

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Tecnologia e Geociências
Departamento de Energia Nuclear
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**TRANSPORTE DE FÓSFORO EM SOLO ARENOSO ADUBADO COM
ESTERCO BOVINO**

Priscila Alves Lima

RECIFE-PE

2012

Priscila Alves Lima

**TRANSPORTE DE FÓSFORO EM SOLO ARENOSO ADUBADO COM
ESTERCO BOVINO**

Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em
Tecnologias Energéticas e
Nucleares em cumprimento
parcial aos requisitos para
obtenção do título de Doutor em
Tecnologias Energéticas e
Nucleares.

Orientador: Prof. Dr. Ignacio Hernán Salcedo

RECIFE-PE

2012

L732t

Lima, Priscila Alves.

Transporte de fósforo em solo arenoso adubado com esterco bovino. / Priscila Alves Lima. - Recife: A Autora, 2012.

68 folhas, il., color., gráfs., tabs.

Orientador: Profº. Dr. Ignacio Hernán Salcedo.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias energéticas e nucleares, 2012.

Inclui Referências, listas de figuras, de tabelas e Símbolos e abreviaturas.

1. Engenharia Nuclear. 2. Fósforo. 3. Solo. 4. Adsorção. 5. Esterco. I. Salcedo, Ignacio Hernán (orientador). II. Título.

UFPE

621.042 CDD (22. ed.)

BCTG/2014-090

TRANSPORTE DE FÓSFORO EM SOLO ARENOSO ADUBADO COM ESTERCO BOVINO

Priscila Alves Lima

Aprovada em 10 de outubro de 2012

ORIENTADOR: Ignacio Hernán Salcedo

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ignacio Hernán Salcedo – (DEN/UFPE)

Prof. Dr. Antônio Celso Dantas Antonino – (DEN/UFPE)

Prof.^a Dr.^a Euzelina dos Santos Borges Inácio – (DBR/UFPE)

Dr.^a Regilene Angélica da Silva Souza – (DEPA/UFRPE)

Prof.^a Dr.^a Sandra Regina da Silva Galvão –(IF-Sertão Pernambucano)

À minha mãe, Zuleika, ao meu pai, Arlindo (*in memoriam*), à minha irmã Karen e o meu sobrinho querido Murilo pelo amor, apoio em minhas escolhas, incentivo durante toda a minha vida, compreensão em minhas ausências e por serem meu exemplo de dedicação, seriedade e comprometimento.

DEDICO e OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

Inicio este agradecimento destacando que esta tese não teria se tornado realidade se eu não tivesse contado com grandes parceiros. Alguns são “anjos” de longa data. Outros são “anjos” na forma de amigos apresentados por Deus ao longo deste percurso. A todos vocês aqui mencionados e àqueles que de alguma forma colaboraram, o meu mais sincero agradecimento.

A Deus agradeço a vida, saúde, proteção, os caminhos apontados ao longo de tantos desafios e por ter colocado em meu caminho pessoas especiais.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), em especial ao Programa de Pós-graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, por ter me dado a oportunidade a realização desta etapa da formação acadêmica.

Ao Professor Dr. Ignacio Hernan Salcedo pela orientação, compreensão, incentivo, aprendizado proporcionado e, acima de tudo, pela confiança.

Aos Professores Dr. Antônio Antonino e Dr. André Maciel Netto pela colaboração na análise dos dados e por terem atendido prontamente a todas as dúvidas. Agradeço a ajuda, atenção e o aprendizado proporcionado.

Aos todos os Professores do PROTEN pela transposição dos conhecimentos durante o período de realização dos créditos.

A todos os colegas do PROTEN pelos momentos compartilhados, em especial aqueles que ajudaram em alguma etapa do trabalho: Cassio, Claudenice, Gilberto, Pedro, Laerte, Dário, Ingrid, Valdemir. Meu respeito e meu agradecimento.

Aos Amigos Agenor, Bianca, Carolina (Carol DEN), Carolina (Carol Malala), Cassio, Claudenice, Dário, Edvan (Ed), Euzelina (Euzi), Felizarda (Feliz), George (Gê), Gilberto, Iane, Ingrid, Jaciane (Jaci), Júlio, Kenedy, Laerte (Malaerte), Letícia, Luciana, Michelangelo (Mikey), Patrícia (Paty), Pedrinho, Poliana (Poly), Rafael (Rafa), Regilene (Regi), Rômulo, Tales, Thiago, Túlio, Valdemir e Walane por tornarem minha estada em Recife mais alegre e

aconchegante. As amigas, Flávia, Marcela, Michely e Rosimar separadas pela distância física sempre estavam comigo. As primas Brenda, Bruna, Beatriz, mesmo não entendendo de uma palavra que eu falava sempre davam aquela palavra de conforto. Aos colegas do vôlei para arejar a mente sempre importante. E aos meus queridos Luan Santana; Monobloco; Planta e raiz; Jorge e Mateus; Coldplay; Tribo de Jah Chico Buarque e Natiruts pelos dias e madrugadas inseparáveis.

Sumário

	Lista de Tabelas	
	Lista de Figuras	
	Lista de Símbolos e Abreviaturas	
1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1.	Fósforo no solo	4
3.2.	Uso de esterco bovino na agricultura como fonte de fósforo	5
3.3.	Adsorção do fósforo no solo	6
3.3.1.	Fatores que influenciam na sorção do fósforo no solo	7
3.3.2.	Cinética de adsorção de fósforo no solo	7
3.4.	Perdas de fósforo no solo	9
3.5.	O transporte de fósforo em colunas de solo	11
3.6.	Conceito e modelos teóricos de transporte	12
3.6.1.	Tipos de modelo de transporte	13
3.6.2.	Transporte Convectivo-dispersivo (CDE)	15
3.6.3.	Condições Iniciais e de Contorno	17
3.6.4.	Programa computacional (CXTFIT)	19
4.	MATERIAL E MÉTODOS	21
4.1.	Descrição da área amostrada	21
4.2.	Caracterização física e química do solo	22
4.3.	Métodos e modelos de estimativa da capacidade de adsorção de fósforo no solo	25
4.3.1.	Método de deslocamento miscível após saturação com 88,8 mg L ⁻¹ de P	25
4.3.1.2.	Equações de isotermas de adsorção	30
4.3.1.3.	Cinética de dessorção do fósforo em solo arenoso adubado com esterco bovino utilizando papel impregnado com ferro (fitas-Fe)	31
4.3.2.	Método utilizando Ferro e Alumínio extraído com oxalato de amônio (Van der Zee & Van Riemsdijk 1988)	33
4.3.3.	Transporte de fósforo do solo em colunas	34
4.3.3.1.	Caracterização hidrodispersiva das colunas com solo, utilizando	34

o brometo de potássio	
4.3.3.2. Dessorção de fósforo em colunas de solo adubado com esterco bovino no campo	34
4.3.4. Modelos de transferência de soluto no solo	36
4.3.4.1. Modelo convecção dispersão – (CDE)	36
4.3.4.2. Modelo duas regiões de água, móvel-imóvel (CDE-MIM)	37
4.3.4.3. Modelos CDE dois Sítios de Sorção	38
4.3.4.4. Condições iniciais e de contorno	39
5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1. Capacidade máxima de adsorção de fósforo	40
5.1.1. Capacidade máxima de Adsorção do fósforo utilizando Ferro e Alumínio extraído com oxalato de amônio (Van der Zee & Van Riemsdijk, 1988)	45
5.2. Transporte de fósforo do solo em colunas	47
5.2.1. Caracterização hidrodispersiva do solo nas colunas, utilizando o brometo de potássio	47
5.2.2. Caracterização hidrodispersiva do solo arenoso adubado com esterco bovino nas colunas	50
6. CONCLUSÕES	58
7. REFERÊNCIAS	59

Lista de Tabelas

Tabela 1.	Precipitação no município de Esperança-PB, no período de 1995 a 2011	21
Tabela 2.	Composição química do esterco, em teores médio, mínimo, máximo, desvio-padrão e coeficiente de variação (CV)	22
Tabela 3.	Atributos químicos e físicos do Neossolo Regolítico	23
Tabela 4.	Caracterização física do solo na coluna, nos ensaios de deslocamento miscível	29
Tabela 5.	Caracterização física do solo na coluna, para o ensaio do traçador (KBr), lixiviação do solo adubado com esterco bovino	35
Tabela 6.	Parâmetros das isotermas obtidos pela equação de Langmuir e Freundlich	43
Tabela 7.	Parâmetros da cinética de dessorção de fósforo no solo nas camadas 0-20, 20-40 e 40-60 cm	44
Tabela 8.	Parâmetros de fósforo no solo, estimado por meio das propriedades químicas do solo	46
Tabela 9.	Valores dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr nas camadas 0-20; 20-40 e 40-60 cm	49
Tabela 10.	Fósforo lixiviado em colunas de solo, nas camadas 0-20, 20-40 e 40-60 cm	50
Tabela 11.	Parâmetros hidrodispersivos estimados pelo modelo CDE a dois sítio de sorção (Tipo-1) partir dos ensaios de lixiviação de fósforo no solo	55

Lista de Figuras

Figura 1.	Colunas de solo para ensaio de deslocamento miscível em processo de saturação ascendente do solo	26
Figura 2A.	Bomba peristáltica	28
Figura 2B.	Coletor de frações automático	28
Figura 3.	Quantidades de P desorvido em função dos volumes de poros para as camadas 0-20; 20-40 ; 40-60 cm	41
A, C, E.		
Figura 3.	Utilizando as equações 5 e 6 foram obtidos os dados de P adsorvido (P _{ads}) para as camadas 0-20; 20-40; 40-60 cm	41
B, D, F.		
Figura 4	Isotermas de Freundlich para a camada 0-20; 20-40; 40-60 cm	42
A, C, E.		
Figura 4	Isotermas de Langmuir para a camada 0-20; 20-40; 40-60 cm	42
B, D, F.		
Figura 5	Curvas de eluição do KBr com dados observados e ajustadas ao modelo CDE-MIM e CDE em colunas de solos para as três camadas de solos estudadas	48
A, B.		
Figura 6.	Lixiviação de P, com dados observados, nas camadas de 0-20; 20-40 e 40-60 cm, médias de três repetições	51
Figura 7.	Isotermas lineares para obtenção do coeficiente de distribuição (K _d) nas camadas 0-20; 20-40; 40-60 cm	54
Figura 8.	Lixiviação de P, com dados observados e estimados pelo programa CXTFIT, nas camadas 0-20; 20-40 e 40-60 cm, em dois sítios de sorção (Tipo-1); médias de três repetições	55

Símbolos e Abreviaturas

j_m - quantidade de massa de soluto, transferida por unidade de área e de tempo, ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

j_D - quantidade de massa de soluto transferida por unidade de área e tempo ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

j_s - quantidade de massa do soluto, transferida por unidade de área e de tempo ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

D_h - coeficiente de dispersão mecânica, ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

D_S - coeficiente de difusão do solo, ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$; $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)

D - coeficiente de dispersão hidrodinâmica, ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)

D_m - coeficiente de dispersão hidrodinâmica na fase móvel

D_{im} - coeficiente de dispersão hidrodinâmica na fase imóvel

m - referem-se à fase móvel da água

im - referem-se à fase imóvel da água

S - fração adsorvida, (mg kg^{-1})

S_1 - fração adsorvida pelos sítios em equilíbrio (Tipo-1), (mg kg^{-1})

S_2 - a fração adsorvida pelos sítios cinéticos de sorção (Tipo-2), (mg kg^{-1})

q - fluxo água, ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$; $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

ρ_b - densidade do solo, (g cm^{-3})

θ - umidade volumétrica da água nos poros, ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)

c - concentração em equilíbrio, (g cm^{-3})

C_i - é a concentração inicial do soluto, (g cm^{-3})

C_0 - concentração da solução aplicada, constante, (mg cm^{-3})

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

C - concentração média do soluto, (kg m^{-3})

C_f - concentração no fluxo, (mg L^{-3})

C_r - concentração residente, (mg L^{-3})

t - tempo (h)

t_0 - tempo de aplicação da solução, (h)

z - coordenada espacial, (cm)

dc/dx - gradiente de concentração, (kg m^{-4})

λ – dispersividade, (m)

v - velocidade média de escoamento no meio poroso, (m s⁻¹)

n - constante empírica com valor próximo a 1

K_d – constante de distribuição linear, (dm³ kg⁻¹)

K_L - coeficiente de energia de ligação do fósforo e o solo da isoterma de Langmuir, (dm³ kg⁻¹)

K_F - coeficiente de energia de ligação do fósforo e o solo da isoterma de Freundlich, (dm³ kg⁻¹)

k_a - constante de adsorção, (L kg⁻¹ h⁻¹)

k_d - constante de dessorção, (h⁻¹)

R – fator de retardo

$D_S - \rho_b$ - densidade do solo, (g cm⁻³)

D_P - densidade das partículas, (g cm⁻³)

V_P - volume de poros do solo na coluna, (cm³)

V_c - volume da coluna, (cm³)

V - volume da solução, (cm³)

V_j - volume do efluente coletado na $j^{\text{ésima}}$ amostra (cm³)

ε - porosidade total, (cm³ cm⁻³)

r - raio interno da coluna, (cm)

h - altura de solo na coluna, (cm)

Q – vazão, (cm³ h⁻¹; cm³ min⁻¹)

q - fluxo água, (cm³ min⁻¹)

A - seção transversal da coluna, (cm²)

Q^* - fósforo dessorvido, (mg kg⁻¹)

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

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

Q_{j-1} - fósforo dessorvido, (mg kg⁻¹)

Q_R - fósforo residual no solo, (mg kg⁻¹)

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

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

Q_{in} - fósforo adsorvido pelas fitas de ferro, (mg kg^{-1})

f^* - fração de sítios de sorção com interação de forma instantânea, (fração de água móvel);

$(1 - f^*)$ - fração de sítios de sorção com interação de forma instantânea e o equilíbrio ocorrem ao longo do tempo (fração imóvel);

Se o soluto é conservativo e não interativo as parcelas referentes a S_m , S_{im} e

$\sum_{j=1}^n \phi_j(C, S, \dots)$ são nulas

P_e - número de Péclet

CDE - Modelo convecção–dispersão

CDE-MIM - Modelo convecção-dispersão a duas regiões de água móvel-imóvel

MO - Matéria orgânica

COT – carbono orgânico total

Ca_{EX} - cálcio extraído em KCl

Mg_{EX} – magnésio extraído em KCl

P_W - fósforo extraído em água;

P_{EX} - fósforo extraído em Mehlich-1

P_T - fósforo total

P_{OX} – fósforo extraído com oxalato de amônio

K_{EX} - potássio extraído em Mehlich-1

Fe_{OX} – ferro extraído com oxalato de amônio

Al_{OX} - alumínio extraído com oxalato de amônio

KBr – brometo de potássio

CaCl_2 – cloreto de cálcio

KCl – cloreto de potássio

$P_{\text{sat}\%}$ - grau de saturação com fósforo (%)

α – coeficientes

β – coeficientes

kg m^{-3} – quilo por metro cúbico

L kg^{-1} – litro por quilo

mg kg^{-1} – miligrama por quilo

$\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ – centímetro cúbico por centímetro cúbico

g cm^{-3} – grama por centímetro cúbico

mL min^{-1} – mililitro por minuto

mg L^{-1} – miligrama por litro

h - hora

cm - centímetro

$\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$ – centímetro ao quadrado por hora

$\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$ – metro cúbico por metro cúbico

$\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ – quilo por metro quadrado e por segundo

m s^{-1} – metro por segundo

m – metro

kg m^{-4} – quilo por metro a quarta

Mg – megagrama

Mg ha^{-1} – megagrama por hectare

Transporte de fósforo em solo arenoso adubado com esterco bovino

RESUMO

A aplicação de esterco bovino em áreas de lavoura representa a adição de nutrientes às plantas e também uma alternativa de reciclagem. Contudo, as doses excessivas, ocasionam acúmulo e potencialmente perdas de fósforo por lixiviação, reduzindo a eficiência à nutrição de plantas e representam potencial contaminante do ambiente. O objetivo deste trabalho foi avaliar o transporte de P em solo arenoso adubado com esterco bovino. O solo estudado foi Neossolo Regolítico coletado em três camadas, 0-20; 20-40 e 40-60 cm no município de Esperança-PB, com histórico de adubação orgânica aproximadamente de 40 anos. Foi aplicado o método de deslocamento miscível em colunas de solo com 20 cm de comprimento; 2,6 cm de diâmetro utilizando bomba peristáltica com vazão de $0,286 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Por intermédio das curvas de eluição do KBr e do P identificou o mecanismo do processo de transporte do P e determinou os parâmetros hidrodispersivos por meio dos modelos convecção-dispersão (CDE), CDE com duas regiões de água Móvel e Imóvel (CDE-MIM) por intermédio do programa CXTFIT 2.0. Os parâmetros estimados verificaram que o transporte do P, a sorção foi mais lenta que a dessorção e o modelo CDE a dois Sítios de Sorção Tipo-1 representou adequadamente os dados experimentais das curvas de eluição do P. Os resultados obtidos mostram que a adubação com esterco bovino, em solo arenoso, oferece risco real de contaminação das águas subterrâneas da região.

Palavras chaves: deslocamento miscível, adsorção, parâmetros hidrodispersivos, modelo CDE.

Transport of phosphorus in sandy soil fertilized with manure

ABSTRACT

The application of manure in crop areas is the addition of nutrients to plants is also an alternative recycling. However, excessive doses, and potentially cause accumulation of phosphorus leaching losses, reducing the efficiency of plant nutrition and represent a potential environmental contaminant. The aim of this study was to evaluate the transport of P in sandy soil fertilized with manure. The studied soil was Entisol collected in three layers, 0-20, 20-40 and 40-60 cm in the municipality of Esperança-PB, with a history of organic manure approximately 40 years. We applied the method of miscible displacement in soil columns with 20 cm long, 2.6 cm in diameter using a peristaltic pump with a flow rate of $0.286 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Through the elution curves of KBr and P identified the mechanism of the transport process and the P hidrodispersivos parameters determined by the models convection-dispersion (CDE) CDE with two regions of mobile and immobile water (CDE-MIM) through the program CXTFIT 2.0. The parameters observed that the transport of P sorption was slower than the desorption CDE and model sorption sites to two Type-1 experimental data adequately represented elution curves of P. The results show that fertilizing with manure in sandy soil, offers real risk of groundwater contamination in the area.

Keywords: miscible displacement, adsorption, parameters hidrodispersivos, CDE model.

1.0. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) tem sido determinado como um dos nutrientes mais limitantes ao rendimento das culturas, apesar de sua relativa abundância na crosta terrestre (Ranno et al., 2007).

A adubação do solo por meio da aplicação de esterco é a prática mais comum de fertilização no sistema de produção da agricultura familiar. As doses desse insumo são geralmente calculadas em função do nitrogênio (N) que a planta necessita. Assim como a relação N/P do esterco é mais baixa do que a relação N/P que as plantas absorvem, P é aplicado além da necessidade das culturas, resultando na sua acumulação no solo (Galvão et al., 2008). Galvão & Salcedo (2009), trabalhando com solos arenosos adubados com esterco bovino encontraram variações significativas nas proporções de P entre as camadas de solo, indicando que houve movimento descendente do P.

