocorrem aumentos menores na concentração do íon em solução, passando a dominar o efeito do potencial. Ocorre, então, uma mudança na inclinação da curva de adsorção x pH. A composição desses dois efeitos, para diferentes solos, em diferentes pHs e diferentes concentrações de fosfato, resulta em curvas com diferentes tendências, como mostrado nas figuras 3, 4 e 5.

Tais tendências devem levar em conta a força iônica do meio na qual as medidas foram feitas. Segundo BARROW et alii (1980), ela influencia o efeito do pH sobre a retenção de fosfato. Para superfícies positivamente carregadas, um decréscimo na força iônica do eletrólito suporte aumenta a adsorção de fosfato por tornar o potencial eletrostático no plano de adsorção mais positivo. Se a superfície for negativamente carregada, um decréscimo na força iônica torna o potencial mais negativo, consequentemente diminuindo a retenção de fosfato. Estes efeitos ocorrem de forma semelhante quando a solução de um sal monovalente, tal como cloreto de potássio, é comparada com um sal divalente, como cloreto de cálcio. A adsorção de fosfato é maior para superfícies positivamente carregadas (pH baixo) na presença de cloreto de potássio e menor para superfícies negativamente carregadas (pH alto) na presença de cloreto de cálcio. Isto ocorre, segundo KINNIBURGH et alii (1975) e BARROW et alii (1980), porque o sal de cálcio não é um eletrólito indiferente e teria efeito específico no potencial eletrostático. Para GOLDBERG (1982) o significado químico dos parâmetros obtidos pelo modelo tetraplanar para simulação da adsorção fosfatada deve ser comprometido pela adsorção específica do cálcio utilizado na incubação, como carbonato de cálcio, e utilizado como eletrólito suporte, como cloreto de cálcio.

O potencial diminui com a elevação do pH, conforme tabela 2. Também como esperado, os valores de potencial eletrostático, em profundidade, são mais elevados que em superfície para os diferentes pHs, devido ao menor teor de matéria orgânica. Isto também pode ser inferido pelos valores superiores de PESN em profundidade.

As figuras 6, 7 e 8, em escala logarítmica, mostram que a elevação da concentração de fosfato na solução de equilíbrio resulta 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 que para diferenças amplas são melhor representadas por linhas levemente encurvadas. Os trabalhos de CAMARGO et alii (1974) e BARROW (1984) apresentam a mesma tendência.

A figura 9, obtida pela eq. (39), referente ao LRác (Gua) em profundidade, ilustra a variação do potencial eletrostático em função da concentração de fosfato e pH. À medida que o pH se desloca de 5.0 para 7.0 observa-se a mudança da curva representativa da distribuição dos potenciais iniciais de adsorção (tracejada) para valores inferiores de potencial inicial, evidenciando o efeito do pH. Os dados de potenciais da tabela 2 mostram este efeito para todos os solos estudados. A ocupação dos sítios de adsorção pelos íons fosfato aumenta com a elevação da concentração, decorrendo daí um deslocamento das curvas para a esquerda para diferentes concentrações. Este deslocamento para a esquerda representa a diminuição do potencial eletrostático, que é tanto maior quanto mais elevada for a concentração de fosfato, ou quanto maior for a adsorção, neutralizando mais cargas positivas. Para a elaboração dessas curvas, na presença de fosfato, foram tomadas as frequências relativas, como já referido em 3.4., de cada um dos trinta segmentos do potencial eletrostático final ψ_a e plotados no eixo da distribuição do potencial inicial (curva

FIGURA 9 - Variação do potencial eletrostático para o LRac (Gua) em profundidade, para o pH 5.0, 6.0 e 7.0 em função da adsorção de fosfato referentes às concentrações de equilíbrio de 0.1, 1.0 e 10.0 $\mu\text{g P/ml}$. A curva tracejada refere-se à distribuição do potencial antes da adsorção de P.

tracejada). Como obtido por BARROW (1983), embora a distribuição normal englobe uma ampla faixa de valores para ψ_{ao} , os valores do lado esquerdo da distribuição são pouco utilizados. O fosfato reage, preferencialmente, com os constituintes do solo que apresentam elevado potencial eletrostático de superfície. Em valores baixos de pH, principalmente, os valores de ψ_{ao} do lado direito da figura 9 são apreciavelmente positivos.

Como ilustração, a figura 10, obtida pela eq. (39), mostra para um mesmo pH, para o LR4c (Gua) superficial, a variação de ψ_{ao} com a adsorção fosfatada. Nota-se que com a adsorção de fosfato o potencial eletrostático inicial (linha cheia) desloca-se para a esquerda (linha tracejada), representando o potencial eletrostático final. A adsorção fosfatada resulta, portanto, como também observado por BARROW (1983), em potencial eletrostático mais negativo ou menos positivo. À medida que se eleva a concentração de fosfato em solução a variação de ψ_{ao} é maior, como pode ser visto pela distância da linha cheia e tracejada para as diferentes concentrações de equilíbrio, deslocando-se para potenciais mais negativos. Assim, a figura 10 ilustra o efeito de retroalimentação, ou seja, o potencial final da superfície do colóide do solo torna-se mais negativo a cada incremento na adsorção de fosfato, consequentemente dificultando novas adsorções.

Para todos os solos estudados, o modelo tetraplanar foi capaz de simular muito bem os resultados de adsorção de fosfato em função do pH (figura 3, 4 e 5) e em função da concentração (figuras 6, 7 e 8), além de indicar as tendências de variação do potencial eletrostático em função do pH e da concentração de fosfato (figuras 9 e 10).

FIGURA 10 - Deslocamento do potencial eletrostático inicial ψ_{ao} (linha cheia) devido a adsorção de fosfato pelo LRác (Gua), superficial, pH 5.0 e concentrações de equilíbrio de 0.1, 1.0, e 10.0 $\mu\text{g P/ml}$. A linha tracejada representa o potencial eletrostático final ψ_a .

5.2. Efeito dos parâmetros no modelo

Embora as figura 9 e 10 demonstrem as reais tendências do modelo, o potencial eletrostático não deve ser considerado como uma estimativa realista do valor verdadeiro (BARROW, 1984), porque alguns de seus parâmetros são altamente correlacionados entre si. Um aumento semelhante na adsorção de fosfato pode ser obtido por: (1) aumento do valor da constante de ligação- K_i ; (2) aumento do valor da adsorção máxima - M_{ads} ; (3) diminuição do valor do coeficiente de retroalimentação - m ou (4) pela elevação do potencial eletrostático inicial - $\bar{\psi}_{ao}$. Pelo fato de esses parâmetros estarem correlacionados e por não haver um meio independente para alocar valores a eles, a solução mais simples é atribuir valores constantes a K_i , M_{ads} e m , centralizando o efeito desses parâmetros na obtenção do valor para potencial eletrostático.

Para os solos estudados, nas duas profundidades, o valor de K_i - constante de ligação ($1.1 \times 10^6 \text{ l.mol}^{-1}$) foi o mesmo utilizado por BARROW (1988, 1989) para adsorção de fosfato em solo. Para M_{ads} obteve-se o valor $2.900 \text{ } \mu\text{gP/g}$ de solo, ligeiramente superior, enquanto m (10 mV) foi menor que aquele obtido por BARROW (1983, 1989). Os valores desses parâmetros foram inicialmente obtidos por tentativa, por meio de THETA, conforme explicado em 3.4., onde se observou o efeito da variação dos parâmetros na adsorção de fósforo. À medida que foram obtidos dados próximos dos dados de adsorção, fez-se uso de FITTHETA para o ajuste do modelo aos dados através dos parâmetros escolhidos. Este ajuste permite calcular os valores de $\bar{\psi}_{ao}$ e o desvio padrão de $\bar{\psi}_{ao}$ ($\sigma_{\bar{\psi}}$), considerando a soma mínima dos quadrados dos desvios para o solo em determinado pH, assim como os valores de adsorção em μg de P/g de solo.

O menor valor obtido para o parâmetro m (10 mV) em relação aos trabalhos de BARROW (1983, 1989) e BARROW

& ELLIS (1986), indica que a curva de adsorção x concentração apresenta maior inclinação ou maior adsorção de fosfato, ou indica ainda, que a variação do potencial eletrostático com o incremento da adsorção é menos acentuada. Em outras palavras, sendo menor o efeito de retroalimentação, menor será o efeito sobre o potencial, permitindo maior aproximação dos íons fosfatos ao plano de adsorção, aumentando-a conseqüentemente.

