

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MANEJO DE SOLO E ÁGUA DOUTORADO EM MANEJO DE SOLO E ÁGUA

MONTESQUIEU DA SILVA VIEIRA

SORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DO SEMIÁRIDO

MOSSORÓ

MONTESQUIEU DA SILVA VIEIRA

SORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DO SEMIÁRIDO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Manejo de Solo e Água da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), como requisito para obtenção do título de Doutor em Manejo de Solo e Água.

Linha de Pesquisa: Fertilidade do Solo e Adubação.

Orientador: Prof. Fábio Henrique Tavares de Oliveira.

Co-orientador: Prof. Marcelo Tavares Gurgel

MOSSORÓ

2017

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

```
Vieira, Montesquieu da Silva Vieira.

Sorção de fósforo em solos do semiárido /
Montesquieu da Silva Vieira Vieira. - 2017.

37 f.: il.

Orientador: Fábio Henrique Tavares de Oliveira
Oliveira.

Co-orientador: Marcelo Tavares Gurgel Gurgel.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural
do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Manejo de Solo e Água, 2017.

1. precipitação. 2. adsorção. 3. isotermas. 4.
cinética. 5. fator capacidade. I. Oliveira, Fábio
Henrique Tavares de Oliveira, orient. II. Gurgel,
Marcelo Tavares Gurgel, co-orient. III. Título.
```

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

MONTESQUIEU DA SILVA VIEIRA

SORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DO SEMIÁRIDO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Manejo de Solo e Água da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), como requisito para obtenção do título de Doutor em Manejo de Solo e Água.

Linha de Pesquisa: Fertilidade do Solo e Adubação.

Defendida em: 30 / 11 / 2017.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcelo Tavares Gurgel (UFERSA)
Co-orientador

Prof. Dr. Gualter Guenther Costa da Silva (UFRN)

Prof^a Dra. Eulene Francisco da Silva (UFERSA)

Examinadora

Dra. Welka Preston Leite Batista da Costa Alves (PNPD/CAPES/UFERSA)

Examinadora

La Cemuames de Sousa Gurgel

Dra. Gabriela Cemirames de Sousa Gurgel

(PNPD/CAPES/UFERSA)

Examinadora

À minha linda família, presente de Deus: Patrícia Alexandre, minha querida e amada esposa e aos meus filhos Diego, Diogo e Laura Beatriz,

OFEREÇO

Aos meus pais, Jandiva Esmeraldina da Silva Vieira e José Vieira Neto,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida e por todas as suas maravilhas.

A Universidade federal Rural do Semiárido pelo crescimento profissional proporcionado e pela realização deste sonho.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – IFRN, Campus Ipanguaçu, e especialmente ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba pela concessão de afastamento parcial para capacitação.

Aos professores Drs. Fábio Henrique Tavares de Oliveira e Marcelo Tavares Gurgel, pela valorosa orientação, compreensão e amizade.

Aos meus pais, Jandiva Esmeraldina da Silva Vieira e José Vieira Neto, pela dedicação e amor com que me conduziram ao longo dessa jornada.

À minha esposa Patrícia Alexandre Ferreira Vieira pelo amor, compreensão e apoio incondicional.

Aos meu filhos Diego, Diogo e Laura pelo barulho, travessuras, olhares, risos, choros e milhares de "gagaus" que tanto alegram a minha vida.

Aos membros da banca examinadora, Dr. Gualter Guenther Costa da Silva, Dra. Eulene Francisco da Silva, Dra. Gabriela Cemirames de Sousa Gurgel e Dra. Welka Preston Leite Batista da Costa Alves pelas valiosas contribuições;

Aos amigos do grupo de Química e Fertilidade do Solo, Maria Regilene, Welka Preston, Hernane Arllen, Marina Beatriz e Helena Maria, pelo companheirismo, esforço e dedicação durante e após a realização das análises.

A todos os colegas e professores do curso de Pós-graduação em Manejo de Solo e Água por todo o aprendizado que tivemos juntos.

Aos demais servidores, especialmente os técnicos dos laboratórios da UFERSA pelo apoio imprescindível. Sem seu auxílio e presteza tudo seria mais difícil.

Ao meu irmão José Márcio da Silva Vieira, pelo apoio em nossas empreitadas.

Aos demais, que, de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

Muito obrigado!