O fósforo é considerado relativamente imóvel no solo, devido à forte interação com a fase sólida (adsorção) e à formação de precipitados com Ca, Fe e Al (Olatuyi et al., 2009), que limitam a concentração de P_{sol} reduzindo assim o risco de perda por lixiviação. Por esse motivo, o escoamento superficial é o principal mecanismo de perda de P do solo (Sharpley & Halvorson, 1994; Basso et al., 2005). Apesar disso, resultados na literatura têm mostrado que a lixiviação de P pode ocorrer em algumas condições, como em solos estruturados com fluxo preferencial (Djodjic et al., 1999; Sharpley et al., 2003) e em solos arenosos (Ojekami et al., 2011; Kang et al., 2011). Devido a fração areia ter baixa adsorção de P, adubações excessivas podem tornar os solos facilmente saturados com P, promovendo sua lixiviação no perfil (Galvão & Salcedo, 2009)

O movimento de solutos no solo é influenciado por fatores como a mineralogia, capacidade de troca catiônica (aniônica), velocidade de percolação, teor de matéria orgânica, concentração do soluto, presença de outras substâncias na solução percolante, condições hidrogeológicas, temperatura e pH do meio (Cereta et al., 2005). Por meio da técnica de deslocamento miscível e utilizando modelos físico-matemáticos, quando combinados a dados experimentais de sorção-dessorção oriundos de

laboratório ou campo, é possível avaliar a mobilidade de P no solo (Borges Júnior & Ferreira, 2006).

Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o transporte de fósforo em solo arenoso adubado com esterco bovino em três camadas (0-20, 20-40 e 40-60 cm), por meio de experimentos em colunas de solo com fluxo saturado, utilizando o programa CXTFIT.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar o transporte de P em solo arenoso adubado com esterco bovino.

2.2. Objetivos específicos

1. Determinar as propriedades de adsorção de fósforo.
2. Determinar o transporte de fósforo em colunas de solo arenoso adubado com esterco bovino.
3. Ajustar os dados experimentais de transporte de fósforo com o modelo convecção-dispersão (CDE).

3.0. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Fósforo no solo

O ciclo do fósforo (P) no ambiente é bastante dinâmico e envolve muitas transformações químicas (Pierzynski et al., 2005). Essas transformações envolvem os solos, as plantas, os animais e os microrganismos. Incluem-se nesse sistema, processos de absorção pelas plantas, reciclagem de resíduos de plantas e animais, processos de mineralização-imobilização, reações de sorção pelas argilas, óxidos e hidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al), solubilização de fosfatos pela atividade de microrganismos e plantas (Pierzynski et al., 2000).

No solo, o P pode ser fornecido pela forma orgânica e inorgânica. O fósforo inorgânico P não-lábil (fixação), P lábil (adsorvido), P solução do solo (Costa, 2008). A forma inorgânica solúvel é a fração mais disponível e pronta para ser absorvida, adsorvida e perdida (erosão e lixiviação), ainda que represente menos de 5 % do P total do solo (Huang et al., 2007; Novais et al., 2007).

O P orgânico que representa 20 a 80 % do P total do solo é originário dos resíduos vegetais e animais, dos microrganismos e dos seus resíduos em decomposição (Gatiboni et al., 2008). As principais formas de P orgânico no solo são fosfato de inositol, que compõem de 10 a 80 % do P orgânico total, os fosfolipídios que variam de 0,5 a 7 %, ácidos nucleicos com 3 % e outros ésteres fosfato com participação menor que 5 % (Novais & Smyth, 1999).

Quando se aplica resíduos orgânicos de fácil decomposição, o acúmulo de P no solo pode ser iniciado sob forma orgânica, que posteriormente é convertida em forma inorgânica devido à mineralização microbiana. Portanto, se o material adicionado for lignificado, a decomposição será lenta e o P pode permanecer sob formas orgânicas por períodos indeterminados dependendo do tipo material (Otabbong et al., 1997). Desta forma, a adição frequente de resíduos orgânicos (ex. frango de corte e bovino leiteiro), pode permitir o acúmulo de P orgânico e consequentemente P inorgânico (Cassol et al., 2001).

A partir dos microrganismos que decompõem os resíduos orgânicos os nutrientes são liberados a partir da biomassa microbiana dependendo do

ambiente, condições e qualidade dos resíduos orgânicos e pode funcionar como uma fonte dissipadora de nutrientes (Xavier et al., 2009). A biomassa microbiana constitui a principal fonte ativa de carbono (C), nitrogênio (N) e P no solo, agindo como uma fonte de nutrientes e energia para as plantas (Oberson & Joner, 2005).

A quantidade de resíduos orgânicos adicionada ao solo deve ser observada, uma vez que a perda de P solúvel ocorre logo após a adição destes. Após a lixiviação do P solúvel, a interação do P presente nesses insumos agrícolas com os componentes do solo ocorre gradualmente e é influenciada pelas características do solo e condições ambientais (Pierzynski et al., 2000; Costa, 2008). Quando o solo é cultivado, o ciclo do P é alterado pela adição de outros nutrientes por meio da adubação, remoção pela colheita e perda por erosão e lixiviação (Stevenson, 1994).

A adoção de sistemas de manejo do solo visem aumentar os teores de matéria orgânica, pH e a atividade microbiana, tem a capacidade de interferir no processo, reduzindo a adsorção de fósforo. Os grupos funcionais carboxílicos e fenólicos presentes na matéria orgânica são responsáveis pelo bloqueio dos sítios de carga positiva dos óxidos de Fe e Al, reduzindo a adsorção do fósforo (Borling et al., 2001). Por meio da calagem, o pH do solo e a atividade dos íons OH^- em solução aumentam, promovendo a precipitação de ferro (Fe) e alumínio (Al), reduzindo as formas de P-Fe e P-Al de baixa solubilidade devido a geração de cargas negativas pela desprotonação de hidroxilas expostas nas argilas e matéria orgânica ocorre a repulsão entre o fosfato e a superfície adsorvente (Mcbride, 1994).

Conhecendo a distribuição de P dentro de cada fração pode fornecer uma indicação do potencial de P no solo sugerindo diferentes práticas de manejo do solo (Castillo & Wright, 2008).

3.2. Uso de esterco bovino na agricultura como fonte de fósforo

Na agricultura têm sido adotadas técnicas na qual se utiliza esterco de animais como alternativa à aplicação de adubos inorgânicos tradicionais (Gebrem, 2006), principalmente como fonte de N e P, em áreas de agricultura

familiar na região semiárida e agreste do Nordeste do Brasil (Menezes & Salcedo, 2007).

Os solos do semiárido e agreste do Nordeste brasileiro são deficientes em N e P e à elevada variabilidade na precipitação das chuvas são fatores limitantes para a produção agrícola. Desse modo, recomenda-se utilizar fertilizantes inorgânicos e orgânico, aliado ao manejo adequado para evitar perdas no solo e minimizar custo de produção (Galvão et al., 2008).

A utilização de esterco na agricultura é realizada há vários anos, mas o conhecimento do seu comportamento no solo, principalmente no que se refere à movimentação do P em suas diferentes formas no perfil do solo, ainda não é conhecido nas regiões tropicais. Ao contrário de solos das regiões temperadas em que existe uma elevada evolução científica a esse respeito (Sharpley et al., 2004). No Brasil a recomendação de doses do esterco bovino tem sido baseada na necessidade de N (Raij, 1991) sendo que a dosagem pode variar entre 4 e 12 Mg ha⁻¹ (Sabourin et al., 2000), podendo levar ao acúmulo de fósforo no solo e este pode ser lixiviado em condições favoráveis (Galvão et al., 2008).

3.3. Adsorção do fósforo no solo

A adsorção é um processo espontâneo que consiste na transferência de íons da solução para a fase sólida do solo (Rijtema et. al., 1999), sendo o principal responsável pelos baixos teores de fosfato na solução do solo (McBride, 1994). Esse fenômeno ocorre continuamente e/ou após a adição de P solúvel no solo (Sims & Pierzynski, 2005).

As forças que atuam no processo de adsorção podem ser classificadas como um processo físico ou químico. Na adsorção física, também denominada adsorção de van der Waals ocorrem forças de interação entre as moléculas, já na adsorção química ou quimiossorção, ocorrem interações específicas entre o adsorvente (solo óxidos) e o adsorvato (soluto) com energia equivalente para formação das ligações químicas (Teixeira et al., 2001).

No Brasil os trabalhos estudam o processo de adsorção de P no que se refere à capacidade máxima de P adsorvido (CMAP), mas poucos trabalhos visaram avaliar como isso ocorre ao longo do tempo (Reis et al., 1995).

Estudos de adsorção de P na região Nordeste são importantes, devido à grande diversidade de solos na região e à falta de estudos abrangentes nesse sentido (Santos, 2010; Corrêa et al. 2011).

3.3.1. Fatores que influenciam na adsorção do fósforo no solo

Os diferentes mecanismos e níveis energéticos em que ocorrem as reações de adsorção e os fatores que o influenciam, como o pH da solução do solo (Falcão & Silva, 2004; Chaves et al., 2007), tipo de mineral de origem (Eberhardt et al., 2008), presença de íons, teor de matéria orgânica (Salcedo et al., 1990), temperatura e tempo de contato com as partículas do solo (Havlin et al., 2005), determinam o grau de reversibilidade dessa interação P versus colóide do solo (Camargo, 2001).

O processo de adsorção dos fosfatos no solo depende da variação do seu pH. O aumento do pH torna o meio cada vez mais negativo, devido à presença de OH^- , que faz com que as cargas da superfície das partículas do solo também fiquem mais negativas. Isso aumenta a repulsão e conseqüentemente diminui o potencial de adsorção dos fosfatos pelo solo. Já com o meio mais ácido, as cargas H^+ predominando as superfícies dos colóides que ficam mais carregados positivamente, o que eleva o potencial eletrostático com os íons aniônicos presentes na solução (Novais et al., 2007).

A adsorção de P em solos ácidos ocorre primeiramente com a formação do complexo de esfera interna entre um ânion (H_2PO_4^-) e um cátion (metal) que é constituído de um solo, com mineral de argila ou óxido Fe e Al (Sims & Pierzynski, 2005). Segundo Pierzynski et al. (2005), os fosfatos presentes na solução do solo comportam-se como ligação de Lewis e apresentam uma tendência para formar complexos de esfera externa ou interna com os elementos H^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+3} e Al^{+3} . O fosfato pode se ligar à superfície dos oxidróxidos em formas monodentadas, em que um oxigênio do fosfato é ligado ao metal, e bidentadas, em que duas moléculas de oxigênio são ligadas ao metal (Parfitt, 1989).

3.3.2. Cinética de adsorção de fósforo no solo

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

Avaliação de sorção pode ser realizada pelo método “batch” (de lotes em equilíbrio), também conhecido como método do equilíbrio (Barizon et al., 2006). De acordo com Pignatello (2000), consiste na determinação da quantidade sorvida por meio da diferença entre a concentração da solução inicial do soluto (C_0) e a concentração da mesma solução após um período de equilíbrio (C_e) com o solo. No entanto, por considerar a sorção um fenômeno instantâneo, reversível e que ocorre sob condições de equilíbrio, este método tem sido questionado (Chen & Wagenet, 1997; Fortin et al., 1997).

Outro método utilizado para a determinação da capacidade de sorção dos solos é o método do fluxo em colunas preenchidas com solo, também conhecido como deslocamento miscível (Barizon et al., 2006). Neste método, uma solução com concentração conhecida do soluto (C_0) é percolada através da coluna. O movimento do soluto do ponto onde foi introduzida (topo da coluna) até à saída na base da coluna, pode ser descrito por uma curva de eluição ou “breakthrough curve” (BTC). Esta técnica tem sido bastante utilizada para avaliar a lixiviação e redistribuição de pesticidas no solo, auxiliando no entendimento de interações químicas e físicas envolvidas no movimento de solutos (Baskaran et al., 1996).

Nos dois métodos citados anteriormente, os dados são ajustados por modelos matemáticos empíricos relativamente simples, como o de Freundlich e o de Langmuir, que fornece coeficientes que quantificam a fase adsorvida do P, assim como o grau de linearidade desta reação.

Soares & Casagrande (2009) afirmaram que os métodos do equilíbrio e coluna de fluxo, ambos realizados em laboratório, têm sido utilizados com maior frequência em estudos de adsorção. No entanto, destacaram que, mesmo estudos comparativos tenham mostrado similaridades entre os resultados obtidos a partir dos dois métodos de avaliação, nem sempre eles podem ser diretamente comparáveis por representarem sistemas totalmente distintos: avaliação do comportamento da adsorção de soluto por suspensões

em sistema fechado, no caso do método do equilíbrio e avaliação da adsorção de solutos em sistema aberto, no caso das colunas.

A maioria dos estudos sobre P no Brasil foi realizada na região Centro Oeste onde estão os solos com alto grau de intemperismo e alta CMAP, em sua maioria utilizam a metodologia de lotes em equilíbrio. Na região Nordeste poucos estudos vem sendo realizados, dois exemplos são Farias et al. (2009) que trabalharam com 12 solos da Paraíba e encontraram valores de CMAP que variaram de 36 a 435 mg kg⁻¹. Enquanto isso Corrêa et al. (2011), analisaram 10 solos de Pernambuco e obtiveram valores de CMAP que variaram também de 37 a 904 mg kg⁻¹. Para os dois estudos comentados os solos mais argilosos apresentaram os maiores valores de CMAP.

O processo de adsorção inclui duas fases: a) a primeira fase ocorre rapidamente representando a adsorção não específica e troca de ligantes em pontes minerais ou por óxidos e carbonatos, é reversível e o processo necessita de um tempo para atingir o equilíbrio (Novais & Smith (1999); b) a segunda fase, mais lenta, envolve a precipitação ou polimerização na superfície do mineral e/ou a adsorção de P para o interior da fase sólida, praticamente irreversível (van Der Zee & van Riemsdijk, 1988). O termo absorção é usado por Novais & Smith (1999) para se referir a difusão do P para o interior da fase sólida, sendo este um processo lento que ocorre devido à presença de poros e imperfeições na superfície do adsorvente.

Diversos modelos cinéticos, na maioria teórica, foram utilizados para acompanhar o processo de sorção de P ao longo do tempo. Foram encontrados, por vezes, resultados inexplicáveis, ou mesmo difíceis de se ajustar para determinados materiais ou solos (Reis et al., 1995; Cheung & Venkitachalam, 2006; Guan et al., 2007).

3.4. Perdas de fósforo no solo

As perdas de fósforo no solo ocorrem, via enxurrada e erosão (perdas superficiais) e via lixiviação (perdas subterrâneas) (McDowell et al., 2001a).

As perdas devido às enxurradas e erosão chegam a valores entre 75 e 90% de P e são influenciadas pelo tipo de fertilizante, método de aplicação,

intensidade, tempo da chuva após a aplicação do P e cobertura vegetal (Sharpley & Halvorson, 1994).

Existem duas situações em que o risco de lixiviação de P foi observado. A primeira ocorre em solos onde se predomina o fluxo preferencial de transporte de água no perfil, ou seja, o transporte da água ocorre rapidamente através das fendas e apenas o subsolo está em contato com o soluto (Djodjic et al., 1999). Djodjic et al., (1999) utilizaram dois solos de textura diferentes (argiloso e arenoso) em colunas de solo indeformado, onde utilizaram 100 kg P ha^{-1} marcado com ^{33}P , adicionado à superfície do solo de cada coluna, cuja irrigação foi de 100 mm de água em cinco ocasiões e intervalos de 7 dias entre cada evento de irrigação. As quantidades de P lixiviadas, das colunas de argila foram muito superiores quando comparadas às colunas de areia. A carga média de P nas cinco colunas contendo solo argiloso foi de $4,0 \text{ kg ha}^{-1}$, comparado com apenas $0,056 \text{ kg ha}^{-1}$ em colunas com solo arenoso. A forma principal de P lixiviado foi PO_4^- e verificou-se que no solo argiloso houve transporte rápido através de caminhos preferenciais no perfil do solo.

Uma característica do solo arenoso é a baixa capacidade de adsorção de P, com isso a segunda situação de perdas de P em solo fertilizado (ex. inorgânico ou orgânico), excede a capacidade máxima de adsorção e não consegue reter-se no perfil do solo, causando uma perda para o lençol freático (Piovesan et al., 2009).

A lixiviação de P em solos pode causar problemas ambientais pelo fato de aumentar a concentração desse nutriente na água subterrânea (Leinweber et al., 2002). A lixiviação não é tão significativa em comparação com as outras vias de transporte de fósforo no solo, mas tem recebido maior atenção nas últimas décadas, devido à eutrofização das águas (McDowell et al., 2001b; Leinweber et al., 2002).

Solos menos intemperizados, ocorre mobilidade de P no perfil do solo, tanto nas formas orgânicas, quanto inorgânicas (McDowell et al., 2002; Anderson & Magdoff, 2005). Galvão et al. (2008) analisando solos arenosos na Paraíba com aplicações contínuas de esterco bovino, encontraram P nas camadas de 20–40 e 40–60 cm, indicando perdas por lixiviação. Galvão & Salcedo (2009) estudando solos arenosos adubados com esterco bovino verificaram que variações significativas nas proporções de P entre as camadas

do solo, indicaram que, nas áreas adubadas, houve movimento descendente de P em formas orgânicas. Xavier et al. (2009) trabalharam com solos arenosos adubados com composto orgânico em Ubajara-CE, observaram que aplicações constantes favoreceram o aumento do teor de P e encontraram na profundidade de 50 cm. A conclusão desses autores citados é que ocorre a lixiviação de P em solo arenosos.

As perdas subterrâneas são menores quando comparadas às perdas superficiais, podendo ser inferiores a 1 % do P total aplicado (Sharpley & Halvorson, 1994). Brasil (2005) comentam que as perdas de P por lixiviação são insignificantes em termos econômicos para o produtor, porém, começam a ter importância em termos de eutrofização, já que valores de 0,02 a 0,03 mg de P L⁻¹ na água podem desencadear esse processo.

3.5. O transporte de fósforo em colunas de solo

A água consiste no vetor principal para o transporte de solutos. Quando uma solução se desloca no meio poroso, diferentes fenômenos contribuem para o seu transporte e a sua interação com o solo (Milfont et al., 2006; Ferreira et al., 2006). A lixiviação de sais no solo, devido a chuvas ou irrigações, é um exemplo de deslocamento miscível; outro exemplo é o processo de mistura e deslocamento envolvendo uma solução aplicada via irrigação e a solução do solo (Borges Júnior & Ferreira, 2006).

Os solutos se deslocam no solo por difusão molecular, dispersão e convecção. O transporte por dispersão é predominante pelas características do sistema poroso, neste existem duas regiões distintas: interagregados (solução móvel), onde se desenvolve grande parte do sistema radicular, o transporte é realizado por convecção e dispersão; e intra-agregados (solução imóvel), com escassa presença de raízes, o transporte é fundamentalmente efetuado por difusão (Araújo, et al., 2003; Ruiz et al., 2010). O movimento dispersivo ocorre em resposta às diferenças na velocidade de escoamento nos poros de diferentes tamanhos e formas. O movimento de convecção refere-se ao escoamento passivo de um soluto com a água do solo (Van Genuchten & Wierenga, 1986; Ferreira et al, 2006).