A utilização dos mesmos parâmetros - m , K_i (constante de ligação) e M_{ads} - para todos os solos, em que pese a diversidade dos solos estudados quanto à granulometria, mineralogia e teor de matéria orgânica em superfície e profundidade, conforme pode ser visto na tabela 1, evidencia a versatilidade do modelo para adsorção de fosfato em solos com cargas elétricas variáveis. Logicamente que, à medida que se dê valores para m e M_{ads} , específicos para cada solo, o ajuste deve melhorar. O valor de m varia inclusive com o pH.

O efeito da variação dos parâmetros pode ser visto utilizando como exemplo o LRác(Gua) em profundidade, com M_{ads} de 2.900 μg de P/g de solo, m igual a 10 mV e pH 6.0. As variações de $\bar{\psi}_{ao}$ e K_i (constante de ligação) podem ser observadas no apêndice 4. Para a obtenção de valores de $\bar{\psi}_{ao}$ mais negativos elevaram-se os valores de K_i . Isto significa que o aumento da afinidade do íon fosfato com a superfície adsorvente dos constituintes do solo, mantendo-se a adsorção constante, é contrabalanceado pelos respectivos decréscimos dos valores de $\bar{\psi}_{ao}$. Ou seja, a mudança em $\bar{\psi}_{ao}$ tem o mesmo efeito da mudança no K_i , uma vez que se multiplicam nas equações. Elevar K_i também tem o mesmo efeito que aumentar a concentração, pois também se multiplicam. Para as colunas % M_{ads} e μg de P/g de solo, utilizou-se valor constante para $\bar{\psi}_{ao}$ (-35,3) e σ_{ψ} (38,6), variando-se apenas o valor de K_i . Pela menor afinidade do fosfato com a superfície de colóide do solo com a diminuição

dos valores de K_t , tanto a % Mads e a adsorção (μg de P/g de solo) diminuíram.

O termo adsorção máxima não aparece explicitamente, mas está embutido no termo θ , o qual representa uma fração da adsorção máxima. Mudar o valor de Mads tem o mesmo efeito que mudar a escala de adsorção. Isto porque Mads é considerada no modelo como função linear da área superficial, efeito ilustrado no apêndice 5.

Quanto ao efeito de retroalimentação, m , a principal atuação é sobre a curva de adsorção versus concentração. Considerando a eq. (38).

$$\psi_a = \psi_{ao} - m \theta \quad (38)$$

vê-se que elevados valores de m produzem maiores efeitos de retroalimentação, diminuindo os valores gerados pelo modelo para adsorção de fosfato. O apêndice 6 ilustra o efeito da variação do parâmetro m .

O efeito do desvio padrão da distribuição do potencial eletrostático inicial (σ_ψ) é sobre a forma do gráfico adsorção x concentração. Quanto σ_ψ é elevado a inclinação da curva é pequena, aumentando com a diminuição de σ_ψ . A figura 11 mostra a distribuição do potencial eletrostático inicial, para o LRác (Gua) superficial, para os pHs 5.0, 6.0 e 7.0, para valores de σ_ψ de 23,8, 15,5 e 3,7, respectivamente. Para este solo, a variação do potencial eletrostático aumenta com a diminuição do pH. No entanto, diferentes tendências podem ocorrer (tabela 2), embora a mais comum seja diminuição de σ_ψ com a elevação do pH. Isto indica uma menor dispersão de $\bar{\psi}_{ao}$ para pHs mais altos e é refletido por diferenças de inclinação nas curvas de adsorção x concentração, conforme pode-se observar nas figuras 6, 7 e 8.

Quanto ao fato de o potencial eletrostático não ser considerado uma estimativa confiável do valor

FIGURA 11 - Distribuição do potencial eletrostático inicial para os pHs 5,0, 6,0 e 7,0 LRác (Gua) superficial, referente a concentração de equilíbrio de $10 \mu\text{g P/ml}$. Os valores do desvio padrão do potencial eletrostático inicial (σ_ψ) utilizados foram 23,8, 15,5 e 3,7, respectivamente.

verdadeiro, como já exposto anteriormente, mostra-se em seguida, a título de exemplo, o efeito da variação de parâmetros para os LUác mtarg e LRác (Gua) em profundidade. Para tanto, ajustou-se o potencial eletrostático a zero no ponto de efeito salino nulo (PESN), determinado por ALLEONI

FIGURA 12 - Valores de adsorção ($\mu\text{g P/g}$ de solo) em escala logarítima em função do pH para diferentes concentrações de fosfato na solução de equilíbrio para os solos LRác (Rib) e LRác (Gua) em profundidade. Os pontos representam os valores determinados e as linhas os simulados.

(1992), embora esta equivalência não seja totalmente correta neste caso. Para utilizar tal ajuste optou-se por manter o mesmo valor de K_L - constante de ligação ($1.1 \times 10^6 \text{ l.mol}^{-1}$) e m (10 mV), variando apenas a adsorção máxima. O resultado obtido pode ser visto pela figura 12. Para tanto a adsorção máxima encontrada foi de $1985 \mu\text{g}$ de P/g de solo para o LUác mtarg e $1705 \mu\text{g}$ de P/g de solo para o LRác(Gua), em substituição ao valor de $2.900 \mu\text{g/g}$ utilizado anteriormente para todos os solos. As somas mínimas dos quadrados dos desvios (F) ficaram próximas das anteriores, assim como os valores de r^2 , indicando, também neste caso, o ajuste do modelo para o novo valor de adsorção máxima. Os dados de potencial eletrostático ($\bar{\psi}_{ao}$) e F para os diferentes pHs podem ser vistos na tabela 5.

À medida que se obteve bons ajustes para

TABELA 5 - Valores de potenciais eletrostáticos iniciais ($\bar{\psi}_{ao}$) e soma mínima dos quadrados dos desvios (F) para os valores de pH de 4.5, 5.0, 6.0 e 7.0. Os valores utilizados para os parâmetros foram: K_i (constante de ligação) = $1,1 \times 10^6 \text{ l.mol}^{-1}$; $m = 10 \text{ mV}$ e $Mads = 1985$ e $2.900 \text{ } \mu\text{g de P/g de solo}$ para o LUác mtarg e 1705 e $2.900 \text{ } \mu\text{g de P/g de solo}$ para o LRác (Gua) em profundidade.

Mads	pH							
	4.5	5.0	6.0	7.0	4.5	5.0	6.0	7.0
$\mu\text{g P/g}$ solo	$\bar{\psi}_{ao}$ (mV)				F			
LUác mtarg								
1985	42.9	15.8	-15.1	-34.9	0.17	0.18	0.48	0.34
2900	35.9	5.6	-28.1	-45.4	0.17	0.51	0.55	0.39
LRác (Gua)								
1705	49.0	27.05	-5.7	-30.0	0.03	0.40	0.24	0.03
2900	25.0	0.2	-32.7	-53.6	0.01	0.07	0.06	0.03

diferentes valores de potenciais, pode-se dizer que a fácil adaptação do modelo aos dados pela variação dos diferentes parâmetros, evidencia a falta de realismo do modelo quanto aos valores de potenciais obtidos. Por outro lado, o modelo mostra-se compreensivo pelo entendimento 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.

Com o objetivo de tornar o modelo mais consistente com os dados reais de potenciais eletrostáticos,

BARROW & ELLIS (1986) determinaram, para diferentes forças iônicas a interseção das curvas de adsorção de fosfato em função da concentração de equilíbrio e pH, tomando como referência (potencial eletrostático igual a zero) o ponto de carga zero (medido pela retenção de sódio e cloro a partir da adição de cloreto de sódio 0.01 M em função do pH).

Outras combinações de parâmetros, por serem altamente correlacionados entre si, como já comentado anteriormente, também resultam em boa simulação da adsorção fosfatada pelo solo, gerando diferentes valores para potencial eletrostático.

5.3.Adsorção de fosfato

Para os cinco solos estudados, em superfície e profundidade, o valor utilizado para adsorção máxima (2.900 μg de P/g de solo) foi semelhante ao utilizado por BARROW (1986) para um solo areno-limoso. Este valor é superior aos valores normalmente encontrados para solos, como pode ser visto em LEAL & VELLOSO (1973) e DYNIA (1993), os quais estão na faixa de 200 a 1000 μg de P/g de solo. No entanto, como explicado em 5.2., a interrelação entre os parâmetros do modelo permite ampla variação de seus valores. Para os solos LUác mtarg e LRác (Gua), em profundidade, a título de exemplo, os valores utilizados para adsorção máxima foram de 1985 e 1705 μg de P/g de solo, respectivamente, com boa simulação dos resultados.