RESUMO

Os solos do semiárido brasileiro ainda não foram muito bem estudados quanto aos processos de sorção e de disponibilidade de fósforo (P) no solo, tendo em vista uma melhor compreensão da interação deste nutriente com o solo. Objetivou-se com este trabalho quantificar a sorção de P e sua cinética em solos do semiárido e correlacionar seus valores com as características relacionadas ao Fator Capacidade de Fósforo do Solo (FCP). Foram utilizadas amostras de solo coletadas na camada de 0-30 cm de profundidade de dez solos representativos da região semiárida localizada entre os vales dos rios Piranhas-Açu (RN) e Jaguaribe (CE). As concentrações de P das soluções de equilíbrio utilizadas para o ajuste das isotermas de Langmuir e de Freundlich, foram definidas de acordo com os valores de fósforo remanescente (P-rem) dos solos. Para cada solo essas isotermas foram ajustadas por meio da técnica de regressão não-linear, em seguida estimados os parâmetros relacionados à sorção de P. As isotermas mostraram-se adequadas para quantificar a sorção de P nos solos do semiárido. O P foi sorvido em maior quantidade nos solos mais argilosos, alcalinos e ricos em cálcio, o que evidencia maior importância da precipitação do P com o cálcio no processo de sorção de P nesses solos. Nos solos estudados, tanto o teor de argila como o P-rem se correlacionaram bem com a Capacidade Máxima de Sorção de Fósforo (CMSP) dos solos, mas o P-rem foi superior ao teor de argila quanto à capacidade preditiva do Fator Capacidade de Fósforo (FCP) dos solos. Para avaliar a cinética de sorção de P nos solos, amostras de solo foram postas em contato com soluções de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, contendo as concentrações de 6 e de 60 mg L⁻¹ de P, e depois agitadas durante nove tempos de equilíbrio (5, 20, 40, 60, 120, 180, 600, 960 e 1440 minutos). Ao final de cada tempo de equilíbrio as suspensões obtidas foram filtradas e a concentração final de P na solução foi analisada. A cinética de sorção de fósforo foi muito grande nos primeiros instantes de contato do fósforo com os solos, decresceu drasticamente nos primeiros cinco minutos de contato do fósforo com esses solos, e em seguida tendeu a se estabilizar em um valor próximo de zero ao longo do tempo. A quantidade de fósforo sorvido no solo e a velocidade dessa sorção foi maior nos solos de maior capacidade tampão de fosfato.

Palavras-chave: precipitação, adsorção, isotermas, cinética, fator capacidade.

ABSTRACT

The Brazilian semi-arid soils have not yet been well studied in soil sorption processes and availability of phosphorus (P), in order to better understand the interaction of this nutrient with the soil. The objective of this work was to quantify the sorption of P and its kinetics in semi-arid soils and correlate their values with the related characteristics to the Soil Phosphorus Capacity Factor (PCF). Soil samples collected in the 0-30 cm depth layer of ten representative soils of the semi-arid region located between the Piranhas-Açu (RN) and Jaguaribe (CE) valleys were used. The used P concentrations of the equilibrium solutions to adjust the Langmuir and Freundlich isotherms were defined according to the remaining phosphorus (P-rem) values of the soils. For each soil, these isotherms were adjusted by non-linear regression technique and then, the related parameters to the sorption of P were estimated. The isotherms were adequate to quantify the sorption of P in the semiarid soils. P was sorbed in higher amounts in the more clayey, alkaline and calcium rich soils, which shows greater importance of P precipitation with calcium in the P sorption process in these soils. In the studied soils, both the clay content and the P-rem content correlated well with the Maximum Phosphorus Sorption Capacity (MPSC) of the soils, but the P-rem was higher than the clay content in relation to the predictive capacity of the Phosphorus (PCF) of soils. To evaluate the kinetics of P sorption in soils, soil samples were contacted with 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ solutions containing the concentrations of 6 and 60 mg L-1 of P, and then stirred for nine equilibration times (5, 20, 40, 60, 120, 180, 600, 960 and 1440 minutes). At the end of each equilibration time, the obtained suspensions were filtered and the final concentration of P in the solution was analyzed. Phosphorus sorption kinetics were very large in the first moments of contact of phosphorus with soils, showed a dramatic decrease in the first five minutes of contact of phosphorus with these soils, and then tended to stabilize at a close value of zero along time. The amount of sorbed phosphorus in soil and the speed of this sorption was higher in soils with higher phosphate buffer capacity.

Keywords: precipitation, adsorption, isotherms, kinetics, capacity factor.