A difusão é o principal mecanismo de transporte do P no solo, sendo influenciado por vários fatores, tais como a interação fósforo-colóide no solo, o teor do nutriente, o conteúdo volumétrico de água no solo e a distância a ser percorrida até as raízes (Costa et al., 2006). O movimento difusivo decorre do gradiente de atividade dos íons na solução do solo, ocorrendo mesmo quando não há fluxo.

Algumas variáveis influenciam no transporte de soluto, como a porosidade do solo, o regime hídrico, a quantidade de água, os aspectos físico-químicos dos constituintes do solo, a matéria orgânica, as interações biológicas e as práticas culturais.

Bertol et al. (2010) trabalhando com solo que continham 90 g kg^{-1} de areia, em colunas, verificaram que a aplicação de P via adubo mineral ocasionou maior e mais rápida lixiviação de P do que via dejetos líquidos de suíno, indicando que o adubo mineral tem maior potencial poluidor das águas subterrâneas. Em contrapartida, as perdas por lixiviação de P, em ambas as formas de adubação foram muito pequenas. O fósforo teve baixa mobilidade no solo, independentemente do tipo de adubo utilizado, concentrando-se na camada de 0 a 2,5 cm, sendo esse comportamento mais acentuado com a aplicação de dejetos líquidos de suíno.

3.6. Conceito e modelos teóricos de transporte

A taxa com a qual determinado soluto movimenta-se através do solo ao ser transportado por fluxo de massa (convecção), pela água, depende do grau de interação com a fase sólida do solo, a intensidade de absorção pelas raízes das plantas, da quantidade de precipitação, da taxa de difusão molecular e das características geométricas que constituem o solo. O arranjo geométrico das partículas que constituem o solo está diretamente relacionada ao espalhamento do soluto, devido aos desvios das velocidades das partículas, dentro de determinada linha de corrente, em relação à velocidade média de avanço.

O transporte simultâneo de água e solutos no solo ocorre por convecção, difusão e dispersão (Ruiz et al., 2010).

3.6.1. Tipos de modelo de transporte

3.6.1.1. Transporte convectivo

Refere-se ao escoamento passivo de um soluto junto com água do solo.

$$j_m = qC \quad (1)$$

j_m - quantidade de massa de soluto, transferida por unidade de área e de tempo, ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

q - fluxo de água ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

C - concentração média do soluto (kg m^{-3}).

3.6.1.2. Transporte difusivo

O transporte de soluto por difusão é um processo que resulta do movimento térmico e aleatório de íons e moléculas, decorrente da diferença de concentração entre os pontos na solução do solo, ou seja, dos pontos de maior concentração para menor concentração (Ruiz et al., 2010).

$$j_D = -D_s \theta \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

j_D - quantidade de massa de soluto transferida por unidade de área e tempo ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

D_s - coeficiente de difusão do solo ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

θ - umidade volumétrica da água nos poros ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$)

dc/dx - gradiente de concentração (kg m^{-4})

3.6.1.3. Transporte dispersivo

O movimento proporcionado por variações na velocidade de deslocamento da solução através de poros individuais e entre poros de diferentes tamanhos, formas e direções (Nielsen et al., 1986; van Genuchten e Wierenga, 1986; Araújo et al., 2003). É definido pela equação:

$$j_h = -D_h \theta \frac{dC}{dx} \quad (3)$$

$$D_h = \lambda v^n \quad (4)$$

D_h - coeficiente de dispersão mecânica ($m^2 s^{-1}$)

λ - dispersividade (m)

v - velocidade média de escoamento no meio poroso ($m s^{-1}$)

n - constante empírica com valor próximo a 1

θ - umidade volumétrica da água nos poros ($m^3 m^{-3}$)

dC/dx - gradiente de concentração ($kg m^{-4}$)

O transporte de um soluto no solo é determinado pela soma dos componentes: difusivo, convectivo e dispersivo. Conforme a equação seguinte:

$$j_s = j_D + j_M + j_h \quad (5)$$

j_s – quantidade de massa do soluto, transferida por unidade de área e de tempo ($kg m^{-2} s^{-1}$)

O coeficiente dispersivo-difusivo (D), também chamado de coeficiente de dispersão hidrodinâmica, representa o efeito combinado da dispersão mecânica e da difusão iônica (Oliveira, 2001). A combinação das equações 1, 2 e 3 resultam na equação (6) de primeira ordem do movimento de soluto.

$$j_s = -D \theta \frac{dC}{dx} + qC \quad (6)$$

D – coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)

dc/dx - gradiente de concentração (g cm^{-4})

q - fluxo água ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)

θ - umidade volumétrica da água nos poros ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)

C - concentração média do soluto (g cm^{-3}).

3.6.2. Transporte Convectivo-dispersivo (CDE)

A equação 6 descreve o transporte de solutos apenas em condições de escoamento permanente. Para a obtenção das equações capazes de descrever o escoamento em condições transientes (velocidade de escoamento, concentrações variaram com o tempo), foi empregada a lei de conservação das massas.

Considerando a entrada e saída do volume no balanço de massa, por unidade de tempo a equação, equivale a variação em massa de soluto dentro do volume na unidade de tempo, e também considerando a concentração adsorvida (S), obtém-se:

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \frac{\partial \rho_b S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial c}{\partial z} \right] - \frac{\partial qc}{\partial z} \quad (7)$$

Onde:

S - fração adsorvida (mg kg^{-1})

q - fluxo água ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)

ρ_b - densidade do solo (g cm^{-3})

θ - umidade volumétrica da água nos poros ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)

c - concentração em equilíbrio (g cm^{-3})

t - tempo (h)

z - coordenada espacial (cm)

D – coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)

Os dois termos do lado esquerdo da equação (7) representam variações nas concentrações do soluto associadas com as fases líquidas e sólidas, respectivamente. Resolvendo analiticamente a equação (7), devem-se estabelecer relações entre concentrações adsorvidas e em solução. Por meio de isotermas (Freudlich) são encontrados os valores da fração adsorvida (S) e da concentração em equilíbrio (c) podendo ser considerados linearmente relacionados, segundo a equação 8.

$$S = K_d * c \quad (8)$$

S - fração adsorvida (mg kg^{-1})

K_d - constante de distribuição (L kg^{-1})

c - concentração em equilíbrio (g cm^{-3})

Substituindo o valor de S na equação 7, colocando c em evidência, dividindo membro a membro por θ e, considerando o escoamento permanente e o meio poroso uniforme, condições nas quais θ e q tornam-se constantes, a equação 7 é simplificada em:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (9)$$

R - fator de retardo

c - concentração em equilíbrio (g cm^{-3})

t - tempo (h)

D - coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)

z - coordenada espacial (cm)

v - velocidade média de escoamento no meio poroso (m s^{-1})

O fator retardo (R) é definido como a capacidade de retenção de um meio poroso em reter um soluto durante o processo de escoamento de uma solução no solo, e seu valor dependerá das interações entre o soluto e o solo (Oliveira et al., 2004; Ruiz et al., 2010). Esse fator representa a defasagem existente entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de

molhamento da solução percolante, sendo a primeira menor quando há interação entre os solutos e os componentes da fase sólida do solo (Borges Júnior & Ferreira, 2006). O fator de retardo é dado pela seguinte equação:

$$R = \left(1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \right) \quad (10)$$

Onde:

R - fator de retardo

ρ_b - densidade do solo (g cm^{-3})

K_d - coeficiente de distribuição linear ($K = S/C$), representando as concentrações distribuídas entre a fase líquida (C) e a fase adsorvida (S)

θ - umidade volumétrica da água nos poros ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)

Quando não existe interação entre o soluto adicionado ao solo, K_d torna-se igual a zero e $R = 1$.

3.6.3. Condições Iniciais e de Contorno

Em qualquer modelo matemático de fluxo e transporte, as condições iniciais e de contorno têm que ser especificadas, para permitir a simulação do movimento da água no solo e do transporte de solutos (Ferreira & Borges Júnior, 2006).

De acordo com Alberto & Chang (2003) as condições de contorno definem o tipo da interação do escoamento ou do transporte, sob a ação de forças, na interface do domínio, e podem ser de três tipos:

1. Condição de Dirichlet: o potencial matricial é especificado;
2. Condição de Neuman: o fluxo é especificado. É considerado nulo num contorno impermeável, em uma linha de simetria ou numa linha de corrente, ou de fluxo. É não-nulo quando, através do conhecimento do gradiente hidráulico, tem-se condição de avaliar esse fluxo na fronteira da região em estudo. Isso é geralmente realizado através de medições em pontos de

observação localizados na fronteira da região estudada, quando a carga hidráulica derivada ou fluxo através do contorno são determinados;

3. Chamada de Robin (ou Cauchy), é uma combinação dos dois tipos anteriores, ocorrem em contorno semi-permeável, que é representado matematicamente como sendo uma combinação linear do potencial matricial e do fluxo.

As condições iniciais são aquelas existentes no momento inicial da simulação, normalmente se atribui ($t=0$).

3.6.3.1. Condição inicial e de contorno - concentração residente (C_r)

A concentração residente (C_r) é a concentração na solução do solo. A condição inicial é considerada como:

$$C_r(z, 0) = C_i \quad (11)$$

Em que:

C_i - é a concentração inicial do soluto (g cm^{-3}).

Conforme Parker & van Genuchten (1984), será utilizada, na seção de entrada ($z = 0$), uma condição de contorno tipo 3 ou tipo fluxo, recomendável para a aplicação de um pulso, isto é:

$$C_r - \frac{D}{v} \frac{\partial C_r}{\partial z} = \begin{cases} C_0 \rightarrow 0 < t \leq t_0 \\ 0 \rightarrow t > t_0 \end{cases} \quad (12)$$

Em que:

C_0 - concentração da solução aplicada, constante (mg cm^{-3})

t_0 - tempo de aplicação da solução (h)

Conforme van Genuchten & Wierenga (1986), para um sistema semi-infinito a condição de contorno quando $z \rightarrow \infty$ é escrita como:

$$\frac{\partial C_r}{\partial z}(\infty, t) = 0 \quad (13)$$

3.6.3.2. Condição inicial e de contorno – concentração no fluxo (C_f)

Em muitas situações experimentais é preferível tomar as medidas de concentração no percolado, ao invés da concentração na solução do solo, ou concentração residente. No caso quando se analisam concentrações de solutos em efluentes, obtidas em experimentos com colunas de solo, lisímetros ou poços subfreáticos. A concentração no fluxo, C_f (mg L^{-3}), é definida como a massa de soluto por unidade de volume do fluido passando através de uma seção transversal durante um intervalo de tempo elementar (Parker & van Genuchten, 1984), isto é:

$$C_f(z, 0) = C_i \quad (14)$$

$$C_f(0, t) = \begin{cases} C_0 \rightarrow 0 < t \leq t_0 \\ 0 \rightarrow t > t_0 \end{cases} \quad (15)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z}(\infty, t) = 0 \quad (16)$$

Observa-se que os modelos de transporte para C_f e C_r são dados para a aplicação de um pulso.

3.6.4. Programa computacional (CXTFIT)

O programa computacional CXTFIT versão 2.0 (*Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field tracer Experiments*) (Toride et. al., 1995) estima parâmetros de transporte de solutos a partir de concentrações observadas (o problema inverso) no laboratório ou de campo obtidos a partir de experiências de deslocamento miscível de solutos. E também para prever concentrações de soluto (o problema direto), usando a equação de convecção-

dispersão como o modelo de transporte. O programa tem um número maior de soluções analíticas para diferentes condições de contorno e inicial.

O problema inverso é resolvido através da minimização de uma função objetivo, que consiste na soma dos quadrados das diferenças entre as concentrações observadas. A função objetivo é minimizada usando um método de inversão não linear de mínimos quadrados de acordo com Marquardt (1963). Além disso, o CXTFIT 2.0 pode também ser utilizado para o problema direto para prever as distribuições de soluto em relação ao tempo e/ ou no espaço para o modelo especificado.

Três diferentes modelos unidimensionais de transporte estão incluídos: (i) o CDE convencional, (ii) o CDE não equilíbrio químico e físico, e (iii) um modelo estocástico baseado no CDE de escala local ou de não equilíbrio com o equilíbrio de adsorção.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Descrição da área amostrada

As amostras do solo estudado foram coletadas no município de Esperança, localizado no Agreste do Estado da Paraíba. A pluviosidade média da região é 710 mm (1995-2011) com uma amplitude de 290 (1995) a 1161 mm (2000) (Tabela 1).

Tabela 1. Precipitação no município de Esperança-PB, no período de 1995 a 2011

Período	Precipitação	Período	Precipitação
Ano	mm	Mês/ano	mm
1995	290	março-10	73
1996	818	abril-10	107
1997	649	maio-10	18
1998	390	junho-10	137
1999	580	julho-10	65
2000	1161	agosto-10	43
2001	676	setembro-10	30
2002	687	outubro-10	2
2003	777	novembro-10	1
2004	1155	dezembro-10	31
2005	758	janeiro-11	91
2006	528	fevereiro-11	40
2007	604	março-11	73
2008	798	abril-11	161
2009	870	maio-11	312
2010	545	junho-11	117
2011	793	julho-11	196

Fonte: AESA, 2011

O solo foi coletado em uma propriedade com cultivo de batata (*Solanum tuberosum*) e erva-doce (*Pimpinella anisum*), em sistema de consórcio, normalmente sendo um leirão de erva-doce para cinco leirões de batata (Galvão et al., 2008).

De acordo com Galvão et al., (2008) na área amostrada, o solo foi adubado com esterco bovino, com aplicações relativamente regulares durante os últimos 40 anos, devido ao baixo custo deste insumo para agricultura familiar desenvolvida nessa região, em relação aos fertilizantes comerciais. As

doses anuais de esterco curtido (15% umidade) aplicadas variavam entre 12 e 20 Mg ha⁻¹ (dose média de 16 Mg ha⁻¹). A caracterização química do esterco foram coletadas amostras em nove propriedades do município de Esperança-PB, foram estudadas no trabalho de Galvão et al., (2008) conforme segue na (Tabela 2).

Tabela 2. Composição química do esterco, em teores médio, mínimo, máximo, desvio-padrão (σ) e coeficiente de variação (CV)

Nutriente	Média	Mínimo	Máximo	σ	CV
N (g kg ⁻¹)	8,7	4,6	18	4	46
P (g kg ⁻¹)	3	1,6	5,8	1,6	54
K (g kg ⁻¹)	12	4,2	28	8,1	67
Ca (g kg ⁻¹)	14	6,2	26	6,3	45
Mg (g kg ⁻¹)	5,3	2,9	7,5	1,7	32
Cinzas (%)	56	41	72	22	38
Celulose (%)	11	6,7	16	3,8	33
Hemicelulose (%)	8,1	3,4	16	4,1	51
Lignina (%)	14	8,8	18	3,8	28

Nitrogênio(N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg)

Fonte: (Galvão et al., 2008)

4.2. Caracterização física e química do solo

O solo, classificado como Neossolo Regolítico eutrófico (Embrapa, 2006), com relevo ondulado a suave-ondulado, foi amostrado nas camadas de 0-20, 20-40, 40-60 cm, em dez leirões plantados com batatinha, escolhidos ao acaso. As amostras simples de solo foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de 2 mm. Quantidades iguais de amostras simples, por camada, formaram uma amostra composta que foi analisada quanto às propriedades físicas e químicas.

As análises físicas das amostras de solo, realizadas no Laboratório de Física de Solos, no Departamento de Energia Nuclear, da Universidade Federal de Pernambuco, (DEN/UFPE), foram as seguintes: granulometria pelo método do densímetro, densidade do solo (D_s) de terra fina seca ao ar pelo método da proveta e densidade das partículas (D_p) pelo método do balão volumétrico (Embrapa, 1997).

As análises químicas foram realizadas nos Laboratórios de Fertilidade do Solo da UFPE/DEN e da Universidade Federal Rural de Pernambuco, e constaram de: carbono orgânico total (COT) (Snyder & Trofymow, 1984); pH

em água (1:25); fósforo (P_w) extraível com água, com Mehlich-1 (P_{EX}), e P total por digestão sulfúrica (H_2SO_4/H_2O_2), sendo as concentrações de P nos extratos determinadas por colorimetria (Murphy & Riley, 1962); P, ferro (Fe) e alumínio (Al) extraídos com oxalato de amônio (Mehra & Jackson 1960; Holmgren, 1967) e determinados por espectrometria de plasma.

Tabela 3. Atributos químicos e físicos do Neossolo Regolítico

Atributos	camadas (cm)		
	0-20	20-40	40-60
pH	6,2	5,5	5,5
COT ($g\ kg^{-1}$)	5,9	3,1	3,5
Ca _{EX} ($cmol_c\ kg^{-1}$)	1,6	0,8	1,1
Mg _{EX} ($cmol_c\ kg^{-1}$)	0,81	0,37	0,51
K _{EX} ($cmol_c\ kg^{-1}$)	0,35	0,27	0,14
P _w ($mg\ kg^{-1}$)	16,6	7,6	4,8
P _{EX} ($mg\ kg^{-1}$)	45,4	30,4	24,5
P _T ($mg\ kg^{-1}$)	173	144	149
P _{OX} ($mg\ kg^{-1}$)	102	105	90
Fe _{OX} ($mg\ kg^{-1}$)	314	454	702
Q _R ($mg\ kg^{-1}$)	15,5	14,9	18,8
Al _{OX} ($mg\ kg^{-1}$)	149	209	354
D _S ($g\ cm^{-3}$)	1,47	1,49	1,44
D _P ($g\ cm^{-3}$)	2,64	2,64	2,64
Areia ($g\ kg^{-1}$)	892	881	827
Silte ($g\ kg^{-1}$)	90	93	99
Argila ($g\ kg^{-1}$)	18	26	74
Textura	Areia	Areia	Areia franca

COT – carbono orgânico total; Ca_{EX} e Mg_{EX} – cálcio e magnésio extraído em KCl; P_w - fósforo extraído em água; P_{EX} e K_{EX} - fósforo e potássio extraído em Mehlich-1; P_T - fósforo total; Fe_{OX} – ferro extraído com oxalato de amônio; Al_{OX} - alumínio extraído com oxalato de amônio; P_{OX} – fósforo extraído com oxalato de amônio; D_S – densidade do solo; D_P – densidade da partícula.

O pH do solo na camada 0-20 cm foi superior em uma unidade em relação às demais camadas (Tabela 3), nas três camadas o pH foi considerado ácido. Em solos que sofreram adubação orgânica por longos períodos, Whalen et al. (2000) e Sato et al. (2005), verificaram aumento de pH de solos ácidos adubados com esterco bovino, atribuindo esse efeito ao bicarbonato e ácidos orgânicos do esterco. Em estudo com cama de aviário foi observado que o pH aumentou de 4,1 para 7,2 (Lehmann et al., 2005) e concluíram que a

precipitação de fósforo (P) com cálcio (Ca) podia influenciar na lixiviação de P em aplicações elevadas e prolongadas.