Como pode ser observado pelas tabelas 3 e 4, a retenção de fosfato aumentou com a profundidade. Normalmente atribui-se tal diferença à diminuição do teor de carbono (tabela 1) ou de matéria orgânica (FOX & KAMPRATH, 1970; LEAL & VELLOSO, 1973; DYNIA, 1993). O efeito da matéria orgânica também pode ser visto pelos menores valores de potenciais eletrostáticos iniciais (tabela 2) na camada superficial dos solos (RAIJ, 1972; ALLEONI, 1992; DYNIA,

1993). Em todos os casos os valores do $\bar{\psi}_{ao}$, como mostrado nas figuras 9 e 10, diminuíram com a elevação da adsorção fosfatada.

Os valores de $\bar{\psi}_{ao}$ (tabela 2), para um mesmo solo, foram menos negativos ou mais positivos para valores mais elevados de PESN (tabela 1). Com exceção do solo TE, que praticamente apresenta os mesmos valores (3,65 em superfície e 3,60 em profundidade), as diferenças do PESN (3,35 a 3,60 em superfície e 5,5 a 6,05 em profundidade) mostram claramente esta situação para os pHs estudados. Comparando-se os dados de adsorção de fosfato (tabela 3) com os valores obtidos para o PESN, com a variação do pH de 5,0 para 7,0, observa-se que a adsorção em profundidade (PESN alto), sempre foi superior à adsorção em superfície (PESN baixo), para todos os solos estudados.

Em profundidade (figura 13), o LRác (Gua) foi o que apresentou os maiores valores para adsorção fosfatada em toda a faixa de pH estudada. Consultando-se a tabela 1, verifica-se que este solo apresenta valor mais elevado para gibbsita (49%) e menores para caulinita (28%) e índice de intemperização K_t (0,66). A TE, por outro lado, teve os menores valores para adsorção de fosfato (figura 1). Este solo apresenta, contrariamente ao LRác (Gua), o maior valor para caulinita (57%), menor para gibbsita (10%) e maior para o índice de intemperização K_t (1,74), o que explica a adsorção inferior de fosfato. O LUác argare, principalmente a pH 7,0, mostrou valores de adsorção praticamente idênticos à TE. Este solo diferencia-se dos demais pelo menor teor de argila (45%) e valores bem menores para as formas de ferro e alumínio (total, livre e amorfa).

Em superfície, o LUác argare apresentou os menores valores para adsorção de fósforo, enquanto a TE passou para posições superiores (figura 13) quando comparada com a adsorção de fosfato em profundidade. Isto, pelo menos em parte, pode ser atribuído ao teor de argila

FIGURA 13 - Adsorção de fosfato ($\mu\text{g de P/g de solo}$) em função da concentração de equilíbrio ($\mu\text{g de P/ml}$) em superfície e profundidade para os pHs 5.0 e 7.0 para os cinco solos estudados. Solo 1 = TE; Solo 2 = LRác (Rib); solo 3 = LUác mtarg; solo 4 = LUác argare; solo 5 = LRác (Gua).

da TE (82%), superior ao LRác (Rib.) (60%) e LUác argare (36%).

O efeito da elevação do PH sobre a adsorção de fosfato, é controvertido, HAYNES (1982), indicando aumento, diminuição e ausência de efeito. De acordo com o modelo tetraplanar, as diferentes tendências da adsorção fosfatada, conforme exposto em 4.3 e 5.1, podem ser interpretadas por meio do efeito do pH sobre o potencial eletrostático da superfície de adsorção dos colóides do solo e sobre a proporção de íons fosfatos presentes em solução. Cabe ressaltar que tais tendências sofrem a influência dos diferentes componentes nos diferentes solos estudados, além do grau de pureza em que os constituintes do solo se encontram e da interação entre eles, tal como recobrimento de argila por óxidos de ferro e alumínio. Pelo fato de o modelo ser compreensivo, este pode ser considerado como uma excelente ferramenta na interpretação de tais resultados.

As figuras 9 e 10 e a comparação entre as tabelas 3 e 4 mostram que o modelo utilizado simula muito bem a adsorção fosfatada em função do pH e da concentração fosfatada em solos ácidos e também na TE. Deve ser ressaltado, no entanto, que o efeito da concentração de fosfato na solução de equilíbrio exerce um efeito marcante na adsorção de fosfato pelo solo (figuras 6, 7 e 8), enquanto o pH, embora leve à variação da adsorção, exerce um efeito menos acentuado (figuras 3, 4 e 5).

Pelas discussões dos itens 5.1, 5.2 e 5.3, julga-se que o modelo tetraplanar deva ser recomendado para estudos de adsorção de fosfato em solos semelhantes aos estudados neste trabalho. Além disso, considerando a recente introdução dos modelos de complexação de superfície para estudos de adsorção em solos, parece desejável que futuros trabalhos de pesquisa contemplem diferentes modelos existentes, outros íons e cátions, assim como variações metodológicas de adsorção.

6. CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos neste trabalho permitem as seguintes conclusões:

- A incorporação do efeito do pH, no modelo, sobre o potencial eletrostático da superfície de adsorção dos colóides do solo e sobre a proporção de íons fosfatos presentes em solução, permitem interpretar diferentes tendências da adsorção de fósforo pelo solo.

- Embora o modelo apresente valores arbitrários para o potencial eletrostático, dada a interdependência entre os parâmetros, a simulação da adsorção de fosfato pelo modelo tetraplanar vai além de apenas um ajuste de curva, à medida que interpreta as variações de pH e concentração de fosfato na solução de equilíbrio.

- A adsorção de fosfato pelos solos é mais influenciada pela concentração de fosfato na solução de equilíbrio que pelo pH.

- O modelo tetraplanar é compreensivo quanto aos efeitos do pH e da concentração de fosfato sobre a adsorção de fósforo pelo solo e eficiente na simulação da adsorção de fósforo para os solos ácidos e terra roxa estruturada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEONI, L.R.F. Atributos eletroquímicos de solos ácrícos do norte paulista. Piracicaba, 1992. 121 p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).
- ALLISON, J.D.; BROWN, D.S.; NOVO-GRADAC, K.J. MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. Athenas, U.S. EPA, 1991. 106 p.
- BALLAUX, J.C. & PEASLEE, D.E. Relationships between sorption and desorption of phosphorus by soils. Soil Science Society of America Proceedings. Madison, 39:275-8, 1975.
- BARROW, N. J. & SHAW, T.C. The slow reaction between soil and anions. 2. Effect of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution. Soil Science, Baltimore, 119:167-77, 1975.
- BARROW, N.J. The description of phosphate adsorption curves. Journal of Soil Science, London, 29:447-62, 1978.
- 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. Australian Journal of Soil Research, 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. *Australian Journal of Soil Research*, Victoria, 19:309-21, 1981.
- BARROW, N.J. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soils. *Journal of Soil Science*, London, 34:733-50, 1983.
- BARROW, N.J. Modelling the effects of pH on phosphate sorption by soils. *Journal of Soil Science*, London, 35:283-97, 1984.
- BARROW, N.J. Reaction of anions and cations with variable-charge soils. *Advances in Agronomy*, San Diego, 38:183-229, 1985.
- BARROW, N.J. Testing a mechanistic model, II. The effects of time and temperature on the reaction of zinc with a soil. *Journal of Soil Science*, London, 37(2):277-86, 1986.
- BARROW, N.J. *Reactions with variable charge soils*. Netherlands, Martinus Nijhoff, 1987. 191p.
- BARROW, N.J. Surface reactions of phosphate in soil. *Agricultural Science*, 18:210-9, 1989.
- BEEK, J. & RIEMSDIJK, V.W. van. Interaction of orthophosphate ions with soil. in: BOLT, G.H. ed. *Soil Chemistry. B. Physico-Chemical Models*. Amsterdam, Elsevier, 1977. p.259-84.