SUMÁRIO

	Pág
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 1	3
ISOTERMAS DE SORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DO SEMIÁRIDO	3
1. INTRODUÇÃO	3
2. MATERIAL E MÉTODOS	5
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	7
4. CONCLUSÕES	16
5.LITERATURA CITADA	16
CAPÍTULO 2	19
CINÉTICA DE SORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DO SEMIÁRIDO	19
1. INTRODUÇÃO	19
2. MATERIAL E MÉTODOS	22
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4. CONCLUSÕES	35
5 LITERATURA CITADA	35

INTRODUÇÃO GERAL

O fósforo (P) é um dos nutrientes que mais limita a produtividade das culturas em solos de regiões tropicais. Nesses solos, o teor de P disponível para as plantas geralmente é menor que o teor mínimo de P disponível exigido para produção satisfatória da maioria das culturas. Geralmente, nos solos sob vegetação nativa, e, principalmente naqueles cultivados e continuamente adubados com P, o teor de P total é bem maior que o teor de P disponível para as plantas.

O P que já está no solo ou aquele adicionado ao solo como fertilizante pode ser retido de tal forma que pode ficar indisponível às plantas, particularmente nos solos mais desenvolvidos, mas também naqueles menos desenvolvidos e ricos em cálcio, que são comuns no semiárido. Nesse aspecto, a região semiárida do Nordeste do Brasil é uma região que apresenta uma pedodiversidade muito grande, onde se encontram desde solos jovens e alcalinos, até solos bastante desenvolvidos e ácidos (Jacomine, 1996). Nesse ambiente sob caatinga, a área compreendida entre os vales dos rios Piranhas-Açu, no Rio Grande do Norte, e o Rio Jaguaribe, no Ceará, é uma região que se destaca na prática da agricultura de sequeiro, mas principalmente da agricultura irrigada. As áreas irrigadas de maior importância são o Tabuleiro de Russas (CE), o vale do Rio Piranhas-Açu (RN) e, principalmente, a Chapada do Apodi (CE e RN), pela qualidade desses solos e pela oferta de água para irrigação. Os materiais de origem mais comuns dos solos dessa região são de natureza sedimentar, compostos principalmente por calcário, arenito, sedimentos do grupo barreiras e sedimentos aluviais (DNPM, 1998). Nesses solos, a sorção de P diminui a eficiência das adubações fosfatadas, principalmente naqueles mais argilosos.

A resposta das culturas à adubação fosfatada depende tanto de fatores ligados às culturas bem como àqueles relacionados aos solos, os quais possuem Capacidade Máxima de Sorção de Fósforo (CMSP) diferentes. A recomendação de adubação fosfatada para as culturas deve levar em conta que a CMSP varia entre solos, e que é importante levar em consideração alguma medida do Fator Capacidade de Fósforo (FCP) do solo para definir as doses recomendadas de P para as culturas, a fim de se evitar recomendar doses de P além ou aquém das necessidades reais das culturas.

Assim, estudos que quantifiquem e qualifiquem a sorção de P nos solos são importantes, pois contribuem para as práticas de adubações fosfatadas mais eficientes tanto do ponto de vista econômico como ambiental.

Quando se aplica uma dose de P ao solo, a maior parte desse P é sorvido ao solo por meio dos mecanismos de adsorção e de precipitação. A adsorção de P ocorre nas superfícies dos coloides minerais, principalmente na caulinita e nos óxidos de ferro e de alumínio. No caso da precipitação, em solos ácidos o P precipita principalmente com alumínio, mas também com ferro. Em solos

alcalinos e ricos em cálcio, os quais são comuns no semiárido brasileiro, a precipitação de P com cálcio deve ser muito grande, talvez respondendo pala maior parte do P que é sorvido nesses solos, uma vez que eles possuem baixos teores de óxidos de ferro e de alumínio.

No Brasil, a maioria dos estudos de sorção de P no solo foi realizada em solos ácidos muito desenvolvidos não pertencentes à região semiárida do país, na qual ocorre bastante solos alcalinos pouco desenvolvidos. Portanto, a realização de estudos de sorção de P nos solos do semiárido se faz necessária, tendo em vista uma compreensão melhor da interação de P com esses solos, especialmente nos solos alcalinos e ricos em cálcio. Além disso, pesquisas nessa temática contribuirão para a melhoria das práticas de avaliação e correção da disponibilidade de P nos solos da região semiárida localizada entre os vales dos Rios Piranhas-Açu (RN) e o Rio Jaguaribe (CE).

Neste trabalho, objetivou-se quantificar a sorção e a cinética de P em amostras de dez solos representativos da região semiárida localizada entre os vales dos Rios Piranhas-Açu (RN) e o Rio Jaguaribe (CE), e correlacionar seus valores com as características desses solos relacionadas com o FCP.

CAPÍTULO 1

ISOTERMAS DE SORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DO SEMIÁRIDO

1. INTRODUÇÃO

A sorção de P no solo é a principal causa da diminuição da eficiência das adubações fosfatadas, visto que a maior parte do P aplicado ao solo como fertilizante fica sorvida ao solo e uma pequena parte fica disponível para as plantas. O termo sorção é, genericamente, utilizado para referir os diversos mecanismos de retenção de íons e moléculas pela fase sólida, inclusive o P. Adsorção, precipitação de superfície e polimerização são exemplos de sorção. O mecanismo de liberação de íons retido pela fase sólida do solo para a solução é denominado de dessorção (Meurer et al., 2006).