O maior valor de carbono orgânico total (COT) foi encontrado para a camada de 0-20 cm, $5,9 \text{ g kg}^{-1}$, classificado pelo IPA (2008) como baixo ($< 15 \text{ g dm}^{-3}$).

As concentrações de cálcio (Ca) foram consideradas baixas nas duas camadas inferiores (20-40 e 40-60 cm), enquanto que na camada superficial (0-20 cm) teve valor de concentração médio (IPA, 2008). Galvão et al. (2008) constataram que aplicações de esterco bovino em solos arenosos elevaram o conteúdo de Ca 10 vezes mais que nos solos sem adubação com esterco, este aumento pode ser ainda maior se somar o Ca lixiviado.

Com relação à concentração de P extraível em água (P_w) o valor da camada 0-20 cm foi 2 e 4 vezes maior que as camadas de 20-40 e de 40-60 cm, respectivamente. Provavelmente, esses resultados estão associados à adubação que foi realizada na camada superficial.

Deve-se salientar, que dificilmente são encontrados teores acima do limite de detecção em solos de região tropical quando o extrator de P é a água. Dessa forma, que, as concentrações de P solúvel em água indicados na Tabela 3 apontam para uma adubação excessiva de P. Em consequência, os teores de P_{EX} foram também muito elevados (Tabela 3), pois teores de P extraível por Mehlich-1 maiores de 30 mg kg^{-1} (IPA, 2008) já são considerados satisfatórios para várias culturas.

Os valores de P total também mostraram uma diminuição considerável quando comparadas a camada de 0-20 cm para as camadas subjacentes. Autores como Van der Zee & Van Riemsdijk, (1986); Shoumans & Groenendijk (2000) consideram o fósforo extraído com oxalato de amônio (P_{ox}) como o fósforo total (P_T), entretanto, nesse estudo, quando comparados os dois tipos de extração, o teor do P_T foi maior que o de P_{ox} .

As concentrações mais elevadas de ferro e de alumínio extraível com oxalato de amônio (Fe_{ox} e Al_{ox}) foram encontradas na camada 40-60 cm, com valores de 702 e 354 mg kg^{-1} , respectivamente (Tabela 3). Esses teores coincidiram com o maior teor de argila encontrado nessa camada.

Em relação às propriedades físicas do solo, a fração areia apresentou valor superior a 800 g kg^{-1} nas três camadas estudadas (Tabela 3). A

quantidade de argila passou de 18 g kg^{-1} na camada superficial para 74 g kg^{-1} na camada 40-60 cm, porém essa variação não afetou a densidade do solo (D_s), que teve valores semelhantes para as três camadas (Tabela 3), e a densidade das partículas (D_p) apresentou o mesmo valor, de $2,64 \text{ g cm}^{-3}$ em todas as camadas.

A partir deste ponto a metodologias dos ensaios serão baseados conforme cada objetivo.

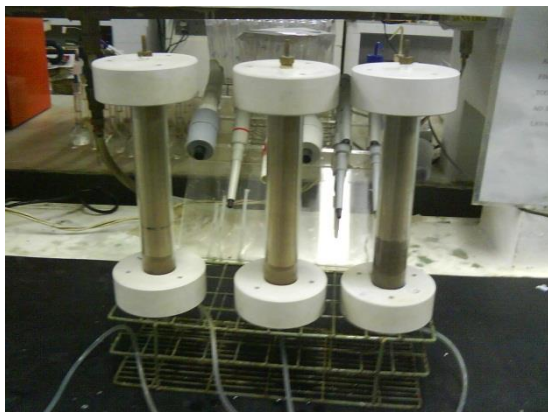
OBJETIVO 1. Determinar as propriedades de adsorção de fósforo

4.3. Métodos e modelos de estimativa da capacidade de adsorção de fósforo no solo

4.3.1. Método de deslocamento miscível após saturação com $88,8 \text{ mg L}^{-1}$ de P

a) Preenchimento das colunas com solo

Para o estudo foi montado o ensaio foi realizado no Laboratório de Física do Solo do DEN/UFPE. O conjunto de transporte de íons foi composto por colunas de acrílico com 2,56 cm de diâmetro interno e 20 cm de comprimento, sendo as bases de PVC constituídas internamente com anel de borracha para garantir perfeita vedação do sistema. Na parte superior e inferior da coluna, colocou-se uma chapa de latão de 3 mm de espessura perfurada (orifícios com diâmetro de 2 mm) e, em seguida, um filtro de nylon para impedir a perda do solo durante a realização do ensaio. Na Figura 1, cada coluna representa as camadas de solo 0-20; 20-40 e 40-60 cm, iniciando o processo de saturação ascendente.



0-20 20-40 40-60 cm

Figura 1. Colunas de solo para ensaio de deslocamento miscível em processo de saturação ascendente do solo.

O conjunto composto por coluna e base inferior foi pesado antes e após o preenchimento com o solo, para a determinação da densidade do solo. O preenchimento das colunas foi realizado acondicionando o solo na coluna em camadas de aproximadamente 2 cm, levemente compactadas com bastão de vidro.

Neste ensaio e nos próximos que envolveram colunas de solo para deslocamento miscível, foram quantificados os seguintes parâmetros: densidades do solo (D_S) e da partícula (D_P), volume de poros (V_P), porosidade (ε), vazão (Q), fluxo (q), e, velocidade média da solução nos poros (v).

O volume de poros (V_P), para as três camadas estudadas, foi determinado de acordo com a equação seguinte:

$$V_P = V_c * \varepsilon = \pi r^2 h \left(1 - \frac{D_S}{D_P} \right) \quad (17)$$

sendo:

V_P - volume de poros do solo na coluna (cm^3)

V_c - volume da coluna (cm^3)

ε - porosidade total ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)

r - raio interno da coluna (cm)

h - altura de solo na coluna (cm)

D_s - densidade do solo (g cm^{-3})

D_p - densidade das partículas (g cm^{-3}).

A vazão (Q) foi calculada por meio da relação:

$$Q = \frac{V}{t} \quad (18)$$

onde:

Q - vazão ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$)

V - volume da solução (cm^3)

t - tempo (h)

O fluxo (cm h^{-1}) foi calculado por meio da relação:

$$q = \frac{Q}{A} \quad (19)$$

sendo:

q - fluxo água ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)

A - seção transversal da coluna, cujo valor foi de $5,14 \text{ cm}^2$.

Q - vazão ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)

A velocidade média da água nos poros, v (cm h^{-1}), foi determinada pela relação entre q e ε :

$$v = \frac{q}{\varepsilon} \quad (20)$$

q - fluxo água ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)

ε - porosidade total ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)

b) Determinação da adsorção de fósforo por deslocamento miscível

Para saturar o solo com o fósforo utilizou-se uma solução de $P \cong 3 \text{ M}$ ($88,8 \text{ mg L}^{-1}$) de fosfato de potássio (KH_2PO_4) e uma solução salina de cloreto de cálcio (CaCl_2) $0,001 \text{ M}$ (111 mg L^{-1}) e cloreto de potássio (KCl) $0,003 \text{ M}$ (223 mg L^{-1}), sendo que as concentrações de Ca e K foram baseadas na condutividade elétrica da solução do solo. A saturação das colunas de solo foi realizada por um fluxo ascendente muito lento, em torno de 24 horas, de forma a expulsar todo o ar dos poros até atingir os 20 cm da coluna de solo (Figura 1). O contato solo: solução foi mantido por 3 dias consecutivos.

O deslocamento miscível do P nas colunas foi realizado de forma descendente, utilizando-se bomba peristáltica IPC Ismatec, com 12 canais (Figura 2A), conectada por capilares à extremidade superior da coluna utilizando-se a solução salina (CaCl_2 e KCl) com uma vazão de $0,286 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. O efluente foi coletado em alíquotas com tempo pré-fixado, utilizando-se um coletor de frações automático ISCO RETRIEVER (Figura 2B).

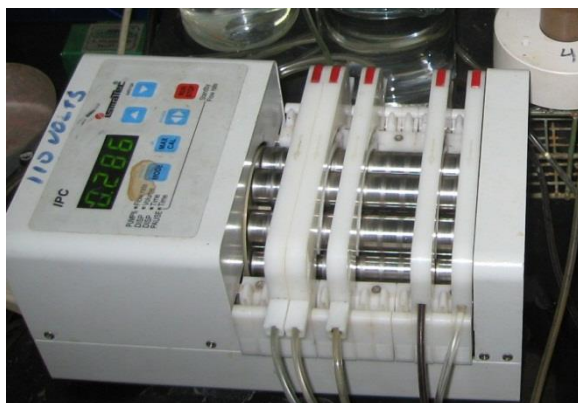


Figura 2. Bomba peristáltica (Fig. A)



Figura 2. Coletor de frações automático (Fig. B)

As concentrações de P nas alíquotas foram medidas até que atingissem valores inferiores a $0,4 \text{ mg L}^{-1}$, encerrando o processo de lixiviação. O fósforo coletado foi quantificado por colorimetria, conforme Murphy & Riley (1962). Para o ensaio do deslocamento miscível avaliou algumas características físicas do solo em coluna (Tabela 4).

Tabela 4. Caracterização física do solo na coluna, nos ensaios de deslocamento miscível

camadas	D _s	V _p	v	q
cm	g cm ⁻³	cm ⁻³	-----cm h ⁻¹ -----	
0-20	1,69 ± 0,02	37,0 ± 0,8	9,4 ± 0,5	3,3 ± 0,06
20-40	1,73 ± 0,02	35,4 ± 0,8	9,7 ± 0,2	3,3 ± 0,04
40-60	1,68 ± 0,01	37,5 ± 0,4	9,5 ± 0,1	3,3 ± 0,04

D_s - Densidade do solo; V_p - volume de poro; v - velocidade; q - fluxo; ± desvio padrão. Média de três repetições.

Os dados de eluição de P das colunas das três camadas estudadas foram ajustados nas equações 21 e 22 propostas por Van der Zee & Van Riemsdijk (1991) para a obtenção do P adsorvido na superfície do solo (fase sólido) e o P da solução do solo (fase líquida).

$$Q^* = \sum_{j=1}^{n1} \{V_j C_j - V_p (C_{j-1} - C_j)\} \quad (21)$$

Q* - fósforo desorvido (mg kg⁻¹)

V_j - volume do efluente coletado na j^{ésima} amostra (cm³)

C_j - concentração de P do efluente na j^{ésima} amostra (mg kg⁻¹)

V_p - volume de poros (cm³)

C_{j-1} - concentração de P do efluente na j-1^{ésima} amostra (mg kg⁻¹)

$$Q = Q^* - Q_{j-1} + Q_R \quad (22)$$

Q - fósforo adsorvido (mg kg⁻¹)

Q_{j-1} - fósforo desorvido (mg kg⁻¹)

Q_R - fósforo residual no solo (mg kg⁻¹)

Para encontrar o fósforo residual no solo (Q_R) foi realizado o procedimento recomendado por Van der Zee & Van Riemsdijk, (1986) utilizando-se fitas de papel saturadas com Fe para retirar o P remanescente na superfície do solo após o deslocamento miscível. O solo foi retirado das colunas, seco ao ar, peneirado e três subamostras retiradas para a determinação. Tanto a fabricação das fitas de papel impregnadas com oxi-

hidróxidos de ferro como o processo de dessorção do P residual serão descrito no item 4.3.3 conforme Van der Zee et al. (1987).

4.3.1.2. Equações de isothermas de adsorção

Os dados experimentais foram submetidos aos modelos da isoterma de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Langmuir estima os parâmetros da capacidade máxima de adsorção (CMAP) e energia de ligação do fósforo ao solo (K_L), enquanto que a isoterma de Freundlich estima a capacidade do solo em reter o soluto (K_F) e indica a afinidade do solo pelo soluto (n).

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

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = k_a C(Q_m - Q) - k_d Q \quad (23)$$

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

k_d - constante de dessorção (h^{-1})

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

$$Q = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (24)$$

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

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

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

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

A isoterma de Freundlich relaciona o fósforo adsorvido no solo (Q) com o encontrado na solução em equilíbrio (C_e), segundo:

$$Q = K_F C_e^n \quad (25)$$

Em que:

Q - quantidade de P adsorvido (mg kg^{-1})

C_e - concentração do soluto em equilíbrio na solução (mg dm^{-3})

K_F - coeficiente de adsorção de Freundlich ($\text{dm}^3 \text{kg}^{-1}$)

n - parâmetro de ajuste (adimensional).

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

4.3.1.3. Cinética de dessorção do fósforo utilizando papel impregnado com ferro (fitas-Fe)

Para realização deste ensaio o solo foi retirado das colunas após lixiviação, seco ao ar, peneirado e três subamostras retiradas para a determinação. Tanto a fabricação das fitas de papel impregnadas com oxihidróxidos de ferro como o processo de dessorção do P residual foi descrito por Van der Zee et al. (1989); Van der Zee et al. (1987); Menon et al., (1997).

a) Fitas de papel impregnadas com ferro

Discos de papel de filtro com 11 cm de diâmetro, com variação de peso entre 0,945 a 0,960 g, foram mergulhados em solução de cloreto férrico (FeCl_3) contendo 100 g L^{-1} por 20 segundos e depois pendurados para secar por 1 hora a temperatura ambiente.

Em um becker de 500 mL, adicionou-se 200 mL de solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) a 15% de amônia (NH_3), sendo a solução agitada suavemente com agitador magnético. Um filtro previamente impregnado com Fe foi apoiado na borda superior do becker durante 2,5 minutos para cada face e, posteriormente, colocado para secar por 24 horas a temperatura ambiente. Em seguida, os filtros foram lavados com água deionizada para retirar o

excesso de sais e depois colocado para secar. De cada filtro foi obtido em média 7 fitas de 6 cm de comprimento por 1 cm de largura.

b) Extração de fósforo do solo utilizando fitas impregnadas com ferro

Em tubos de centrífuga de 45 mL, foram depositados 3 g do solo que tinham sido retirados das colunas eluídas no experimento descrito anteriormente (item 4.3.1), em seguida, foi adicionado 30 mL de água deionizada e quatro fitas do papel impregnado com Fe; os tubos foram agitados por períodos de 0; 1; 7; 22; 28; 43; 52; 67 e 72 h. Após cada período, as fitas eram retiradas e substituídas por novas. As fitas foram retiradas do tubo de centrifuga com o auxílio de uma pinça, seguidas da lavagem com água deionizada para retirar as partículas de solo, com seringa de 1 mL, utilizando 0,5 mL para cada lado da fita. O jato era direcionado sobre a fita de forma que as partículas caíssem dentro do tubo de centrifuga, visando reduzir perdas de material. Após lavadas, as fitas foram transferidas para o tubo de centrifuga, contendo 30 mL de solução sulfúrica (H₂SO₄) a 0,2 M, sendo agitado por 24 horas. Em seguida, foi retirada uma alíquota do sobrenadante, para determinação de P pelo método de Murphy e Riley (1962).

c) Avaliação dos parâmetros de dessorção

A partir dos dados obtidos nos ensaios de dessorção de P com fitas de Fe (item 4.3.1.3.), o fósforo adsorvido na superfície do solo (Q_{in}) e a taxa de dessorção (k_d) foram estimados segundo a equação 26 utilizando o programa SigmaPlot 10 (Systat Software, 2006).

Se a dessorção do P no solo é realizada na presença de uma superfície de alta afinidade de P e de elevada capacidade de extrair P do solo (Fitas-Fe), então a equação 18 é reduzida para:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -k_d Q \quad (26)$$

e integrando com a condição:

$$T = 0 \quad Q = Q_{in} \quad (27)$$

a quantidade dessorvida será dada por

$$Q^* = Q_{in} - Q(t) \quad (28)$$

que resulta em

$$Q^*(t) = Q_{in}\{1 - \exp(-k_d t)\} \quad (29)$$

sendo que:

Q^* - fósforo dessorvido (mg kg^{-1})

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

k_d - taxa de dessorção (h^{-1})

t - tempo (h)

4.3.2. Método utilizando Ferro e Alumínio extraído com oxalato de amônio (Van der Zee & Van Riemsdijk 1988)

Esses autores estimaram o P precipitado (P_{pr}), sorção máxima (S_m), capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) e o grau de saturação de P ($P_{sat\%}$), com base em três propriedades químicas (Fe, Al e P extraídos com oxalato de amônio) de solos arenosos de reação ácida, utilizando as seguintes equações:

$$S_m = CMAP + P_{pr} \quad (30)$$

$$S_m = \alpha (Al + Fe)_{ox} \quad (31)$$

$$\alpha = \frac{P_{ox}}{(Al + Fe)_{ox}} \quad (32)$$

$$CMAP = \beta(Fe + Al)_{ox} \quad (33)$$

$$P_{sat\%} = \frac{P_{ox}}{S_m} * 100 \quad (34)$$

Onde:

S_m - fósforo adsorvido (mg kg^{-1})

$CMAP$ - capacidade máxima adsorção de fósforo (mg kg^{-1})

P_{pr} - fósforo precipitado (mg kg^{-1})

α, β - coeficientes

P_{ox} - fósforo extraído com oxalato de amônio (mg kg^{-1})

Fe_{ox} - Ferro extraído com oxalato de amônio (mg kg^{-1})

Al_{ox} - Alumínio extraído com oxalato de amônio (mg kg^{-1})

$P_{sat\%}$ - grau de saturação com fósforo (%)

OBJETIVO 2. Determinar o transporte de fósforo em colunas de solo arenoso adubado com esterco bovino

4.3.3. Transporte de fósforo do solo em colunas

4.3.3.1. Caracterização hidrodispersiva das colunas com solo, utilizando o brometo de potássio

Foi realizado um teste em uma repetição de cada camada com o traçador brometo de potássio (KBr), para avaliar se durante o processo ocorreria o não-equilíbrio físico. Este ensaio baseou-se na técnica de deslocamento miscível descrito por Milfont et al. (2008).

a) Preparo das colunas com solo

O preenchimento do solo na coluna foi realizado utilizando o mesmo procedimento do ensaio descrito no item 4.3.1. A saturação do solo foi realizada com a solução salina (CaCl_2 e KCl) por um fluxo ascendente bem lento de forma a expulsar todo o ar dos poros, até completar saturação do solo nas colunas (Figura 1). Quando a altura de saturação atingiu o topo da coluna de 20 cm, o que demorou aproximadamente 24 horas, foi iniciada o processo de eluição.

b) Deslocamento miscível com brometo de potássio (KBr)

Após a saturação foi passado um volume de poro (V_P) de forma descendente da solução salina (CaCl_2 e KCl), utilizando a bomba peristáltica a uma vazão $0,286 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Em seguida, foi substituída a solução salina pela solução de brometo de potássio (KBr) 0,5 M. Após a passagem de $1V_P$, substituiu-se a solução com KBr pela solução salina, iniciando a eluição do KBr nas colunas. Alíquotas do efluente foram coletadas com um coletor automático de frações, determinando-se a condutividade elétrica do efluente com um condutímetro digital (Digimed DM-31). A partir das variáveis do deslocamento miscível do ensaio com o traçador, KBr (Tabela 5), foram estimados parâmetros pelo modelo CDE e CDE-MIM.