- BOLAN, N.S. & BARROW, N.J. Modelling the effect of adsorption of phosphate and other anions on the surface charge of variable charge oxides. *Journal of Soil Science*, London, 35:273-81, 1984.
- BOLT, G.H. & RIEMSDIJK, W.H. van. Ion adsorption on inorganic variable charge constituents. In: BOLT, G.H. ed. *Soil Chemistry. Part B. Physico-Chemical Models*. Amsterdam, Elsevier, 1982. p. 459-503.
- BOWDEN, J.W.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical-charge development and titration curves. *Australian Journal of Soil Research*, Victoria, 15:121-36, 1977.
- BOWDEN, J.W.; NAGARAJAH, S.; BARROW, N.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface. *Australian Journal of Soil Research*, Victoria, 18:49-60, 1980.
- BRADY, C.B. *Natureza e propriedades dos solos*. Trad. A.B.N. Figueiredo Filho. 7.ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1989, 878p.
- BREEUWSMA, A. & LYKLEMA, J. Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite (α - Fe_2O_3). *Journal of Colloid Interface Science*, Lancaster, 43:437-48, 1973.
- CAMARGO, O.A.; RAIJ, B. van; GROHMANN, F. Fixação do fósforo em solos avaliado pelo índice de Bache e Williams e sua correlação com outras propriedades. *Ciência e Cultura*, 26(7):681-5, 1974.

- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas.** Campinas, IAC, 1986. 94p. (Boletim Técnico Nº 106).
- CAMARGO, O.A. & RAIJ, B. van. Movimento de gesso em amostras de latossolos com diferentes propriedades eletroquímicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, 13:275-80, 1989.
- CASAGRANDE, M.V. & CASAGRANDE, J.C. ADMOQ - Adsorção através de modelo químico. Versão 1.0, 1994. (disquete)
- CIHACEK, J.L. & BREMNER, J.M. A simplified ethylene glycol monoethyl ether procedure for assessment of soil surface area. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, 43:821-2, 1979.
- DAVIS, J.A.; JAMES, R.O.; LECKIE, J.O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. **Journal of Colloid Interface Science**, Lancaster, 63:480-99, 1978.
- DAVIS, J.A. & LECKIE, J.O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. **Journal of Colloid Interface Science**, Lancaster, 67:90-107, 1978.
- DAVIS, J.A. & LECKIE, J.O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions. **Journal of Colloid Interface Science**. Lancaster, 74:32-43, 1980.

DYNIA, J.F. Propriedades eletroquímicas e retenção aniônica de um latossolo vermelho-escuro sob diversas práticas de manejo. Piracicaba, 1993. 122p. (Doutorado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).

FITTER, A.H. & SUTTON, C.D. The use of the Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. *Journal of Soil Science*, London, 26:241-6, 1975.

FOX, R.L. & KAMPRATH, E.J. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirement of soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison. 34(6):902-7, 1970.

GOLDBERG, S. A chemical model of phosphate adsorption on oxide mineral and soils. Riverside, 1983. 149p. (Ph.D. University of California/Riverside).

GOLDBERG, S. & SPOSITO, G. A chemical model of phosphate adsorption by soils. I. Reference oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 48:772-8, 1984.

GOLDBERG, S. & SPOSITO, G. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surface. A review. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, New York, 16:801-21, 1985.

GOLDBERG, S. Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 50:1154-7, 1986.

- GOLDBERG, S. & GLAUBIG, R.A. Boron adsorption on California soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 50:1173-6, 1986.
- GOLDBERG, S. & GLAUBIG, R.A. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-selenium. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 52:954-8, 1988 a.
- GOLDBERG, S. & GLAUBIG, R.A. Anion adsorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 52:1297-300, 1988b.
- GOLDBERG, S. Use of complexation models in soil chemical systems. *Advances in Agronomy*, San Diego, 47:233-329, 1992.
- GRIFFIN, R.A. & AU, A.K. Na adsorption by montmorillonite using a competitive Langmuir equation. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 41:880-2, 1977.
- GUNARY, D. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. *Journal of Soil Science*, London, 21:72-7, 1970.
- HARTER, R.D. & BAKER, D.E. Applications and misapplications of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 41:1077-80, 1977.
- HARTER, R.D. & SMITH, G. Langmuir equation and alternate methods of studying "adsorption" reactions in soils. In: ASA Spec. Pub. n° 40. *Chemistry in the Soil Environment*. Madison, Wisconsin, American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 1981. p.167-81.

- HAYNES, R.J. Effects of liming on phosphate availability in acid soils: a critical review. *Plant and Soil*, Dordrecht, **68**(3):289-308, 1982.
- HEILMAN, M.D.; CARTER, D.L.; GONZALEZ, G.L. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. *Soil Science*, Baltimore, **100**:409-13, 1965.
- HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *Journal of Soil Science*, London, **23**:177-92, 1972.
- HOLFORD, I.C.R.; WEDDERBURN, R.W.M.; MATTINGLY, G.E.G. A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *Journal of Soil Science*, London, **25**:242-55, 1974.
- LEAL, J.R. & VELLOSO, A.C.X. Adsorção de fosfato em latossolos sob vegetação de cerrado. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, **8**(7):81-8, 1973.
- MATTSON, S. The laws of soil colloidal behavior. IV. Amphoteric behavior. *Soil Science*, Baltimore, **32**:343-65, 1932.
- MEAD, J.A. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Tenkim equations to describe phosphate adsorption properties of soils. *Australian Journal of Soil Research*, Victoria, **19**:333-42, 1981.

- MOTT, C.J.B. Anion and ligand exchange. In: GREENLAND, D.J. & HAYES, M.H.B. ed. **Chemistry of Soil Processes**. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1981. p.179-219.
- OBIHARA, C.H. & RUSSEL, E.W. Specific adsorption of silicate and phosphate by soils. **Journal of Soil Science**, London, 23:105-7, 1972.
- OLIVEIRA, J.B. & PRADO, H. **Levantamento pedológico semi-detalhado do Estado de São Paulo: quadricula de Ribeirão Preto. II. Memorial descritivo**. Campinas. Instituto Agrônômico, 1987. 133p. (IAC. Boletim Científico, 7).
- OLIVEIRA, J.B. & MENK, J.R.F. **Latosolos roxos do Estado de São Paulo**. Campinas, Instituto Agrônômico, 1984. 135p. (IAC. Boletim Técnico, 82).
- OLIVEIRA, J.B. & PRADO, H. **Levantamento pedológico semi-detalhado do Estado de São Paulo: quadricula de Guaiara**. Campinas, Instituto Agrônômico, 1992 (no prelo).
- OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, 21:144-9, 1957.
- PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, San Diego ,30:1-50, 1978.
- POSNER, A.M. & BARROW, N.J. Simplification of a model for ion adsorption on oxide surfaces. **Journal of Soil Science**, London, 33:211-7, 1982.

- RAIJ, B. van. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. *Bragantia*, Campinas, 28:85-112, 1969.
- RAIJ, B. van & PEECH, M. Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 36:587-93, 1972.
- RAIJ, B. van. Propriedades eletroquímicas de solos. In: SIMPÓSIO AVANÇADO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO, 1. Piracicaba, 1986. *Anais*. Campinas, Fundação Cargill, 1986. p. 9-41.
- RAJAN, S.S.S.; PERROTT, K.W.; SAUNDERS, W.M.H. Identification of phosphate-reactive sites of hydrous alumina from proton consumption during phosphate adsorption at constant pH values. *Journal of Soil Science*, London, 25:438-47, 1974.
- RAJAN, S.S.S. Adsorption of divalent phosphate on hydrous aluminum oxide. *Nature*, London, 253:434-6, 1975.
- RAJAN, S.S.S. & FOX, R.L. Phosphate adsorption by soils: II. Reactions in tropical acid soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 39:846-51, 1975.
- RAJAN, S.S.S. Changes in net surface charge of hydrous alumina with phosphate adsorption. *Nature*, London, 30:211-6, 1976.
- RENNIE, D.A. & MCKERCHER, R.B. Adsorption of phosphorus by four Saskatchewan soils. *Canadian Journal of Soil Science*, Ottawa, 39:64-75, 1959.

- RYDEN, J.C.; McLAUGHLIN, J.R.; SYERS, J.K. Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. *Journal of Soil Science*, London, 28:72-92, 1977.
- SIBBESEN, E. Some new equation to describe phosphate sorption by soils. *Journal of Soil Science*, Oxford, 32:67-74, 1981.
- SOIL SURVEY STAFF. *Keys to soil taxonomy*. 4 ed. Blacksburg, Crop and Soil Environmental Sciences Department, 1990, 423p. (Soil Management Support Services Technical monograph, 6).
- SPOSITO, G. Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 44:652-4, 1980.
- SPOSITO, G. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena. II. The "two-surface" Langmuir equation. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 46:1147-52, 1982.
- SPOSITO, G. *The surface chemistry of soils*. New York, Oxford University, 1984. 234p.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. (1st ed.), New York, Oxford University, 1989. 277p.
- SPOSITO, G.; de WIT, J.C.M.; NEAL, R.H. Selenite adsorption on alluvial soils. III Chemical modeling. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 52:947-50, 1988.