Tabela 5. Caracterização física do solo na coluna, para o ensaio do traçador (KBr), lixiviação do solo adubado com esterco bovino

camadas	M_S	D_S	V_P	ϵ	v	q
cm	kg	g cm^{-3}	cm^3		----- cm h^{-1} -----	
0-20	$0,17 \pm 0,002$	$1,69 \pm 0,02$	$37,0 \pm 0,8$	$0,36 \pm 0,01$	$9,4 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,06$
20-40	$0,18 \pm 0,002$	$1,73 \pm 0,02$	$35,4 \pm 0,8$	$0,34 \pm 0,006$	$9,7 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,04$
40-60	$0,17 \pm 0,001$	$1,68 \pm 0,01$	$37,5 \pm 0,4$	$0,37 \pm 0,006$	$9,5 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,04$

M_S – massa do solo; D_S – Densidade do solo; V_P – volume de poro; ϵ – porosidade; v – velocidade; q – fluxo; $\pm$ desvio padrão. Média de três repetições.

4.3.3.2. Dessorção de fósforo em colunas de solo adubado com esterco bovino no campo

a) Preparo das colunas

O preenchimento do solo na coluna foi realizado utilizando o mesmo procedimento do ensaio descrito no item 4.3.1. A saturação do solo foi realizada conforme o item 4.3.1. Após as 24 horas de saturação, iniciou-se o processo de eluição de forma descendente utilizando a solução salina usando bomba peristáltica a uma vazão de $0,286 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, aplicando-se aproximadamente 60 volumes de poros (V_P) em cada coluna. Alíquotas foram coletadas em tubo de ensaio utilizando-se coletor de fração automático para quantificar o P lixiviado por colorimetria, conforme Murphy & Riley (1962). Para a realização deste ensaio foram avaliadas as propriedades físicas do solo nas colunas em três repetições para cada camada (Tabela 4).

OBJETIVO 3. Ajustar os dados experimentais de transporte de P com modelo convecção-dispersão (CDE).

4.3.4. Modelos de transferência de soluto no solo

As curvas de eluição do KBr foram ajustadas ao modelo de convecção-dispersão (CDE) e ao modelo CDE a duas frações de água móvel e imóvel (CDE-MIM). Já as curvas de eluição do fósforo foram ajustadas pelo modelo de não-equilíbrio químico CDE a dois Sítios de Sorção (Tipo-1 e Tipo-2). Todos os modelos citados fazem parte do programa CXTFIT 2.0 (*Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field tracer Experiments*) (Toride et. al., 1995).

4.3.4.1. Modelo convecção dispersão – (CDE)

A descrição do transporte de um soluto reativo sujeito à adsorção, degradação de primeira ordem em solos homogêneos são descritos conforme equação seguinte.

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (9)$$

c - concentração de soluto (mg L^{-1})

D - coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)

v - velocidade média da água nos poros ($v = q/\theta$, q é a densidade de fluxo de Darcy) (cm h^{-1});

z - coordenada espacial (cm);

t - tempo (h);

4.3.4.2. Modelo duas regiões de água, móvel-imóvel (CDE-MIM)

Admitindo que o modelo de convecção-dispersão, CDE, possui duas regiões de água (móvel e imóvel) e considerando que a quantidade total de solutos é dividida entre as fases móvel e imóvel, pela conservação de massa pode-se definir que:

$$\theta c = \theta_m c_m + \theta_{im} c_{im} \quad (35)$$

m e im - referem-se às fases móvel e imóvel da água, respectivamente.

θ - Umidade volumétrica ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$)

c - Concentração na solução (mg L^{-3}).

Coats & Smith (1964) foram os primeiros a considerar o efeito da água estagnada no transporte de solutos em meio poroso, podendo dessa forma, representar as assimetrias nas curvas de eluição. O modelo da distribuição contínua das velocidades nos poros é dividida em duas partes, uma em que a água escoar a uma velocidade constante dentro de uma fração móvel de água (θ_m) e o outro restante da água é imóvel (θ_{im}). A representação matemática do modelo é dada pela expressão:

$$\begin{aligned} & f^* \rho_b \frac{\partial S_m}{\partial t} + (1 + f^*) \rho_b \frac{\partial S_{im}}{\partial t} + \theta_m \frac{\partial c_m}{\partial z} + \theta_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial z} \\ & = \theta_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} + \theta_{im} D_{im} \frac{\partial^2 c_{im}}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial c_m}{\partial z} + \sum_{j=1}^n \phi_j (C, S, \dots) \end{aligned} \quad (36)$$

Onde:

f^* - fração de sítios de sorção com interação de forma instantânea (fração de água móvel);

$(1 - f^*)$ - fração de sítios de sorção com interação de forma instantânea e o equilíbrio ocorrem ao longo do tempo (fração imóvel);

Se o soluto é conservativo e não interativo as parcelas referentes a S_m , S_{im} e

$\sum_{j=1}^n \phi_j(C, S, \dots)$ são nulas.

D_m e D_{im} - são os coeficientes de dispersão hidrodinâmica nas fases móvel e imóvel respectivamente.

Na fase imóvel, considera-se que a dispersão mecânica é tão pequena que se pode admitir D_{im} igual à zero.

4.3.4.3 Modelos CDE dois Sítios de Sorção

Modelos de não-equilíbrio químico consideram a adsorção em sítios que apresentam um equilíbrio quase instantâneo entre as fases líquida e sólida (Tipo-1), enquanto que outros sítios são governados por cinéticas de primeira ordem mais lenta (Tipo-2) (Van Genuchten & Wagnert, 1989). Nestes dois casos admite-se total reversibilidade do processo de adsorção. Dependendo do tipo de fase sólida, vários autores consideram que a parte mais lenta do processo de adsorção pode incluir uma fase de difusão para o interior das partículas dos óxi-hidróxidos de Fe. Neste caso, a saída do P seria tão lenta que o processo poderia ser considerado parcialmente irreversível (Van Riemsdijk et al., 1984). Quando existe o fluxo estacionário em um solo homogêneo, o transporte de um soluto sorvido linearmente é dado pela equação a seguir:

$$S_1 = fK_dC \quad (8a)$$

$$S_2 = (1 - f)K_dC \quad (8b)$$

S_1 - fração adsorvida pelos sítios em equilíbrio (Tipo-1) (mg kg^{-1});

S_2 - a fração adsorvida pelos sítios cinéticos de sorção (Tipo-2) (mg kg^{-1});

(f) - fração de sítios de sorção com interação de forma instantânea;
 ($1-f$) - fração de sítios de sorção com interação de forma instantânea e o equilíbrio ocorrem ao longo do tempo.

Admitindo regime hidrodinâmico estacionário em meio homogêneo, a equação de conservação de massa incluindo os termos S_1 e S_2 na equação CDE (10), altera-se para a equação seguinte:

$$\left(1 + \frac{f\rho_b K_d}{\theta}\right) \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial S_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (37)$$

ρ_b - densidade do solo (g cm^{-3})

K_d - coeficiente de distribuição linear ($K = S/C$), representando as concentrações distribuídas entre a fase líquida (C) e a fase adsorvida (S)

θ - umidade volumétrica da água nos poros ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)

c - concentração de soluto (mg L^{-1})

D - coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$)

v - velocidade média da água nos poros ($v = q/\theta$, q é a densidade de fluxo de Darcy) (cm h^{-1})

z - coordenada espacial (cm)

t - tempo (h)

4.3.4.4 Condições iniciais e de contorno

Para o transporte de fósforo nos ensaios experimentais, a condição utilizada foi a de concentração no fluxo (C_f) (Tipo-3), sendo que a condição inicial utilizou a equação 16 e para a condição de contorno utilizaram as equações 17 e 18.

5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com o objetivo.1, que foi Determinar as propriedades de adsorção de fósforo então por meio dos ensaios de deslocamento miscível do P no solo estimou-se a capacidade máxima de adsorção de P.

5.1. Capacidade máxima de adsorção de fósforo

A capacidade máxima de P adsorvido (CMAP) foi determinada por experimentos de deslocamento miscível, após equilibrar o solo com uma solução de P de concentração elevada (Schoumans & Groenendijk, 2000; Soares & Casagrande, 2009). A relação entre o P adsorvido na superfície (fase sólida) do solo e o P na solução do solo (fase líquida), para as três camadas de solo, foi obtida a partir dos dados de eluição de P das colunas.

As quantidades de P desorvido em função dos volumes de poros deslocados foram obtidos com base nos resultados de eluição de P das colunas (Figura 3A, 3C, 3E). Utilizando as equações 16 e 17 foram obtidos os dados representados na Figura 3B, 3D e 3F, sendo que o primeiro dado de P adsorvido (P_{ads}), para P em equilíbrio (P_{eq}) próximo de zero, foi à quantidade de P remanescente na fase sólida após a eluição (Q_R , Tabela 3).

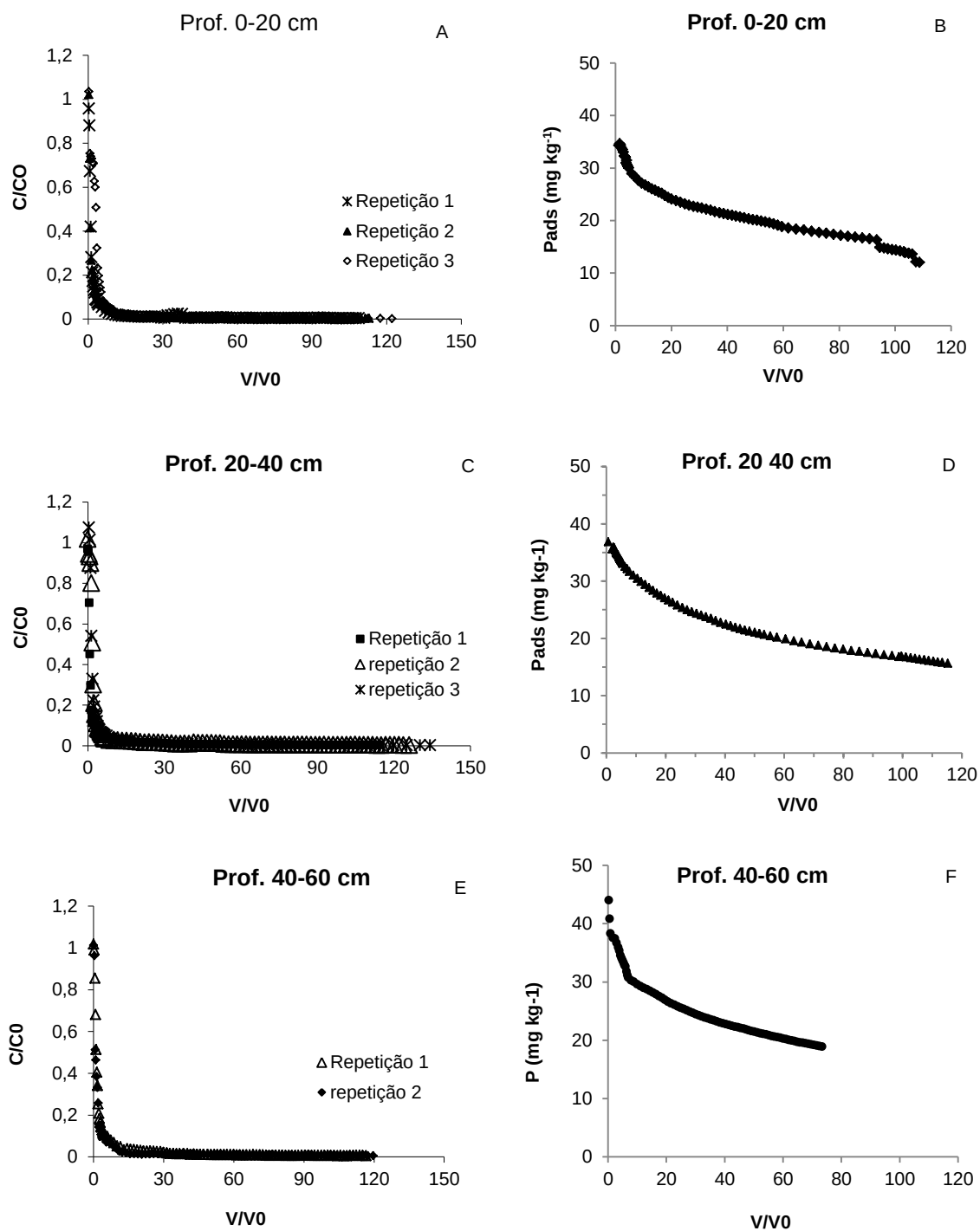


Figura 3. Quantidades de P desorvido em função dos volumes de poros para as camadas 0-20 cm (Fig. 3A); 20-40 cm (Fig. 3C); 40-60 cm (Fig. 3E). Utilizando as equações 5 e 6 foram obtidos os dados de P adsorvido (P_{ads}) para as camadas 0-20 cm (Fig. 3B); 20-40 cm (Fig. 3D); 40-60 cm (Fig. 3F).

A Figura 4 estão os dados estimados pela isoterma de Langmuir (Eq. 24) e de Freundlich (Eq. 25). Esta avaliação das isotermas foi baseada em: (1) o equilíbrio da adsorção foi medida em coluna; (2) os valores das concentrações

do efluente nas colunas inicialmente não são semelhantes, mas com o decorrer do tempo os valores ficam muito próximos.

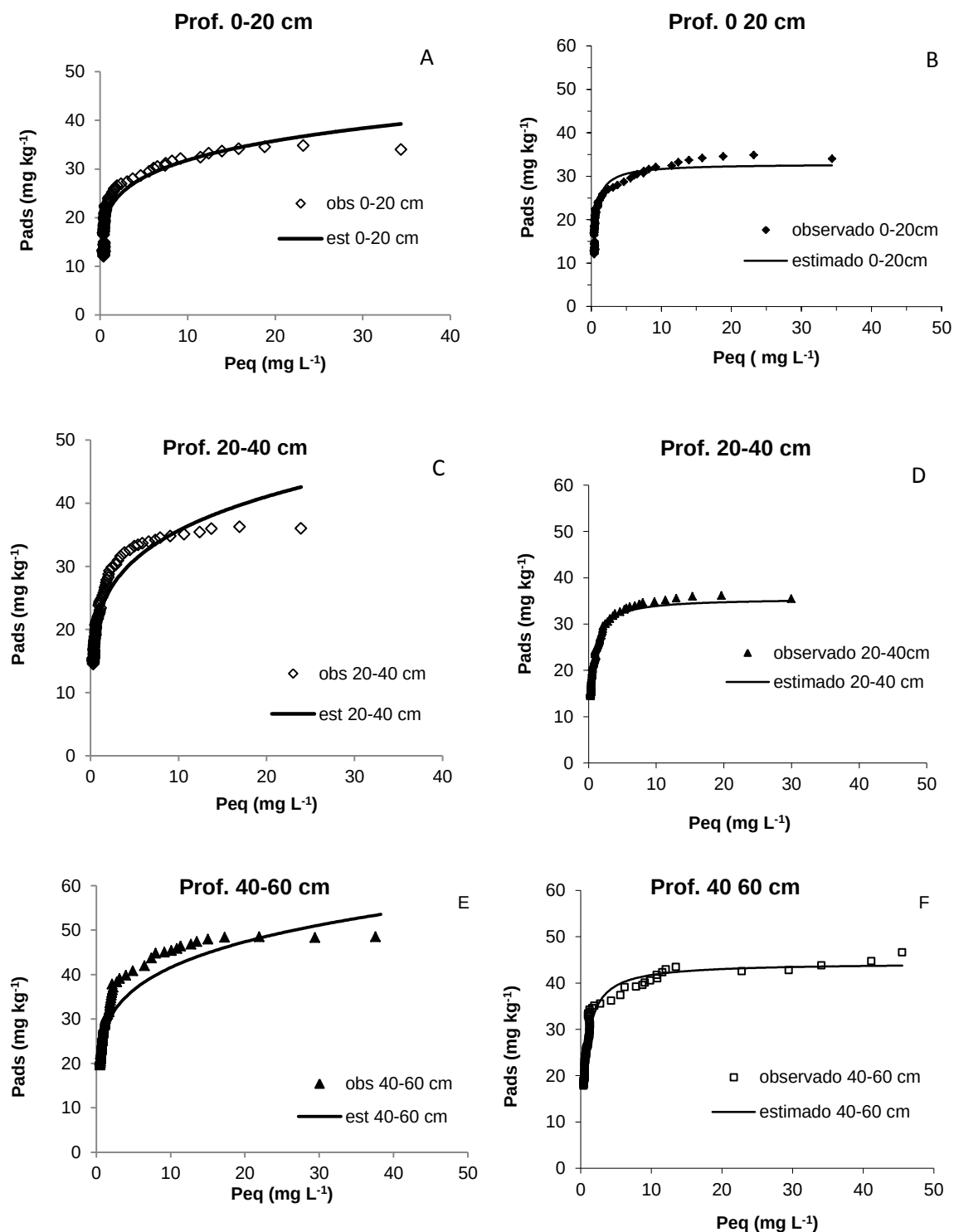


Figura 4. Isotermas de Freundlich para a camada 0-20 cm (Fig. A); 20-40 cm (Fig. C) 40-60 cm (Fig. E). Isotermas de Langmuir para a camada 0-20 cm (Fig. B); 20-40 cm (Fig. D) 40-60 cm (Fig. F).

Os parâmetros ajustados pela isoterma de Langmuir (Eq. 24) estão apresentados na Tabela 6, os melhores ajustes foram para as camadas 0-20 cm e 20-40 cm, enquanto que na camada 40-60 cm o coeficiente de determinação da equação de Langmuir mostrou uma marcada redução.

Tabela 6. Parâmetros das isotermas obtidos pela equação de Langmuir e Freundlich

camadas	Langmuir			Freundlich		
	K_L	CMAP	r^2	K_F	n	r^2
cm	L kg ⁻¹	mg kg ⁻¹				
0-20	2,8 ± 0,14	32,9 ± 0,5	0,95	21,6 ± 0,23	0,17 ± 0,007	0,93
20-40	2,3 ± 0,07	35,6 ± 0,3	0,98	22,6 ± 0,24	0,20 ± 0,007	0,95
40-60	1,9 ± 0,16	38,6 ± 0,7	0,84	27 ± 0,42	0,19 ± 0,008	0,93

K_L – energia de ligação entre o adsorvato e adsorvente, Langmuir; CMAP – capacidade máxima adsorção de P; r^2 – coeficiente de determinação; K_F – coeficiente Freundlich capacidade do solo em reter o soluto; n – afinidade do solo pelo soluto e ± - erro padrão.

Os teores de óxidos de Fe e Al foram mais elevados na camada 40-60 cm (Tabela 3), mas os resultados de CMAP apresentaram diferenças muito pequenas entre camadas, considerando-se a magnitude dos erros padrão. Van der Zee & Van Riemsdijk (1986) estimaram uma CMAP de 212 mg kg⁻¹, pelo método de deslocamento miscível, 5,5 vezes maior que o resultado do presente estudo (Tabela 6). Segundo esses mesmos Autores a alta CMAP provavelmente estar relacionada com os teores de Fe e Al que foram quase 4 vezes maior em comparação com a camada 40-60 cm do solo estudado. Corrêa et al. (2011) estudaram solos com teores de areia 880; 895 e 914 g kg⁻¹ em ensaios de batelada em equilíbrio, encontraram CMAP de 81,4; 178; e 44,6 mg kg⁻¹, sendo este último valor semelhante ao resultado do presente estudo, apesar de ter sido realizado de forma dinâmica.

Não foram observadas relações entre as constantes de equilíbrio (K_L) e as propriedades químicas do solo, pois a camada de 40-60 cm apresentou maiores teores de óxidos de Fe e Al, e menor energia de ligação. A faixa de valores de K_L encontrados coincide com os valores obtidos por Corrêa et al. (2011), embora tenham utilizado metodologia em batelada. Ranno et al. (2007) observaram que a correlação entre a CMAP e a energia de ligação (K_L) não foi significativa, o mesmo observado no presente estudo (Tabela 6).

Van der Zee & Van Riemsdijk (1986) simularam parâmetros da isoterma de Langmuir utilizando duas concentrações iniciais de P, 1,71 e 2,33 mg L⁻¹ com solo que continha 449,5 mg kg⁻¹ de Fe_{ox} e 1562 mg kg⁻¹ de Al_{ox}, encontrando valores de K_L de 1,48 e 2,58 L kg⁻¹, respectivamente, observa-se que mesmo adicionando P ao solo com teores maiores de Fe_{ox}, foram encontrados resultados semelhantes neste estudo (Tabela 6).

Na isoterma de Freundlich n é um parâmetro adimensional de valor que pode variar 0 e 1, associado à inclinação da isoterma e que indica a afinidade do solo pelo soluto. Matematicamente, o parâmetro n pode ser interpretado como uma medida da heterogeneidade dos sítios de adsorção. À medida que n aproxima-se de zero a heterogeneidade da superfície aumenta. Quando n tende a uma unidade, a superfície adsorvente tende a se tornar homogênea, no solo estudado os valores de n ficaram próximos a 0 (zero), verificando heterogeneidade entre os sítios (Tabela 6). Outro parâmetro da equação é o K_F que na camada 40-60 cm foi maior, pois nesta camada contêm maiores teores de óxidos de Fe e Al. Utilizando os mesmos dados experimentais e comparando os parâmetros K_L e K_F fornecidos pelas diferentes isotermas, os valores para as três camadas de solo estudadas foram muito diferentes, mas de mesma magnitude.

a) Fósforo adsorvido

O fósforo adsorvido foi encontrado após o deslocamento miscível de P. Com os dados experimentais da dessorção com fita-Fe ajustou-se a equação (24). No métodos com dessorção com as fitas-Fe, o maior valor de P adsorvido (Q_{in}) encontrou-se na camada 40-60 cm (Tabela 7).

Tabela 7. Parâmetros da cinética de dessorção de fósforo no solo nas camadas 0-20, 20-40 e 40-60 cm

camadas	Q _{in}	k _d
cm	mg kg ⁻¹	h ⁻¹
0-20	15,5 ± 0,6	0,11 ± 0,02
20-40	15,0 ± 0,5	0,14 ± 0,03
40-60	18,8 ± 0,9	0,12 ± 0,02

Q_{in} – fósforo adsorvido; K_d – taxa de dessorção; Médias de três repetições e desvio padrão.

Em trabalho com fitas-Fe em período de 24 horas em solo com 50 g kg^{-1} de argila foi verificado que a recuperação do P foi mais alta que o solo com 560 g kg^{-1} argila (Costa et al., 2009), devido à adsorção de P por argila (Fe_{ox} e Al_{ox}) e matéria orgânica (MO).

Em relação a quantidade de P adsorvido (Q_{in}), o maior valor foi na camada 40-60 cm, enquanto que nas outras duas camadas os resultados foram semelhantes. Quando compara o parâmetro da isoterma de Langmuir K_L que obteve menor valor para a camada 40-60 cm e foi nesta camada em que encontrou maior quantidade de P adsorvido (Q_{in}), ou seja, o P não estava fortemente ligado aos óxidos de Fe e Al mesmo nesta camada conter maiores teores dos óxidos.

Os valores de k_d foram semelhantes entre camadas (Tabela 7) mesmo contendo maior teor de óxidos de Fe e Al na camada 40-60 cm. Van der Zee & Van Riemsdijk (1986) realizaram um estudo de dessorção utilizando 8 solos arenosos que continham maiores teores de óxidos de Fe e Al em relação ao solo do presente estudo, com tempo de dessorção 66 h e encontrarão valor médio de k_d de $0,2 \pm 0,03 \text{ h}^{-1}$. Verificou-se a semelhança entre os valores apresentados em ambos estudos (Tabela 7).

5.1.1. Capacidade máxima de Adsorção do fósforo utilizando Ferro e Alumínio extraído com oxalato de amônio (Van der Zee & Van Riemsdijk, 1988)

Outra metodologia utilizada para encontrar a CMAP neste estudo foi utilizando o modelo recomendado por Van der Zee & Van Riemsdijk (1988) em que necessita os teores de fósforo, ferro e alumínio extraível com oxalato de amônio.

Experimentalmente Van der Zee & Van Riemsdijk (1988) determinou valores médios dos coeficientes α 0,5 e β 0,367 para solos ácidos arenosos. Neste trabalho o coeficiente α foi estimado pela relação $(P_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}+\text{Al}_{\text{ox}})$ com este valor estimou o fósforo precipitado (P_{pr}) e o coeficiente β utilizou o valor

0,367 para estimar a capacidade máxima de adsorção (CMAP), a sorção máxima ou total (S_m) foi estimado pela soma do P_{pr} e CMAP.

Por meio das estimativas observou que o P encontrava-se precipitado, 59; 73 e 60% em relação ao P total (Tabela 3), nas camadas de 0-20; 20-40 e 40-60 cm respectivamente. A maior parte do P_{pr} (Tabela 8) foi na camada superficial em que existem a maior concentração das raízes das plantas o que não está disponível. Observou-se que a cada vez que aumenta a camada no perfil do solo ocorre o aumento da CMAP, pois os teores de Fe e Al oxalato aumentam na mesma proporção. Este método tem grande valia, pois a CMAP foi estimada apenas com os teores de óxidos de Fe e Al, mas possui um inconveniente devido a unidade que a CMAP é estimada o que não deve-se comparar com outras metodologias.

Tabela 8. Parâmetros de fósforo no solo, estimado por meio das propriedades químicas do solo

Camadas	α	P_{pr}	CMAP	S_m	P_{SAT}
cm		-----	mg kg ⁻³	-----	%
0-20	0,22	102,4	77,4	179,6	57,0
20-40	0,16	104,8	110,4	215,2	48,7
40-60	0,08	89,6	175,9	265,5	33,8

α – coeficiente; S_m - sorção máxima; CMAP – capacidade máxima adsorção de fósforo; P_{pr} - fósforo precipitado; P_{SAT} – grau de saturação de fósforo.

Por meio das propriedades químicas do solo também estimou o grau de saturação do P (P_{SAT}), pela relação do P_{ox}/S_m encontrando valores de P_{SAT} , acima de 33%, nas três camadas (Tabela 8). De acordo com Shoumans e Groenendijk (2000) consideraram para os solos Holandeses, 25% do P_{SAT} o valor máximo aceitável.

Os valores da CMAP pelo método de deslocamento miscível em coluna e pelo método utilizando as propriedades químicas tiveram valores diferentes, mas na mesma ordem de magnitude devido a alguns fatores como: nos ensaios com colunas de solo o contato entre o P e o solo é menor quando comparado com o outro método, assim como o tempo para que ocorra o equilíbrio químico; a coluna é um sistema dinâmico em que o P é dessorvido e removido do sistema, ao contrário do método das propriedades químicas do solo que é estático; no método das propriedades químicas do solo a superfície

específica do solo pode ser aumentada pela abrasão resultante da agitação constante, portanto não representativa das condições reais de transporte de solutos no solo.

OBJETIVO 2. Determinar o transporte de fósforo em colunas de solo arenoso adubado com esterco bovino

OBJETIVO 3. Ajustar os dados experimentais de transporte de P com modelo convecção-dispersão (CDE)

5.2. Transporte de fósforo do solo em colunas

Neste item foi realizado dois ensaios para a caracterização hidrodispersiva do solo o primeiro ensaio utilizou o brometo de potássio (KBr), o segundo ensaio foi lixiviado o fósforo do solo no campo adubado com esterco bovino em longo período.

5.2.1. Caracterização hidrodispersiva do solo nas colunas, utilizando o brometo de potássio

O estudo com KBr foi necessário como passo prévio aos dois ensaios de lixiviação do fósforo (P) do solo realizados em colunas com o intuito de se verificar se durante o processo ocorreria o não-equilíbrio físico, ou seja, duas regiões de água, o que dificultaria a análise quando da determinação dos parâmetros de transporte devido ao não-equilíbrio químico, ou seja, dois sítios de sorção.

As curvas de eluição do KBr obtidas experimentalmente e ajustadas com os modelos CDE e CDE-MIM para as três camadas de solo utilizando vazão de $0,286 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ são apresentadas na Figura 5. Observa-se que para os ensaios as curvas apresentaram simetria (forma de sino), tanto na parte ascendente como na parte descendente da curva. Verifica-se igualmente que o brometo apresenta-se como um bom traçador, uma vez em que para um meio totalmente saturado, onde toda a água é considerada móvel, a curva de eluição

de um traçador ideal passa pelo ponto $(0,5 C/C_0; 1,0 V/V_0)$ (Nielsen & Biggar, 1962).

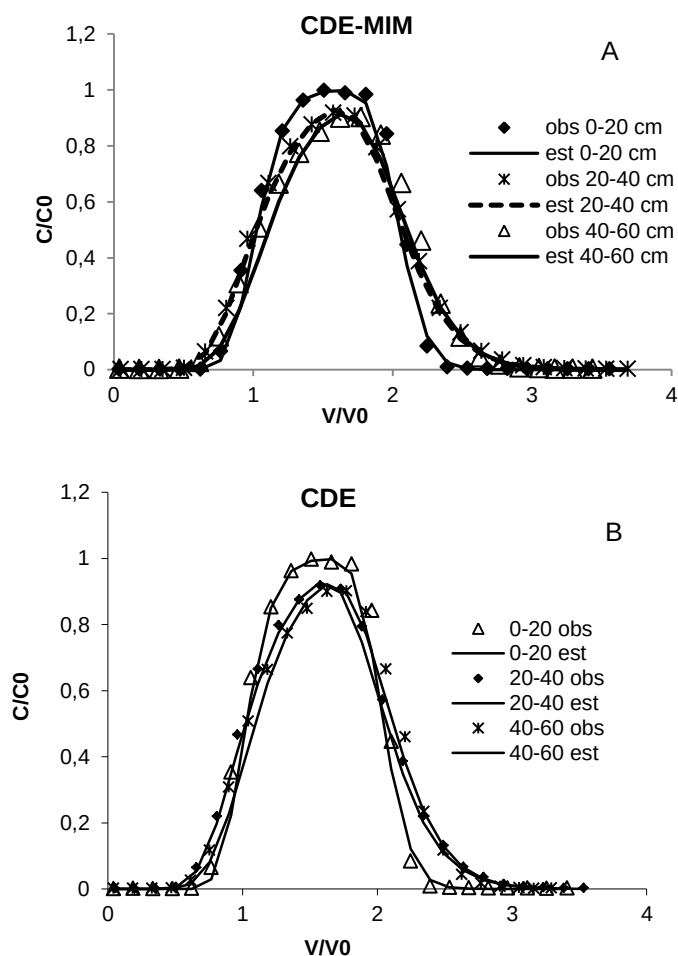


Figura 5. Curvas de eluição do KBr com dados observados e ajustadas ao modelo CDE-MIM (Fig. A) e CDE (Fig. B) em colunas de solos para as três camadas de solos estudadas

A partir das variáveis de transporte do ensaio do traçador KBr (Tabela 5) foram estimados pelo modelo convecção-dispersão (CDE e CDE-MIM), os valores dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com o KBr (Tabela 9). Apresentou valores do fator de retardo (R) próximos à 1 unidade, indicando que o KBr, nas três camadas não sofreu interações com a matriz do solo (Tabela 9). O estudo em solo arenoso ($94,5 \text{ g kg}^{-1}$ de areia) fertilizado com fontes orgânicas e inorgânicas obteve valores de R $1,19 \pm 0,03$ para o KBr (Kang et al., 2011). Carmo et al. (2010) e Milfont et al. (2006)

também trabalhando com solo arenoso e utilizaram o KBr encontraram fator $R = 1$.

Tabela 9. Valores dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr nas camadas 0-20; 20-40 e 40-60 cm

camadas	R	D	MSE	P_e	λ	r^2
cm		$\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$			cm	
CDE						
0-20	$1,05 \pm 0,01$	$2,4 \pm 0,4$	0,0021	84,7	0,24	0,99
20-40	$1,03 \pm 0,01$	$8,1 \pm 0,5$	0,0006	24,9	0,80	1,00
40-60	$1,07 \pm 0,01$	$4,9 \pm 0,5$	0,0017	39,7	0,50	0,99
CDE-MIM						
0-20	$1,04 \pm 0,01$	$1,9 \pm 0,4$	0,0018	108,6	0,18	0,99
20-40	$1,03 \pm 0,01$	$7,6 \pm 0,4$	0,0005	26,4	0,76	1,00
40-60	$1,24 \pm 0,01$	$5,1 \pm 0,7$	0,0025	38,8	0,52	0,98

R – fator de retardo; D – coeficiente de dispersão-difusão; EQM – erro quadrado médio; P_e – número de Péclet ($P_e = L \cdot v/D$); λ – dispersividade ($\lambda = D/v$); $\pm$ – erro quadrático médio, calculado pelo CXTFIT; r^2 – coeficiente de determinação.

O maior valor do coeficiente dispersão-difusão (D) foi encontrado para a camada de 20-40 cm quando comparado com as demais. O fator que contribuiu para uma maior dispersão do KBr foi a velocidade da água nos poros, que nesta camada foi ligeiramente maior que as demais (Tabela 9). Para as três camadas de solos estudadas, os valores do número de P_e foram superiores a 10 (Tabela 9), predominando o movimento convectivo de transferência de brometo (Novy Quadri, 1993). Os valores da dispersividade (λ) foram diferentes entre camadas (Tabela 9). A dispersividade é considerada fisicamente como o comprimento característico do transporte de solutos em um meio poroso e tem grande relação com o fator dispersivo (Rossi et al., 2007; Santos & Dumont, 2007).

Oliveira et al. (2004) encontraram para o potássio (K) o $P_e = 5,73$ e a $\lambda = 5,44$ cm (K) e para o amônio (NH_4) $P_e = 5,69$ e a $\lambda = 5,47$ cm, em solo arenoso (870 g kg^{-1} de areia) nada semelhante o valor encontrado para o KBr. Ferreira et al. (2006) avaliaram o deslocamento miscível em solo arenoso (fração de areia 830 g kg^{-1}) com água residuária de café conilon, encontraram para o K, $P_e = 60,48$ e $\lambda = 0,33$ cm. Carmo et al. (2010) avaliaram três concentrações de KBr e cinco vazões em solo arenoso (areia 893 g kg^{-1}) encontraram valores maiores para a λ e P_e com este estudo, devido a vazão e concentração

utilizada. Outro ensaio com o traçador KBr trabalharam com vazão de $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, e solo com 836 g kg^{-1} de areia, na camada 0-40 cm, encontraram P_e 344,83 e λ 0,37 cm (Milfont et al., 2008), a λ está muito próximo a encontrada neste estudo. Por meio destes ensaio confirmou a inexistência da região móvel e imóvel no solo estudado.

5.2.2. Caracterização hidrodispersiva do solo arenoso adubado com esterco bovino nas colunas

A massa de P, o volume aplicado e o tempo de lixiviação estão na Tabela 10. Na camada 0-20 cm em relação às outras a massa de P foi maior 69 e 79% (Tabela 10), pois nesta camada é realizada a adubação com e esterco bovino e também utilizou o maior volume na lixiviação (VT_{LIX}).

Tabela 10. Fósforo lixiviado em colunas de solo, nas camadas 0-20, 20-40 e 40-60 cm

camadas	P_{LIX}	VT_{LIX}	L	T
cm	mg	cm^3	mm	h
0-20	$4,2 \pm 0,3$	3904 ± 55	7590 ± 308	$220 \pm 0,3$
20-40	$1,3 \pm 0,02$	2233 ± 83	4343 ± 357	$124 \pm 3,4$
40-60	$0,9 \pm 0,01$	2547 ± 35	4953 ± 68	$138 \pm 2,3$

P_{LIX} – fósforo lixiviado; VT_{LIX} – volume total lixiviado; L – lâmina e T – tempo. Médias e desvio padrão de três repetições.

No ensaio de lixiviação em colunas de solo, o P na camada 40-60 cm foi o mais lento, quando comparado à camada 20-40 cm (Figura 6). Na camada 40-60 cm o ensaio teve maior tempo (T), maior VT_{LIX} e retirou menor massa de P, devido nesta camada conter maior teor de óxidos de Fe e Al, o que provoca retenção de fósforo.

Para os ensaios de lixiviação de fósforo no solo foram percolados aproximadamente 60 volumes de poro (V_P) (Figura 6). No entanto, a maior parte de P foi translocada com $40 V_P$, sendo perdidos 60%; 74% e 44% de P em cada camada 0-20; 20-40 e 40-60 cm, respectivamente.