- SYERS, J.K.; BROWMAN, M.G.; SMILLIE, G.W.; COREY, R.B. Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation. *Soil Science Society of America Proceedings*, 37:358-63, 1973.
- TESSENS, E. & ZAUZYAH, S. Positive permanent charge in oxisols. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 43:1103-6, 1982.
- UEHARA, G. & GILLMAN, G. The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. Boulder, Westview Press, 1981. 170p.
- UEHARA, G. Acric properties and their significance to soil classification. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Rio de Janeiro, 1986. *Proceedings*. Rio de Janeiro, EMBRAPA/SNLCS, 1988. .p.19-22.
- VEITH, J.A. & SPOSITO, G. On the use of Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 41:697-702, 1977.
- WEIR, C.C. & SOPER, R.J. Adsorption and exchange studies of phosphorus in some Manitoba soils. *Canadian Journal of Soil Science*, Ottawa, 42:31-42, 1962.
- WESTALL, J. MICROQL-II. Computation of adsorption equilibria in Basic. Duebendorf, Swiss Federal Institute of Technology, 1979. 35p.

WESTALL, J. FITEQL - A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Corvallis, Oregon State University, 1982a. 101p. (Relatório 82-1, Versão 1.2).

WESTALL, J. FITEQL - A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Corvallis, Oregon State University, 1982b. 61p. (Relatório 82-02, versão 2.0).

A P Ê N D I C E

Apêndice 1 - Valores dos teores totais de fosfato (ug de P), em função do pH.
 Coluna A : teor total (ug de P) na solução de equilíbrio ; Coluna B :
 ug de P / g de solo ; Coluna C : ug de P / ml na solução de equilíbrio

ug P	pH4,6			pH4,9			pH5,3			pH5,9			pH6,7			pH7,0		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
0	0,94	0,43	0,04	0,87	0,35	0,04	0,80	0,24	0,02	0,59	0,24	0,02	0,59	0,24	0,02	0,34	0,14	0,01
25	0,80	0,40	0,03	0,86	0,74	0,03	0,56	1,70	0,02	0,59	0,76	0,02	0,49	0,80	0,02	0,41	0,84	0,02
50	0,87	0,65	0,04	1,09	0,95	0,04	1,23	0,51	0,05	0,91	0,64	0,04	0,84	0,66	0,03	0,90	0,63	0,02
100	1,50	0,47	0,05	2,22	1,51	0,06	3,17	3,39	0,10	1,83	39,27	0,07	1,85	39,33	0,06	1,85	39,33	0,05
200	2,32	7,40	0,09	4,20	78,32	0,17	5,61	77,76	0,22	3,53	78,59	0,14	2,68	78,93	0,11	3,07	78,77	0,12
300	4,94	118,06	0,19	8,73	116,51	0,35	10,35	15,55	0,41	7,21	117,12	0,29	4,82	118,19	0,18	5,05	117,93	0,20
400	8,20	156,72	0,33	15,38	153,85	0,69	20,15	151,04	0,81	12,16	155,18	0,43	7,67	155,93	0,31	8,43	155,61	0,34
500	12,97	194,31	0,50	25,60	195,76	1,02	30,15	187,73	1,22	17,74	192,90	0,71	11,44	195,42	0,46	12,03	194,83	0,52
600	20,65	231,74	0,65	37,34	225,06	1,49	45,23	221,91	1,81	30,02	227,93	1,20	17,23	230,09	0,69	18,17	232,73	0,73
800	61,63	295,33	2,47	78,43	293,63	3,14	79,05	288,05	3,19	57,91	245,94	2,22	24,96	343,02	1,70	30,32	307,97	1,21
1000	134,63	306,13	6,50	172,40	321,12	6,89	175,03	329,57	7,08	132,37	330,05	6,10	87,63	354,95	3,51	85,86	355,66	3,43
2000	268,05	602,39	10,77	317,43	673,01	12,70	324,16	670,18	12,93	272,20	681,12	10,69	191,63	727,35	7,27	173,65	730,46	6,95
3000	452,63	1018,95	18,11	479,91	1005,43	19,15	470,32	1011,87	18,81	414,52	1008,19	16,18	293,43	1062,63	11,74	270,63	1091,97	10,8

Apêndice 2 - Valores de fosfato em μg de P/g de solo e pH após a adsorção, em função da concentração na solução de equilíbrio, para amostras com diferentes pHs.

$\mu\text{g P/}$ ml	$\mu\text{g P/}$ g	pH	$\mu\text{g P/}$ g	pH	$\mu\text{g P/}$ g	pH	$\mu\text{g P/}$ g	pH	$\mu\text{g P/}$ g	pH	$\mu\text{g P/}$ g	pH
0.01	3.12	4.50	3.75	4.90	4.45	5.30	4.07	5.90	4.90	6.70	6.15	7.00
0.05	36.17	4.45	22.17	4.90	19.87	5.30	27.07	5.90	30.93	6.70	31.50	7.00
0.10	81.77	4.40	44.57	4.90	37.89	5.30	54.88	5.95	72.78	6.70	40.0	7.00
0.50	191.02	4.45	137.71	4.90	123.78	5.30	158.16	6.00	202.21	6.70	257.49	7.00
1.00	238.47	4.45	187.99	4.90	168.74	5.30	213.67	6.00	278.58	6.70	275.20	7.00
3.00	304.56	4.40	283.24	4.90	278.95	5.30	304.43	6.00	352.38	6.70	354.47	7.00
5.00	339.35	4.40	309.73	4.90	307.58	5.30	326.77	6.00	508.56	6.70	528.37	7.00
10.00	645.95	4.45	514.13	4.85	499.88	5.30	625.70	6.00	944.33	6.70	1016.35	6.90
15.00	881.69	4.50	792.64	4.80	788.57	5.30	960.77	5.95				

Apêndice 3 - Valores de fósforo adsorvido em μg de P/g de solo em função da concentração na solução de equilíbrio e do pH.

	pH 4.5	pH 5.0	pH 6.0	pH 7.0
$\mu\text{g P/ml}$	$\mu\text{g de P/g de solo}$			
0.01	3.12	3.93	4.17	6.15
0.05	34.61	21.60	27.55	31.50
0.10	74.33	42.90	57.12	40.00
0.50	186.00	134.23	162.00	257.49
1.00	232.86	183.18	213.67	275.20
3.00	300.29	282.17	304.43	354.47
5.00	335.69	317.68	326.77	528.37
10.00	629.47	507.38	625.70	1053.01
15.00		791.01	974.02	

Apêndice 4. Variação dos valores de $\bar{\psi}_{\infty}$, % de Mads ocupada pelo fosfato e $\mu\text{g P/g}$ de solo em função de K_i ($1.\text{mol}^{-1}$). Utilizou-se o LRác (Gua) em profundidade. pH 6.0, $m = 10\text{mV}$, concentração de equilíbrio de $1.0 \mu\text{g}$ de P/ml.

K_i ($10^{\sigma} . 1.\text{mol}^{-1}$)	$\bar{\psi}_{\infty}$ (mV)	% Mads *	$\mu\text{g P/g}$ de solo *
1.000.000	-211.13	99.9	2898.1
100.000	-181.4	99.6	2887.4
10.000	-152.3	97.8	2835.9
1.000	-122.9	91.7	2660.0
100	-93.1	77.4	2245.5
10	-63.6	54.6	1583.1
1	-34.2	30.0	871.0
.1	-4.6	12.3	357.3
.01	24.9	3.7	107.0
.001	54.5	.8	23.4
.0001	84.0	.1	3.9
.00001	113.4	.02	.5

* Para % Mads e $\mu\text{g P/g}$ de solo $\bar{\psi}_{\infty} = -35.3$ e $\sigma_{\psi} = 38.6$

Apêndice 5. Variação dos valores de % Mads e $\mu\text{g P/g}$ solo em função da variação da Mads. Utilizou-se o LRác (Gua) em profundidade, $\bar{\psi}_{ao} = -35,3$, $\sigma_{\psi} = 38,6$, pH 6.0, $m = 10$, $K_i = 1.1 \times 10^6 \text{ l.mol}^{-1}$ e concentração de equilíbrio = $1.0 \mu\text{g de P/ml}$.

Mads ($\mu\text{g P/g solo}$)	% Mads	$\mu\text{g P/g de solo}$
10	31.0	3.1
100	31.0	31.0
1.000	31.0	310.0
3.000	31.0	928.6
6.000	31.0	1857.3
10.000	31.0	3095.5
15.000	31.0	4643.2

Apêndice 6. Variação dos valores de % Mads ocupada por fosfato e μg de P/g solo em função da variação do parâmetro m. Utilizou-se o LR4c (Gua), $\bar{\psi}_{ao} = -35.3$, $\alpha_{\psi} = 38.6$, pH 5.0, $K_i = 1.1 \times 10^6 \text{ l.mol}^{-1}$, Mads = 2.900 e concentração de equilíbrio = 1.0 μg de P/ml.

m (mV)	% Mads	μg P/g de solo
1	14.9	432.6
10	13.5	390.4
50	9.3	268.9
100	6.8	197.9
150	5.5	160.1
200	4.7	136.3
300	3.7	107.6
500	2.7	78.4

Apêndice 7

```

1  Rem                               THETA.BAS

10  Print"PRGM INTEGRATES A SERIES OF EQUATIONS TO TRY TO SIMULATE SORPTION"
20  Print"BY SOIL. IT IS ASSUMED THAT SOIL CONSISTS OF A SUITE OF SITES "
30  Print"WHICH DIFFER IN THE VALUE OF THE POTENTIAL - K1 IS CONST."
40  Print"THE END POINT IS LOCATED USING LINEAR EXTRAPOLATION."
45  Print"SETS UP A NORMAL DISTN. CENTERED ON XBAR & WITH ST DEV OF SIGMA"
50  Print"CLASS WIDTH =SIGMA/3"
55  Print "PRGM GENERATES VALUES FOR SORPTION OF P "
60  Print "AT GIVEN VALUES FOR CONCENTRATION. BY VARYING THE CONC.,"
64  Print " SORPTION CURVES CAN BE GENERATED AT GIVEN VALUES"
65  Print "OF THE PARAMS. SOME SUGGESTED VALUES OF THE PARAMS ARE GIVEN "
66  Print "(IN BRACKETS) TO FACILLITATE A FIRST RUN. THEN VARY THE VALUES"
67  Print:Print

68  Dim Psi(30),Fraction(30)
69  Sumfract=0:Switch=0

70  Input"MID POINT OF NORMAL DISTN. IN M.VOLTS (-70) ",Xbar
72  Input"STANDARD DEVIATION OF DISTN. IN M.VOLTS (50)      ",Sigma
75  Nfractions=30
76  Input "DO YOU WANT TO SEE PRINTS OF VALUES FOR EACH SEGMENT(Y/N)",Ans$

77  Rem SET UP THE INITIAL DISTRIBUTION
78  For Ind=1 To Nfractions
80  Midpoint=Xbar-5*Sigma-Sigma/6+Ind*Sigma/3
85  Pi=3.141592653
90  Term=1/(Sigma*Sqr(2*Pi))
95  Prob=Term*Exp(-0.5*((Midpoint-Xbar)/Sigma)^2)
100 Fraction(Ind)=Prob*Sigma/3
105 Psi(Ind)=Midpoint
110 Sumfract=Sumfract+Fraction(Ind)
115 If Ans$="Y" Or Ans$="y" Then 116 Else 120
116 Print Ind;
117 Print Using" #####.#####";Psi(Ind),Prob,Fraction(Ind),Sumfract
120 Next Ind
121 If Ans$="Y" Or Ans$="y" Then 122 Else 123
122 Print "SEGMENT  PSI    PROBABILITY    FRACTION    CUM.FRACTION"

```

```

123 Rem INPUT THE OTHER PARAMETERS & VARIABLES
125 If Switch =1 Goto 155: Rem "Switch" PERMITS YOU TO CHANGE VALUES LATER
130 Input"VALUE FOR BINDING CONSTANT ON MICROMOLAR SCALE (10)  ",K1
133 Input "DO YOU WISH TO ENTER THE VALUE OF ALPHA ?  ",Answ$
134 If Answ$="Y" Or Answ$="y" Then 140 Else Gosub 5000: Goto 150
140 Input"PROPN OF THE F IONS PRESENT AS DIVALENTS (.1)  ",Alpha
150 Input"VALUE OF M IN MILLIVOLTS (145)  ",M
152 Input"MAXIMUM ADSORPTION IN MICRO G/G (3000)  ",Maxads
155 Input"CONC OF PHOSPHATE IN PPM  ",Cpp#
156 C=Cpp#*1000/31
162 Sumtheta=0

```

```

163 Rem BEGIN CALCULATIONS FOR EACH SEGMENT
165 For I= 1 To Nfractions
166   Psiest=Psi(I)
168   Cycle=1
169   Delta=1 : Inc=50 : Count=0

170   While Abs(Delta)>0.1
172     Inc2=Inc*Sgn(Delta)
175     If Psiest<-1800 Then Theta=0 : Goto 202
180     Kstar=K1*Alpha*Exp(2.0*Psiest*0.039)
200     Theta=Kstar/(1+Kstar)
202     Psinow=Psi(I)-M*Theta
204     Delta=Psinow-Psiest
205     If Abs(Delta)>100 And Cycle<3 Goto 235
206     If Cycle=1 Then Prepsiest=Psiest: Psiest=Psiest+Inc2: Goto 228
214     Slope=(Predelta-Delta)/(Prepsiest-Psiest)
216     Intercept=Delta-Slope*Psiest
218     Prepsiest=Psiest
220     Psiest=-Intercept/Slope
228     Cycle=Cycle+1
230     Predelta=Delta
232     Goto 245

```

```

235     Count=Count+1 : Cycle=2
236     If Count=1 Goto 240
237     Prod=Sgn(Delta)*Sgn(Predelta)
238     If Prod<0 Then Inc=-0.49*Inc
240     Prepsiest=Psiest : Psiest=Psiest-Inc
242     Predelta=Delta
245     Wend

```

```

250 Sumtheta=Sumtheta+Theta*Fraction(I)
254 Psinow=Psi(I)-M*Theta
255 If Ans$="Y" Or Ans$="y" Then 256 Else 260
256 Print Using "####.#### ####.#### ####.####";Psi(I),Theta,Psinow;
257 Print Using "##### #.####";Theta*Fraction(I),Sumtheta
260 Next I
261 Rem END CALCULATIONS

```

```

265 If Ans$="Y" Or Ans$="y" Then 266 Else 270
266 Print " ORIG PSI THETA PSinow THETA*FRACT CUM.AMT "
267 Print "THETA IS THE FRACTION OF THE SEGMENT OCCUPIED BY P,"
268 Print "MULTIPLYING BY FRACT. GIVES THE WEIGHTED AMOUNT & "
269 Print "CUM.AMT GIVES THE PROGRESSIVE TOTAL"
270 Print Using"NET ADSORPTION AS A % OF THE MAX IS ###.###";Sumtheta*100
280 Print:Print Using "THAT IS ####.#### MICROGM/G ";Sumtheta*Maxads:Print
300 Print "INPUT 1 TO CHANGE PROPS OF DISTN."
310 Print " 2 TO CHANGE SOIL CONSTANTS. "
320 Print " 3 TO CHANGE CONCENTRATION. "
325 Print " 4 TO QUIT. "
330 Input Switch
340 On Switch Goto 67,130,155,400
400 End

```

```

5000 Rem SUBROUTINE ALPHA
5001 Rem CALCULATES THE PROPORTION OF ANIONS PRESENT AS GIVEN SPECIES

```

```

5005 Kdiss(1)=7.58E-03 : Kdiss(2)=6.166E-08 : Kdiss(3)=2.137E-13
5010 Input "IS ADSORBATE PHOSPHATE (Y/N)? ",Phos$
5015 If Phos$="Y" Or Phos$="y" Then 5200
5020 Print"DISS CONSTS FOR ADSORBING ACID. ENTER ZEROES FOR 2ND &/OR "
5030 Print"3RD CONST IF THEY DO NOT EXIST. NOTE CONSTANTS - NOT LOG CONST"
5050 Print"FIRST",Tab(55); : Input Kdiss(1)
5070 Print"SECOND",Tab(55); : Input Kdiss(2)
5090 Print"THIRD",Tab(55); : Input Kdiss(3)

```

```

5200 Print"VALENCY OF ELECTROLYTE CATION",Tab(55); : Input Vcat
5220 Print"VALENCY OF ELECTROLYTE ANION",Tab(55); : Input Van
5235 Print"ELECTROLYTE CONC.(MOLAR SCALE)",Tab(55); : Input Concelec
5260 Print"pH",Tab(55); : Input pH
5275 ConcH=10^(-pH)