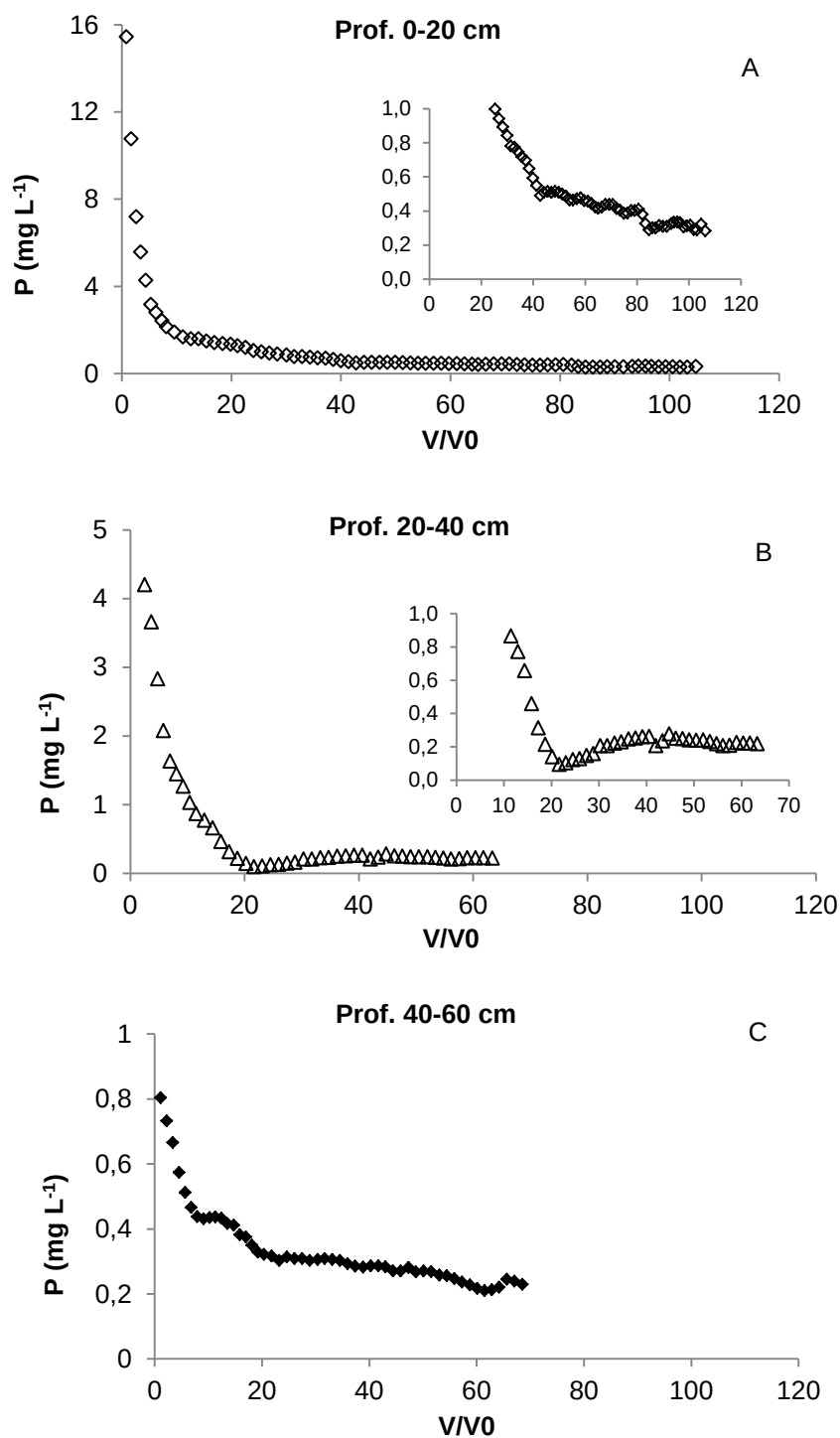


Figura 6. Lixiviação de P, com dados observados, nas camadas de 0-20 cm (Fig. A); 20-40 cm (Fig. B) e 40-60 cm (Fig. C), médias de três repetições

Fazendo uma comparação entre os resultados de fósforo extraível em água (P_w) que foram 16,6; 7,6 e 4,8 mg kg⁻¹ (Tabela 3) e o P lixiviado com 40

V_P 14,35; 5,3 e 2,1 mg kg^{-1} para as camadas 0-20; 20-40 e 40-60 cm, observou que os resultados foram semelhantes, principalmente para a camada 0-20 cm, pois nesta, estão os menores teores de óxidos de Fe e Al, considerando que o P está menos retido nesta camada.

Após a passagem de 40 V_P nas três camadas, lixiviou 4,5 mg de P na camada de 0-20, enquanto que na camada de 20-40 cm perdeu-se 0,94 mg de P; na camada de 40-60 cm houve uma perda de P 0,36 mg. Neste exemplo, o volume de lixiviação foi igual para as três camadas, e observou que na camada superficial a perda de P foi mais alta em relação às outras, devido a adubação com esterco bovino em 40 anos. Nas outras camadas o P existente foi o que lixiviou da camada superficial, pois não ocorreu adubação; na camada 40-60 cm o P foi sete vezes menor quando comparado com a camada superficial, devido aos teores de óxidos de Fe e Al, pois adsorve o P e não libera para a solução do solo. Ojekami et al. (2011) avaliando lixiviação de P, em solos adubados com esterco bovino em período de 30 anos, com fração de areia 386; 387 e 478 g kg^{-1} , em camadas 0-15; 15-30 e 30-60 cm, passou 20 V_P e encontraram 2,72; 0,4 e 0,0 mg P, para cada camada respectivamente. O solo avaliado por esses autores apresentou lixiviação semelhante na camada superficial em relação ao solo estudado, nas outras camadas a lixiviação não ocorreu de forma semelhante um fator que pode ter influenciado foi o menor teor de areia no solo, comparado o solo estudado.

Observou-se nas três camadas que com 20 V_P ou lâmina 1441 mm parte do P no solo foi perdido. Na região em que o solo foi coletado a precipitação média foi 710 mm ano^{-1} (Tabela 1) estimando a perda por lixiviação de P na região de coleta do solo, sem considerar as perdas pela evapotranspiração, escoamento superficial do P no solo e extração pelas plantas, baseado na precipitação média anual, o P no solo nas três camadas sofre deslocamento em média no período de 2 anos.

O transporte de P foi obtido a partir do modelo convectivo-dispersivo em não-equilíbrio – CDE, (Eq. 34) o parâmetro fração adsorvida de fósforo (S) que é estimada de forma linear (Eq. 32) (Tipo-1), pelo programa CXTFIT, mas conforme os estudos das propriedades do fósforo verificou que tem o comportamento do P é não linear.

De acordo com Casagrande & Soares (2009) a partir dos dados experimentais (item 5.1), a quantidade de adsorvato retida no início de uma isoterma, abaixo do ponto onde a isoterma começa a curvar-se, representa o primeiro e mais energético nível de saturação da superfície do adsorvente. Nesta porção inicial e retilínea da isoterma, há uma relação linear entre as concentrações adsorvidas e em solução. Este tipo de adsorção é representado por equação linear de inclinação K_d (coeficiente de distribuição sólido solução - $L\ Kg^{-1}$)

As isotermas lineares comprometem a obtenção de alguns parâmetros de adsorção (CMAP), em razão de não alcançarem o comportamento assintótico, mas as isotermas com ajuste não-linear (Langmuir ou Freundlich), não são adequadas para a derivação dos valores do coeficiente de distribuição (K_d), em virtude da variação exponencial que acompanha a curvatura da isoterma, principalmente a não linear. O ponto em que a reta que parte da origem (0,0) tangenciando a isoterma é identificado por um ponto de abscissa (concentração em equilíbrio - C_e) e ordenada (concentração adsorvido C_{ads}), cujo o quociente C_{ads}/C_e fornece o valor de K_d . Trata-se de um procedimento alternativo e menos exato do que aquele em que o K_d é obtido diretamente do ajuste linear dos pontos que compõem a isoterma. É um artifício que busca trazer o expoente n o mais próximo possível de 1 unidade (Eq. 20 – Freundlich) (Soares & Casagrande 2009).

O uso do K_d é conveniente porque, além de ser facilmente medido, conceitualmente direto e matematicamente simples, fornece uma avaliação das propriedades de adsorção que permite comparar diferentes solo e, ou, elementos. Baixos valores de K_d indicam que maior parte do elemento presente no sistema permanece em solução e, portanto, disponível para o transporte, para outros processos químicos ou para absorção pelas raízes de plantas. Enquanto que altos valores de K_d refletem grande afinidade dos componentes sólidos do solo pelo elemento (Anderson & Christensen, 1988). A Figura 7 estão as retas e o K_d para cada camada 0-20; 20-40 e 40-60 cm.

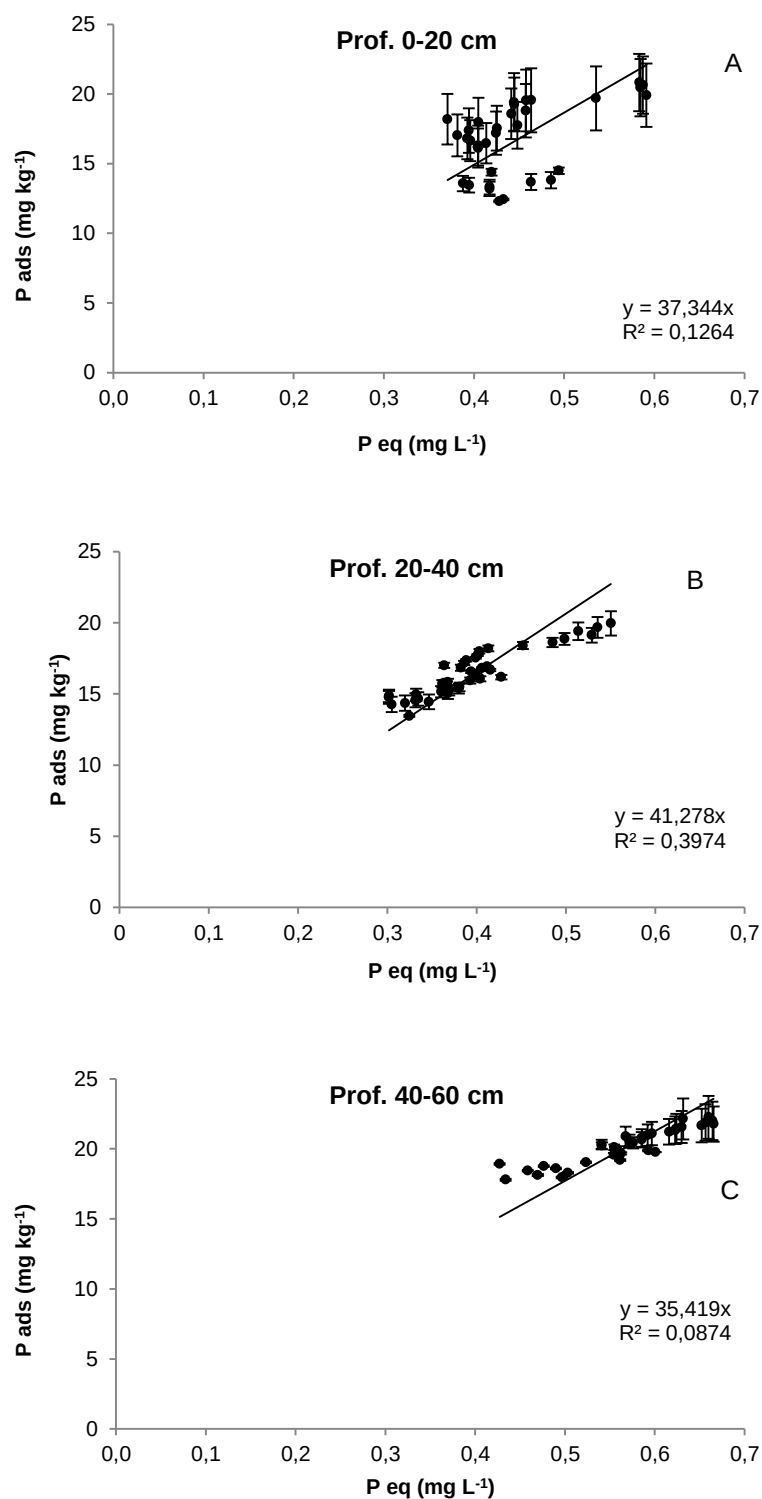


Figura 7. Isotermas lineares para obtenção do coeficiente de distribuição (K_d) nas camadas 0-20 cm (Fig. A); 20-40 cm (Fig. B); 40-60 cm (Fig. C).

De acordo com Altin et al. (1998), a aplicação de análise de regressão linear e não linear produz resultados diferente para os parâmetros que estimam

(CMAP, K_L , K_F e K_d). O que foi verificado neste estudo, com os mesmo dados para estimar parâmetro que deviam ter valores semelhantes não ocorreu.

Os dados experimentais de dessorção de P no solo oriundo do campo foram estimados os parâmetros hidrodispersivos do solo a dois sítios de sorção (Tipo-1) foram estimado pelo programa CXTFIT, como segue na Figura 8.

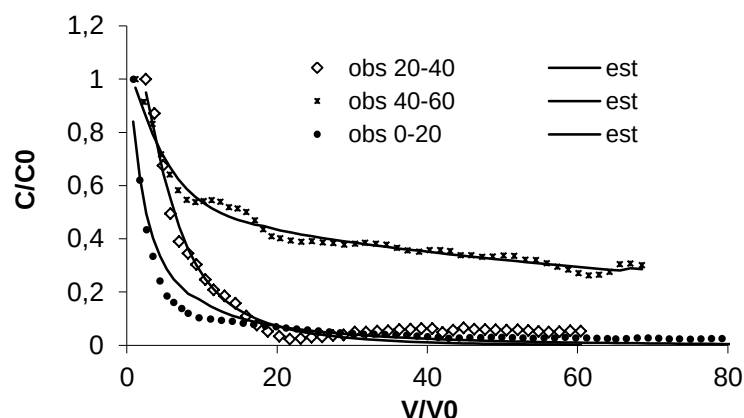


Figura 8. Lixiviação de P, com dados observados e estimados pelo programa CXTFIT, nas camadas 0-20; 20-40 e 40-60 cm, em dois sítios de sorção (Tipo-1); médias de três repetições

Os valores dos parâmetros estimados pelo programa CXTFIT para as três camadas de solo 0-20; 20-40 e 40-60 cm foi superior em relação às outras camadas (Tabela 11).

Tabela 11. Parâmetros hidrodispersivos estimados pelo modelo CDE a dois sítio de sorção (Tipo-1) partir dos ensaios de lixiviação de fósforo no solo.

camadas	D	R	EQM	r^2	Pe	λ
cm	$\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$					cm
0-20	228 ± 29	$5,2 \pm 0,2$	0,0012	0,95	$0,83 \pm 0,22$	$25,2 \pm 6,5$
20-40	86 ± 22	$7,1 \pm 0,6$	0,0019	0,96	$2,30 \pm 0,41$	$8,9 \pm 1,8$
40-60	673 ± 33	$43 \pm 5,1$	0,0007	0,97	$0,29 \pm 0,06$	70 ± 14

D - coeficiente de dispersão; R - fator de retardo; P_e - número de Péclet $\pm$ - desvio padrão; λ - dispersividade $\pm$ - desvio padrão. Médias de três repetições e $\pm$ - erro quadrático médio, calculado pelo CXTFIT.

Oliveira et al. (2004) trabalhando com colunas (20 cm) de solo arenoso (870 g kg^{-1} areia e $0,45 \text{ dag kg}^{-1}$ carbono orgânico), adicionou sete volumes de poro com solução de fosfato, e velocidade 557 cm h^{-1} com fluxo de 467 cm h^{-1} e encontraram o coeficiente $D = 7386 \text{ cm}^2 \text{h}^{-1}$, este valor foi elevado comparando com os valores encontrados neste estudo, pois o coeficiente D

entre camadas variou de 85 a 673 $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$. Esse coeficiente D alto foi influenciado pela adição da solução com fosfato e velocidade da solução também foram elevados.

Outro estudo com lixiviação de fósforo no solo em colunas de 4 cm, velocidade de 0,18 cm h^{-1} e dois solos em camadas 0-25 e 0-40 cm, contendo 100 e 250 g kg^{-1} de argila, o coeficiente D para os dois solos foram $9 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ (Van der Zee & Van Riemsdijk, 1986), comparando os resultados dos autores com este solo estudado o coeficiente D foi superior (Tabela 11), devido a maior velocidade de água nos poros que teve média nas três camadas de 9,5 cm h^{-1} e também ao comprimento da coluna de solo (20 cm).

O fator de retardo (R) variou de 5,4 a 43,0, R descreve os processos de interação química entre o elemento-P e o solo. Quando o fator R for acima de uma unidade, caracteriza que o P interagiu com a matriz do solo. Com relação aos valores do fator R (Tabela 11) o mais elevado foi para a camada de 40-60 cm, o que representa uma alta interação entre solo-soluto e consequente adsorção de fósforo. Oliveira et al. (2004), estudaram Neossolo Quartzarênico, na camada superficial (0-20 cm), com 870 g kg^{-3} areia e encontrou fator R de 7,04 para o fosfato.

De acordo com Correia et al. (2010) o uso de ensaios de coluna para obtenção do valor do fator de retardo apresenta vantagens em relação à determinação do parâmetro K e CMAP em ensaios de equilíbrio em batelada, por permitir a avaliação desse parâmetro sob condições de densidade e porosidade do solo equivalentes às de campo, bem como velocidades de percolação simulando condições de campo.

Por meio do número de P_e foi possível afirmar que o processo transferência de massa de fósforo predominante foi a difusão, uma vez que valores de P_e foram menores que 10 (Novy Quadri, 1993) para as três camadas de solo (Tabela 11). Trabalhos na literatura reafirmam que o processo predominante no transporte de fósforo no solo é por meio do fluxo difusivo (Oliveira et al., 2004; Bastos et al., 2008 ; Ruiz et al., 2010).

De acordo com Santos & Dumont (2007) a dispersividade quanto mais elevada, maior será a diferença entre a velocidade média da solução nos poros e a velocidade da solução dentro de poros individuais, assim, a frente de lixiviação (frente de molhamento) torna-se mais dispersa no solo.

A dispersividade (λ) do P ou o caminho percorrido do P nas camadas 0-20; 20-40 e 40-60 cm foi maior 100; 11; 137 vezes respectivamente para cada camada quando comparado ao KBr utilizando velocidade e densidade do solo semelhante. Observa-se que o coeficiente D tem relação muito próxima com a λ e como o coeficiente D foi maior na camada 40-60 cm a λ nesta camada também teve o maior valor (Tabela 11).

Alguns autores encontraram diferentes valores de λ e P_e não concordando com este estudo como a $\lambda = 13,28$ cm e P_e 1,5 (Oliveira et al., 2004) e $\lambda = 0,005$ cm e P_e 0,002 (Van der Zee & Van Riemsdijk, 1986), devido a vários fatores como: o comprimento da coluna, a velocidade média da solução nos poros, a concentração de P inicialmente no solo e da solução percolante.

6.CONCLUSÕES

1. O valor de capacidade máxima de adsorção do fósforo (CMAP) calculado com base nos teores de Fe_{ox} e Al_{ox} foi maior que o obtido por deslocamento miscível e calculado pela isoterma de Langmuir;
2. Foi observado para as metodologias analisadas para a CMAP valores diferentes, porém com a mesma ordem de grandeza;
3. A maior quantidade de P adsorvido no solo estava na camada 40-60 cm e a taxa de dessorção foi semelhante entre camadas;
4. A caracterização hidrodispersiva com brometo de potássio (KBr) não indicou a presença de água imóvel no sistema poroso do solos das três camadas;
5. A dessorção do P em colunas de solo, após 20 volumes de poros diminuiu na sequência das camadas 0-20, 20-40 e 40-60 cm.
6. O modelo CDE a dois sítios de sorção (Tipo-1) representa adequadamente os dados experimentais das curvas de eluição do fósforo no solo.
7. A concentração inicial de fósforo no solo influenciou o fator de retardo (R) e o coeficiente dispersivo-difusivo.