```

```

5300 Rem SIMPLE CALCULATION OF ACTIVITY COEFF FOLLOWS. ALTER IF YOU WANT
5310 Rem MORE COMPLEX VERSION. THIS SIMPLE VERSION WILL NOT GIVE GOOD
5320 Rem VALUES FOR HIGH ELECTROLYTE CONC.

5330 Mu=0.5*(Van*Concelec*Vcat^2+Vcat*Concelec*Van^2)
5340 Actcoef=10^(-0.5*Sqr(Mu)/(1.0+Sqr(Mu)))
5350 Rem IF USING THERMODYNAMIC DISS CONSTANTS, ADJUST FOR IONIC STRENGTH.

5360 Kdiss1=Kdiss(1)/Actcoef^2 : Kdiss2=Kdiss(2)/Actcoef^4
5370 Kdiss3=Kdiss(3)/Actcoef^6
5400 T1=Conch^3+Conch^2*Kdiss1+Conch*Kdiss1*Kdiss2+Kdiss1*Kdiss2*Kdiss3
5410 Alf(1)=Kdiss1*Conch^2/T1
5420 Alf(2)=Conch*Kdiss1*Kdiss2/T1
5430 Alf(3)=Kdiss1*Kdiss2*Kdiss3/T1

5500 Alpha=Alf(2)
5510 Print "ALPHA IS      ",Alpha

5600 Return

```

Apêndice 8

```
1  Rem          FITTHETA.BAS
```

```

10  Print"THIS PGM MAY BE USED TO EXPLORE THE PROCESS OF FITTING THE "
20  Print"MODEL TO SOIL DATA. SUPPOSE, FOR EXAMPLE, SORPTION WAS "
30  Print"DESCRIBED BY  $S=100 \times (\text{Conc})^{0.4}$ . FIVE PAIRS OF VALUES FOR"
40  Print"SORPTION & CONC ARE: 40,0.1; 75,0.5; 100,1; 190,5; & 251,10"
50  Print"IF YOU DON'T HAVE ANY DATA HANDY, TRY THESE. ENTER ALSO THE "
60  Print"SUGGESTED VALUES FOR THE OTHER PARAMETERS & WATCH THE FITTING "
70  Print"PROCESS. WARNING - THESE ARE NOT 'CORRECT' VALUES."
80  Print"USE THETA TO SEE THE EFFECT OF CHANGING THE PARAMETERS."

100  Dim Y(12), Conc(12), PredictY(12), Label$(30)
120  Dim Fraction(30), Psi(30)

125  Lprint "PROGRAM TO FIT SORPTION MODEL TO A SET OF SOIL DATA ": Lprint

130  Input"LABEL FOR DATA SET (eg TEST) ", Label$
135  Lprint : Lprint Label$ : Lprint

140  Input"VALUE FOR THE BINDING CONSTANT (10)                ", Kbind
141  Lprint"VALUE FOR THE BINDING CONSTANT                    ", Kbind

145  Input "MOLECULAR WT OF SORBATE eg FOR P 31                ", Molwt
146  Lprint"MOLECULAR WT OF SORBATE eg FOR P 31                ", Molwt

150  Input "VALENCY OF SORBING ION INCLUDING SIGN eg FOR P -2 ", Valency
151  Lprint"VALENCY OF SORBING ION INCLUDING SIGN eg FOR P -2 ", Valency

160  Rem IF DESIRED SUBROUTINE ALPHA COULD BE INSERTED HERE
170  Input"APPROX PROPN PRESENT AS SORBING ION (eg 0.1)        ", Alpha
171  Lprint"APPROX PROPN PRESENT AS SORBING ION                ", Alpha

175  Input"VALUE OF FEED-BACK COEF M (150)                     ", M
176  Lprint"VALUE OF FEED-BACK COEF M                          ", M

180  Input"VALUE FOR MAX ADSORPTION (3000)                     ", Maxads
181  Lprint"VALUE FOR MAX ADSORPTION                            ", Maxads

185  Input"NUMBER OF OBSERVATIONS                               ", Nobs
190  Print"INPUT SORPTION, CONC"
195  Lprint : Lprint " ENTERED VALUES FOR SORPTION & CONC "
200  " FOR N=1 To Nobs
210  Input Y(N), Conc(N)
215  Lprint Y(N), Conc(N)
220  Next N

```

```

230 Input"NUMBER OF PARAMS TO BE VARIED -HERE TWO          ",Nparam
231 Lprint : Lprint

240 Input"FIRST EST OF THE MID-POINT OF THE DIST OF PSI'S(-70) ",Param(1)
241 Lprint"FIRST EST OF THE MID-POINT OF THE DIST OF PSI'S      ",Param(1)

270 Input"FIRST EST OF THE ST. DEV. OF THE DIST OF PSI'S(40)  ",Param(2)
271 Lprint"FIRST EST OF THE ST. DEV. OF THE DIST OF PSI'S      ",Param(2)

300 Rem TRANSFER TO SIMPLEX
310 Nmax=300 : Tolerance=0.005:Rem THESE VALUES MAY BE VARIED
320 Print "VALUES FOR SORPTION & FITTED SORPTION WILL BE PRINTED"
321 Print "FOLLOWED BY THE PARAMS USED & THE RESIDUAL SUMS OF SQUARES"
330 Gosub 2000 : Rem Simplex

440 Print Using"JOB COMPLETED AFTER #### CYCLES";Nevals
450 Lprint : Lprint"FITTED VALUES FOR PARAMETERS " : Lprint
460   For Ind=1 To Nparam
470     Lprint Using"## #####.####";Ind,Param(Ind)
480   Next Ind
490 Print : Print
500 Rem RETURN TO EQUATION TO EVAL WITH BEST VALUES
510 Gosub 4000 : Rem Equation

540 Lprint : Lprint" FITTED POINTS  " : Lprint
550 Lprint"      CONC.      ADSORTION      FITTED ADS"
560 Sum=0 : Sumsq=0
570   For Ind=1 To Nobs
580     Lprint Using" #####.####";Conc(Ind),Y(Ind),PredictY(Ind)
590     Sum=Sum+Y(Ind) : Sumsq=Sumsq+Y(Ind)^2
600   Next Ind
610 Lprint : Lprint"VALUE OF F      ",F
620 Tssq=Sumsq-Sum^2/Nobs
630 Lprint : Lprint"TOTAL SUMS OF SQUARES      ",Tssq
640 Lprint : Lprint" R SQUARED          ",1-F/Tssq
650 End

2000 Rem INSERT SIMPLEX HERE

2030 Rem      SIMPLEX

2040 Rem THIS SUBROUTINE SEARCHES FOR A MINIMUM VALUE OF "F"
2050 Rem THE SUBROUTINE "EQUATION" SPECIFIES F.

```

```

2060 Dim Ppoint(10,10),Fpoint(10),Pointo(10)
2070 Dim Delparam(10)
2080 N=Nparam

```

```

2090 Rem SET UP ARRAY OF FIRST STEPS

```

```

2100   For I=1 To N
2110     Delparam(I)=0.1*Param(I)
2120   Next I
2130   Toirnce=0.01
2140   Nevals=0
2150   Ncnfirm=Nmax/20
2160   N1=N+1
2170   Recipn=1.0/N

```

```

2175 Rem SET UP INITIAL SIMPLEX OF N+1 POINTS & EVALUATE F AT EACH POINT

```

```

2180   For I=1 To N1
2190     For J=1 To N
2200       Ppoint(I,J)=Param(J)
2210     Next J
2220   Next I
2230   For I=2 To N1
2240     Ppoint(I,I-1)=Param(I-1)+Delparam(I-1)
2250   Next I
2260   For I=1 To N1
2270     For J=1 To N
2280       Param(J)=Ppoint(I,J)
2290     Next J
2300     Gosub 4000:Rem TO FIND VALUE OF F
2310     Fpoint(I)=F
2320   Next I

```

```

2325 Rem FIND BEST & WORST POINTS, THEN COME BACK TO FIND CENTROID OF ALL POINTS EXCEPT THE WORST

```

```

2330 Goto 2870
2340   For J=1 To N
2350     Pointo(J)=0
2360   Next J
2370   For I=1 To N1
2380     If I=iworst Then Goto 2420
2390     For J=1 To N
2400       Pointo(J)=Pointo(J)+Ppoint(I,J)*Recipn
2410     Next J
2420   Next I

```



```

2425  Rem REFLECT WORST THRU CENTROID TO POINT R & EVALUATE F THERE
2430    For J=1 To N
2440      Param(J)=Pointo(J)+(Pointo(J)-Ppoint(Iworst,J))
2450    Next J
2460    If Nevals>Nmax Then Goto 3090
2470    Gosub 4000

```

```

2475  Rem IF RELECTION SUCCESSFUL, REPLACE WORST POINT BY R.
2480  If F>Fworst Then Goto 2710
2490    For J=1 To N
2500      Ppoint(Iworst,J)=Param(J)
2510    Next J
2520  Fpoint(Iworst)=F

```

```

2525  Rem IF REFLECTION SUCCESSFUL & R IS NOW THE BEST, TRY EXPANSION
2526  Rem IF IT WAS ONLY JUST SUCCESSFUL (ie R IS NOW THE WORST) TRY CONTRACTION
2527  Rem IF R BETWEEN BEST & WORST GO STRAIGHT TO PREPARE FOR NEXT CYCLE
2530  If F<Fbest Then Goto 2590
2540    For I=1 To N1
2550      If F<=Fpoint(I) Then Goto 2870
2560    Next I
2570  Fworst=F
2580  Goto 2710

```

```

2585  Rem IF REFLECTION WAS VERY SUCCESSFUL, EXPAND SIMPLEX FURTHER IN DIRECTION TO POINT E
2586  Rem IF THIS IS SUCCESSFUL REPLACE WORST POINT BY E, THEN PREPARE FOR NEXT CYCLE
2590  Fbest=F
2600    For J=1 To N
2610      Param(J)=Param(J)+2*(Param(J)-Pointo(J))
2620    Next J
2630  If Nevals>Nmax Then Goto 3090
2640  Gosub 4000
2650  If F>Fbest Then Goto 2870
2660    For J=1 To N
2670      Ppoint(Iworst,J)=Param(J)
2680    Next J
2690  Fpoint(Iworst)=F
2700  Goto 2870

```

```

2705  Rem IF REFLECTION WAS UNSUCCESSFUL, OR ONLY JUST SUCCESSFUL, CONTRACT WORST POINT TOWARDS CENTROID
2706  Rem TO POINT C. IF THIS IS SUCCESSFUL, REPLACE WORST POINT BY C.
2710    For J=1 To N
2720      Param(J)=0.5*(Pointo(J)+Ppoint(Iworst,J))
2730    Next J
2740  If Nevals>Nmax Then Goto 3090
2750  Gosub 4000
2760  If F<=Fworst Then Goto 2660

```

```

2765  Rem IF CONTRACTION UNSUCCESSFUL, SHRINK EACH OTHER POINT HALF WAY TOWARDS BEST
2766  Rem & EVALUATE F AT THESE NEW POINTS
2770  For I=1 To N1
2780  If I=Ibest Then Goto 2860
2790  For J=1 To N
2800  Ppoint(I,J)=0.5*(Ppoint(Ibest,J)+Ppoint(I,J))
2810  Param(J)=Ppoint(I,J)
2820  Next J
2830  If Nevals>Nmax Then Goto 3090
2840  Gosub 4000
2850  Fpoint(I)=F
2860  Next I

```

```

2865  Rem IN ALL CASES RE-DETERMINE BEST & WORST POINTS OF CURRENT SIMPLEX E
2866  Rem BEFORE TESTING FOR END OF SEARCH. IF NOT END REPEAT CYCLE.
2870  Ibest=1
2880  Iworst=1
2890  Fbest=Fpoint(1)
2900  Fworst=Fpoint(1)
2910  For I=2 To N1
2920  If Fpoint(I)>Fbest Then Goto 2950
2930  Ibest=I
2940  Fbest=Fpoint(I)
2950  If Fpoint(I)<Fworst Then Goto 2980
2960  Iworst=I
2970  Fworst=Fpoint(I)
2980  Next I

```

```

2985  Rem TEST FOR END OF SEARCH
2990  Fspread=Fworst-Fbest
3000  If Fspread<=Tolrnce Then Goto 3030
3010  Nlosprd=0
3020  Goto 2340
3030  If Nlosprd>0 Then Goto 3050
3040  Fbesto=Fbest
3050  Nlosprd=Nlosprd+1
3060  If Nlosprd<Ncnfirm Then Goto 2340
3070  Fimprve=Fbesto-Fbest
3080  If Fimprve>Tolrnce Then Goto 3010

```

```

3085  Rem END OF SEARCH OR MAX NO OF CYCLES. RECORD BEST VALUES & RETURN
3090  For J=1 To N
3100  Param(J)=Ppoint(Ibest,J)
3110  Next J
3120  F=Fbest
3130  Return

```

```

4000 Rem EQUATION
4010 Nevals=Nevals+1
4030 F=0
4040 Sumfract=0
4050 Xbar=Param(1) : Sigma=Param(2)

4060 Rem SET UP NORMAL DISTN. CENTERED ON XBAR & WITH ST DEV OF SIGMA
4070 Rem CLASS WIDTH =SIGMA/3
4080 Nfractions=30
4090 For Ind=1 To Nfractions
4100 Midpoint=Xbar-5*Sigma-Sigma/6+Ind*Sigma/3
4110 Pi=3.141592653
4120 Term=1/(Sigma*Sqr(2*Pi))
4130 Prob=Term*Exp(-0.5*((Midpoint-Xbar)/Sigma)^2)
4140 Fraction(Ind)=Prob*Sigma/3
4150 Psi(Ind)=Midpoint
4160 Sumfract=Sumfract+Fraction(Ind)
4165 Rem ACTIVATE THE NEXT STATEMENTS TO SEE THE BEHAVIOUR OF THE SEGMENTS
4170 Rem Print Ind;
4171 Rem Print Using "####.####";Midpoint,Prob,Fraction(Ind),Sumfract
4180 Next Ind

4185 Rem NOW APPLY THE DISTRIBUTION TO CALC SORPTION
4190 For J=1 To Nobs
4200 Sumtheta=0 : Sumfixed=0 : Inc=10 : Ii=0
4210 For Ind=1 To Nfractions
4220 Psiest=Psi(Ind)
4230 Cycle=1 : Delta=1

4235 Rem START TO SOLVE THE EQUATIONS
4240 While Abs(Delta)>0.1

4243 Rem CALC SORPTION
4245 Expterm=-0.039*Valency
4250 If Expterm<-70 Then Theta=0 : Goto 4300
4260 Cmicromole=Conc(J)*1000/Molwt
4270 Surfact=Kbind*Cmicromole*Alpha*Exp(Expterm*Psiest)
4280 Theta=Surfact/(1+Surfact)

4290 Rem ADJUST POTENTIAL
4300 Psinow=Psi(Ind)+Sgn(Valency)*M*Theta

4305 Rem RE-ESTIMATE POTENTIAL
4310 Delta=Psinow-Psiest
4315 Incpsi=Sgn(Delta)*Inc
4320 If Abs(Delta)<0.1 Then 4495

```

```

4323      Rem IF NOT CONVERGING, TRY INCREMENTAL STEPS
4325      If Abs(Delta)>1000 Goto 4380
4330      If Cycle=1 Then Prepsiest=Psiest: Psiest=Psiest+Incpsi:Goto 4355
4335      Slope=(Predelta-Delta)/(Prepsiest-Psiest)
4340      Intercept=Delta-Slope*Psiest
4345      Prepsiest=Psiest
4350      Psiest=-Intercept/Slope
4355      Cycle=Cycle+1
4360      Predelta=Delta
4365      Goto 4495

4380      Rem INCREMENTAL STEPS
4385      Ii=Ii+1 : If Ii=1 Then 4410
4390      Prod=Predelta*Delta
4400      If Prod<0 Then Inc=0.49*Inc
4410      Prepsiest=Psiest : Psiest=Psiest+Incpsi
4420      Predelta=Delta
4495      Wend
4500      Sumtheta=Sumtheta+Theta*Fraction(Ind)
4505      Next Ind
4510      PredictY(J)=Maxads*Sumtheta
4513      Rem NEXT STRATEMENT SHOWS PROGRESSIVE FIT. INACTIVATE IF NOT WANTED
4515      Print J,Y(J),PredictY(J)
4520      F=F+(Log(Y(J))-Log(PredictY(J)))^2
4530      Next J

4870      Print Using"RUN NO. ####";Nevals;
4880      For Ind=1 To Nparam
4890      Print Using"#####.####";Param(Ind);
4910      Next Ind
4920      Print Using"      F= #####.#####";F

4960      Return

```