7.REFERÊNCIAS

- Agência Executiva de gestão das águas do estado da Paraíba- AESA. Disponível em: <http://site2.aesa.pb.gov.br/aesa/jsp/monitoramento/chuvas/chuvasDiariasMapa.jsp#> Acesso em: 20 de ago. 2011.
- ALBERTO, M. C. e CHANG, H. K. Fluxo da água subterrânea em sistema de encosta-rio, município de Paulínia (SP): caracterização e simulação numérica. **Geociências**, v. 22, p. 117-128, 2003.
- ALTIN, O.; ÖZBELGE, H.Ö. & DOGU, T. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions. **Journal Colloid Interface Science**, v. 130, p.130-140, 1998.
- ANDERSON, B. H. e MAGDOFF, F. R. Relative movement and soil fixation of soluble organic and inorganic phosphorus. **Journal of Environmental Quality**, v. 34, p. 2228-2233, 2005.
- ANDERSON, P.R. & CHRISTENSEN, T.H. (1988) Distribution coefficient of Cd, Co, Ni and Zn in soils. **Journal Soil Science**, v. 39, p. 15–22.
- ARAÚJO, C. A. DE S.; RUIZ, H. A.; SILVA, D. J.; FERREIRA, P. A.; VÍCTOR, H. A. V. e BAHIA FILHO, A. F. DE C. Eluição de fósforo em relação ao tempo de difusão em colunas com agregados de um Latossolo Vermelho distrófico. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.7, p.24-30, 2003.
- BARIZON, R. R. M.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; PRATA, F.; TORNISIELO, V. L. Simulação do transporte e da sorção de imazaquin em colunas de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 615-623, 2006.
- BASKARAN, S.; BOLAN, N. S.; RAHMAN, A.; TILMAN, R. W. Effect of exogenous carbon on the sorption and movement of atrazine and 2,4-D by soils. **Australian Journal Soil Research**, v. 34, p. 609-622, 1996.
- BASSO, C. J.; CERETTA, C. A.; DURIGON, R.; POLETTO, N. & GIROTTI, E. Dejetos líquidos de suínos: II – perdas de nitrogênio e fósforo por percolação no solo sob plantio direto. **Ciência Rural**, v.35, p.1234-1242, 2005.
- BASTOS, A. L.; COSTA, J. P. V.; SILVA, I. F.; RAPOSO, R. W. C.; & SOUTO, J. Influência de doses de fósforo no fluxo difusivo em solos de Alagoas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, p.136–142, 2008.
- BERTOL, I.; VÁZQUEZ, E. V.; GONZÁLEZ, A. P.; COGO, N. P.; LUCIANO, R. V. & FABIAN, E. L. Sedimentos transportados pela enxurrada em eventos de erosão hídrica em um nitossolo háplico. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v. 34, p. 245-252, 2010.

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

BORLING, K.; OTABBONG, E.; BARBERIS, E. Phosphorus sorption in relation to soil properties in some cultivated Swedish soils. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 59, p. 39-46, 2001.

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

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. V.; ABREU, C. A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal, CNPq/FAPESP/POTAFOS. p. 89-119. 2001.

CARMO, A. I.; ANTONINO, A. C. D.; NETTO, A. M.; CORRÊA, M. M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos da região irrigada do Vale do São Francisco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, p.698–704, 2010.

CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R. Modelos químicos de adsorção. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. vol 2. Viçosa: SBCS, 2009. Cap. 13, p. 131-160.

CASSOL, P.C.; GIANELLO, C. & COSTA, V.E.U. Frações de fósforo em estrumes e sua eficiência como adubo fosfatado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 635-644, 2001.

CASTILLO, M. S.; WRIGHT, A. L. Soil phosphorus pools for Histosols under sugarcane and pasture in the Everglades, USA. **Geoderma**, v.145, p. 130-135, 2008.

CERETTA, C. A.; BASSO, C. J.; VIEIRA, F. C. B.; HERBES, M. G.; MOREIRA, I. C. L.; BERWANGER, A. L. Dejetos líquidos de suínos: I - perdas de nitrogênio e fósforo na solução escoada na superfície do solo, sob plantio direto. **Ciência Rural**, v. 35, p. 1296-1304, 2005.

CHAVES, L.H.G.; CHAVES, I.B.; MENDES, J.S. Adsorção de fósforo em materiais de Latossolo e Argissolo. **Revista Caatinga**, v.20, p.104-111, 2007.

CHEN, W.; WAGENET, R. J. Description of atrazine transport in soil with heterogeneous nonequilibrium sorption. **Soil Science Society of America Journal**, v. 61, p. 360-371, 1997.

CHEUNG, K. C.; VENKITACHALAM, T.H. Kinetic studies on phosphorus sorption by selected soil amendments for septic tank effluent renovation. **Environmental Geochemistry and Health**, v.28, p. 121-131, 2006.

COATS, K. H. E SMITH, B. D. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.4, p.73-84, 1964.

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

CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T.; CAMPOS, T. M. Avaliação do transporte de atrazina em solos sob diferentes condições de manejo agrícola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 525-534, 2010.

COSTA, J. P. V.; BARROS, N. F.; ALBUQUERQUE, A. W.; MOURA FILHO, G. & SANTOS, J. R. Fluxo difusivo de fósforo em função de doses e da umidade do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, p. 828-835, 2006.

COSTA, J. P. V.; BASTOS, A. L.; REIS, L. S.; MARTINS, G. O.; SANTOS, A. F. Difusão de fósforo em solos de Alagoas influenciado por fontes do elemento e pela umidade. **Revista Caatinga**, v. 22, p. 229-235, 2009.

COSTA, V. L. **Formas de fósforo e seu transporte pela enxurrada num Latossolo que recebeu lodo de esgoto**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado – Agricultura tropical). Campinas. 2008.

DJODJIC, F.; BERGSTRÖM, L.; ULÉN, B. & SHIRMOHAMMADI. A. Mode of transport of surface-applied phosphorus-33 through a clay and sandy soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 28, p. 1273-1282, 1999.

EBERHARDT, D.N.; VENDRAME, P.R.S.; BECQUER, T.; GUIMARÃES, M.F. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em Latossolos sob pastagens no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p. 1009-1016, 2008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, 2006. 306p.

EMPRESA PERNAMBUCO DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-IPA. **Recomendações de Adubação para o Estado de Pernambuco**. Recife: IPA, 2008. 98 p.

FALCÃO, N. P. S.; SILVA, J. R. A. Características de adsorção de fósforo em alguns solos da Amazônia central. **Revista Acta Amazônica**, v.34, p.337-342, 2004.

FERREIRA, P. A.; GARCIA, G. O.; MATOS, A. T.; RUIZ, H. A. E BORGES JUNIOR, J. C. F. Transporte no solo de solutos presentes na água residuária de café conilon. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 28, p. 2935, 2006.

FORTIN, J.; JURY, W. A.; ANDERSON, M. A. Enhanced removal of trapped non-aqueous phase liquids from saturated soil using surfactant solutions. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 24, p. 247-267, 1997.

GALVÃO, S. R. S. & SALCEDO, I. H. Soil phosphorus fractions in sandy soils amended with cattle manure for long periods. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, p. 613-622, 2009.

GALVÃO, S. R. S.; SALCEDO, I. H.; OLIVEIRA, F. F. Acumulação de nutrientes em solos arenosos adubados com esterco bovino. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v.43, p.99-105, 2008.

GATIBONI, L. C.; BRUNETTO, G.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D. S.; CERETTA, C. A. & BASSO, C. J. Formas de fósforo no solo após sucessivas adições de dejetos líquidos de suínos em pastagem natural. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v. 32, p. 1753-1761, 2008.

GEBRIM, F. O. **Lixiviação de fósforo, bases, ânions, inorgânicos, e ácidos orgânicos em solos tratados com camas de aviário**. 2006. 95 f. Tese (Doutorado – Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2006.

GUAN, X.; CHEN, G.; SHANG, C. Adsorption behaviour of condensed phosphate on aluminium hydroxide. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, p.312-318, 2007.

HAVLIN, J. I.; BEATON, J. D.; TISDALE, S. L.; NELSON, W. L. **Soil fertility and fertilizer**. 7. ed. New Jersey: Person Prentice Hall, 2005. 515 p.

HOLMGREN, G. G. S. A rapid citrat-dithionite extractable iron procedure. **Soil Science Society of America Proceedings**, 31: 210-1, 1967.

HUANG, X.; CHEN, Y.; SHENKER, M. Solid phosphorus phase in aluminum and iron treated biosolids. **Journal of Environmental Quality**. v. 36. p. 549-556. 2007.

KANG, J.; AMOOZEGAR, A.; HESTERBERG, D.; OSMOND, D. L. Phosphorus leaching in a sandy soil as affected by organic and inorganic fertilizer sources. **Geoderma**, v.161, p. 194–20, 2011.

LEHMANN, L., LAN, Z., HYLAND, C., SATO, S., SOLOMON, D. & KETTERINGS, Q. M. Long-term dynamics of phosphorus forms and retention in manure-amended soils. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 6672–6680, 2005.

LEINWEBER, P.; M. L. TURNER; MEISSNER, R. Phosphorus. In: HAYGARTH, P. M. & JARVIS, S. C. (eds.) **Agriculture, hydrology, and water quality**. London, 2002. p. 29-56.

MARQUARDT, D. W., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 2, p. 431-441, 1963.

McBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of Soils**. Oxford University Press. New York. 1994. 406p.

McDOWELL, R. W.; CONDRON, L. M.; MAHIEU, N; BROOKES, P. C.; POULTRON, P. R.; SHARPLEY, A. N. Analysis of potentially mobile phosphorus in arable soils using solid-state nuclear magnetic resonance. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, p. 450-456, 2002.

McDOWELL, R. W.; SHARPLEY, A. N.; CONDRON, L. M.; HAYGARTH, P. M.; BROOKES, P. C. Processes controlling soil phosphorus release to runoff and implications for agricultural management. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**. v. 59. p. 269-284. 2001a.

McDOWELL, R.; SHARPLEY, A.N. & FORMAL, G. Phosphorus export from an agricultural watershed: Linking source and transport mechanisms. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, p. 1587- 1595, 2001b.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. **Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate**. In: NATIONAL CONFERENCE CLAYS & CLAY MINERALS, 7., Ottawa, 1960. Proceedings. S. 1. S. ed., 1960. P. 317-27.

MENEZES, R. S. C; SALCEDO, I. H. Mineralização de N após incorporação de adubos orgânicos em um Neossolo Regolítico cultivado com milho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.11, p.361-367, 2007.

MENON, R.G.; CHIEN, S.H.; CHARDON, W.J. Iron hydroxide-impregnated filter paper (Pi test): II. A review of its application. *Nutr. Cycl. in Agroecosyst*, v.47, p.7-18, 1997.

MILFONT, M. L.; ANTONINO, A. C. D.; MARTINS, J. M. F.; MACIEL NETTO, A.; GOUVEIA, E. R. & CORREA, M. M. Transporte do paclobutrazol em colunas de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2165-2175, 2008.

MILFONT, M. L.; ANTONINO, A. C. D.; MARTINS, J. M. F.; NETTO, A. M.; CORRÊA, M. M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos do Vale do Rio São Francisco. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.1, p.81-87, 2006.

MURPHY, J.; J. P. RILEY. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.

NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W. Miscible displacement: III Theoretical considerations. **Soil Science Society of American Proceedings**, v.26, p. 216-221, 1962.

NIELSEN, D.R.; Van GENUCHTEN, M.T. & BIGGAR, J.W. Water flow and solute transport process in the unsaturated zone. **Water Resources Research**. v. 22, p. 895-1085, 1986.

NOVAIS, R.F. & SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T. J.; NUNES, F.N. Fósforo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F. FONTES, R.L.; CANTARUTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (eds.) **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471-550.

NOVY-QUADRI, M.G. **Transferts de solutés dans les sol satures et non satures. Application au pentachlorophenol**. 1993. 204 f. Tese (Doutorado) Université Joseph Fourier, Grenoble I, França, 1993.

OBERSON, A. & JONER, E. J. Microbial turnover of phosphorus in soil. In: TURNER, B. L.; FROSSARD, E.; BALDWIN, D. S. (Eds.), **Organic phosphorus in the environment**. ed CABI, Publishing, Cambridge, 2005. p. 133-164.

OJEKAMI, A.; IGE, D.; HAO, X.; AKINREMI, O. Phosphorus Mobility in a Soil with Long Term Manure Application. **Journal of Agricultural Science**, v. 3, p. 25-37, 2011.

OLATUYI, S. O.; AKINREMI, O. O.; FLATEN, D. N. & CROW, G. H. Accompanying cations and anions affect the diffusive transport of phosphate in a model calcareous soil system. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 89, p. 179-188, 2009.

OLIVEIRA, E. M. M. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão de fósforo, potássio e nitrogênio em cinco solos de minas gerais**. 2001. 56 f. Tese (Doutorado-Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2001.

OLIVEIRA, E. M. M.; RUIZ, H. A.; FERREIRA, P. A.; ALVAREZ, V. V. H.; BORGES JÚNIOR, J. C. F. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão de fosfato, potássio e amônio em solos de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.8, p.196-203, 2004.

OTABBONG, E.; PERSSON, J.; IAKIMENKO, O. & SADOVNIKOVA, L. The Ultuna long-term soil organic matter experiment. **Plant Soil**, v.195, p. 17-93, 1997.

PARFITT, R.L. Phosphate reactions with natural allophone, ferrihydrite and goethite. **Journal of Soil Science**. v. 40, p. 359-369, 1989.

PARKER, J. C., AND M. TH. VAN GENUCHTEN. Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments, Bull. 84-3, **Virginia Agricultural Experiment Station**, Blacksburg, p. 1984.

PIERZYNSKI, G. M.; McDOWELL, R. W.; SIMS, J. T. Chemistry, Cycling, and Potential Movement of Inorganic Phosphorus in Soils. In: SIMS, J. T.; SHARPLEY, A. N.; PIERZYNSKI, G. M.; WESTERMANN, D. T.; CABRERA, M. L.; POWELL, J. M.; DANIEL, T. C. Eds. **Phosphorus: Agriculture and the Environment**. American Society of Agronomy. p. 53-86. 2005.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. Soil phosphorus and environmental quality. In: PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soil and Environmental Quality**. 2ª edição. 2000. 459p.

PIGNATELLO, J.J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. **Advances in Agronomy**, v. 69, p.1-73, 2000.

PIOVESAN, R. P.; FAVARETTO, N.; PAULETTI, V.; MOTTA, A. C. V. & REISSMANN, C. B. Perdas de nutrientes via subsuperfície em colunas de solo sob fertilização mineral e orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p.757-766, 2009.

RAIJ, van B. **Fertilidade do solo e adubação**. São Paulo, Ceres, 1991, 343 p.

RANNO, S. K.; SILVA, L. S.; GATIBONI, L. C.; RHODEN, A. C. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 21-28, 2007.

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

RIJTEMA, P. E.; GROENENDIJK, P.; KROES, J. G. Environmental impact of land use in rural regions: the development, validation and application of model tools for management and policy analysis. **Imperial College Press**, v. 1, p. 89-131, 1999.

ROSSI, P.; MIRANDA, J. H.; DUARTE, S. N. Curvas de distribuição de efluentes do íon nitrato em amostras de solo deformadas e indeformadas. **Engenharia Agrícola**, v.27, p.675-682, 2007.

RUIZ, H. A.; FERREIRA, P. A.; ROCHA, G.C.; BORGES JÚNIOR, J.C.F. In: van LIER, Q. J, ed. **Física do solo**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2010, p. 213-240.

SABOURIN, E.; SILVEIRA, L.M.; TONNEAU, J.P.; SIDERSKY, P. **Fertilidade e agricultura familiar no Agreste Paraibano**: um estudo sobre o manejo da biomassa. Esperança: Cirad-Terra/ASPTA, 2000. 59p.

SALCEDO, I.H.; BERTINO, F.; SAMPAIO, E.V.S.B. Reactivity of phosphorus in Northeastern Brazilian soils assessed by isotopic dilution. **Soil Science Society American Journal**, v.55, p.140-145, 1990.

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

SANTOS, J. J.; DUMONT, S. N. Análise de sensibilidade do modelo “midi” aplicado ao deslocamento de nitrato em colunas verticais de solo não saturado. In: ENCONTRO TÉCNICO-CIENTÍFICO DA 7ª ECOLATINA, **Anais...** Belo Horizonte, 2007.

SATO, S., SOLOMON, D., HYLAND, C., KETTERINGS, Q.M. & LEHMANN, J. Phosphorus speciation in manure and manure-amended soils using XANES spectroscopy. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 7485–7491, 2005.

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

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

SHARPLEY, A.N.; McDOWELL, R.W.; KLEINMAN, J.A. Amounts, forms, and solubility of phosphorus in soils receiving manure. **Soil Science Society of America Journal**, v.68, p.2048- 2057, 2004.

SHARPLEY, A. N.; WELD, J. L.; BEEGLE, D. B.; KLEINMAN, P. J. A.; GBUREK, W. L.; MOORE, P. A.; MULLINS, G. Development of phosphorus indices for nutrient management planning strategies in the U.S. **Journal Soil Water Conservation**, v. 58, p. 137–152. 2003.

SIMS, J.T.; PIERZYNSKI, G.M. Chemistry of phosphorus in soils. In: TABATABAI, M.A.; SPARKS, D.L. Chemical processes in soils. **Soil Science Society of America**, Madison, 2005. p.151-192.

SNYDER, J.D.; TROFYMOW, J.A. A rapid accurate wet oxidation diffusion procedure for determining organic and inorganic carbon in plant and soil

sample. In: **Communications in Soil Science Plant Analysis**, v. 15, p. 587-597, 1984.

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

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**, 2 ed. John Wiley, New York.1994. 496p.

SYSTAT SOFTWARE. **SigmaPlot for windows. Version 10.0**. San Jose: Systat Software, 2006.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.

TORIDE, N.; LEIJ, F.J.; van GENUCHTEN, M.Th., **The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory of field tracer experiments: version 2.0**. Research Report n.137, U.S. Salinity Laboratory of Agricultural Research Service. USDA. Riverside, California. 121 f, 1995.

VAN DER ZEE, S. E. A. T. M.; LEUS, F.; LOUER, M. Prediction of phosphate transport in small columns with an approximate sorption kinetics model. **Water Resources Research**. v. 25, p. 1353-1365, 1989.

VAN DER ZEE, S. E. A. T. M.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 17. p. 35-41, 1988.

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

VAN DER ZEE, S. E. A. T. M.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Sorption kinetics and transport of phosphate in sandy soil. **Geoderma**, v. 38, p. 293-309, 1986.

VAN DER ZEE, S.E.A.T.M.; FOKKINK, L. G. J.; VAN RIEMSDIJK, W. H. A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate. **Soil Science Society of America Journal**, v. 51, p. 599-604, 1987.

VAN GENUCHTEN, M.T.; WIERENGA, P.J. Solute dispersion: coefficients and retardation factors. In: KLUTE, A. (ed.) **Methods of soil analysis**. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, ASA, SSSA, 1986. p. 1025-1031.

VAN GENUCHTEN, M. TH. e WAGENET, R. J. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. **Soil Science Society American Journal**, v.53, p.1303- 1310, 1989.

VAN RIEMSDIJK, W.H., VAN DER LINDEN, A.M.A. AND BOUMANS, L.J.M., 1984. Phosphate sorption by soils, III. The P diffusion precipitation model tested for three acid sandy soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, p. 545-548.

WHALEN, J. K.; CHANG, C.; CLAYTON, G. W. Cattle manure amendments can increase the pH of acid soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 64, p. 962-966, 2000.

XAVIER, F. A. S.; OLIVEIRA, T. S.; ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S. Phosphorus fractionation in a sandy soil under organic agriculture in Northeastern Brazil. **Geoderma**, v. 151: 417–423, 2009.