De acordo com Sims & Pierzynski (2005), esse é o termo preferido para usar quando o exato mecanismo de retenção de um sorbato por um sorvente é desconhecido, o que é frequente em estudos das reações químicas do P com os solos. Para esses autores, o termo adsorção deve ser usado apenas quando o mecanismo de retenção do P for conhecido. Nesse aspecto, embora Novais & Smith (1999) usem o termo adsorção para se referir às reações de retenção do P no solo, os mesmos reconhecem que é comum na literatura o uso do termo sorção, mais genérico, que engloba os fenômenos de adsorção e de precipitação. A adsorção pode ser definida como a acumulação de um elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (Meurer et al., 2006).

Nos solos mais desenvolvidos, a maior parte do P adicionado ao solo como fertilizante é adsorvido às superfícies dos minerais mais intemperizados, como a caulinita e, principalmente, os óxidos de ferro (goetita e hematita) e de alumínio (gibsita). Inicialmente, o P adsorvido nesses minerais fica em equilíbrio com o P da solução do solo e pode ser liberado na solução e ser absorvido pela planta. Porém, com o passar do tempo, a energia das ligações químicas do P com a superfícies desses minerais aumenta, formando o P não-lábil, o qual é indisponível para as plantas (Sims & Pierzynski, 2005).

Em solos ácidos muito desenvolvidos, nos quais predomina o íon Al³⁺ na solução do solo, parte do P adicionado ao solo como fertilizante precipita com esse cátion, e fica indisponível para as plantas. Nesses solos o P também precipita com o Fe³⁺, mas este fenômeno é de pequena magnitude porque a concentração de Fe³⁺ em solução geralmente é muito baixa. Nos solos jovens alcalinos e ricos em cálcio, a maior parte do P adicionado ao solo como fertilizante precipita com o Ca²⁺ da

solução do solo, o que pode diminuir a eficiência da adubação fosfatada (Pinto et al., 2013; Hadgu et al., 2014).

A fim de se estudar o processo de sorção de P nos solos, vários modelos de regressão têm sido utilizados para descrever e quantificar a sorção de P no solo. Dentre esses modelos, destacam-se as isotermas de Langmuir e de Freundlich (Pereira & Faria, 1998; Novais & Smith, 1999; Sims & Pierzynski, 2005; Farias et al., 2009; Broggi et al., 2011; Hadgu et al., 2014; Tamungang et al., 2016). Nesses estudos, na quantificação do P sorvido ao solo não é possível separar o P adsorvido do P que é precipitado no solo.

O modelo de Irving Langmuir foi desenvolvido em 1918 para descrever a adsorção de gases em superfícies planas. Nesse tipo de isoterma há uma alta afinidade do adsorbato (íon da solução) pelo adsorvente (fase sólida) que, entretanto, decresce à medida que os sítios de adsorção são preenchidos (Meurer et al., 2006). Essa isoterma é uma função hiperbólica descrita pela equação Q = abC/1+aC, em que "Q" é a quantidade de P sorvido ao solo, "C" é a concentração de P na solução de equilíbrio, "b" é a capacidade máxima de sorção de P (CMSP) e "a" é uma constante relacionada com a energia de sorção de P ao solo. Sua maior vantagem sobre outras isotermas é permitir estimar a CMSP e a constante relacionada com a energia de sorção do P com o solo (Novais e Smyth, 1999).

Outra isoterma utilizada para descrever a sorção de P ao solo é a de Freundlich (Q = kC⁻ⁿ), em que "Q" é a quantidade de P sorvida ao solo, "C" é a concentração de P na solução de equilíbrio, e "k" e "n" são constantes relacionadas à sorção de P no solo. Nesse modelo, a energia de sorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície é coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir, na qual a energia de sorção é constante. Essa equação aplica-se bem a sólidos com propriedades de superfícies heterogênenas (Stumm, 1992).

Embora as constantes "k" e "n" da isoterma de Freundlich sejam empíricas, sem significado físico, como tem as constantes da isoterma de Langmuir, as correlações entre o valor de "k" e características do solo relacionadas com o Fator Capacidade de Fósforo (FCP) são altamente significativas. Por outro lado, geralmente a constante "n" não se correlaciona bem com as medidas do FCP. Portanto, pode-se ter, na constante "k" de Freundlich, uma medida de FCP do solo, dando a essa constante uma característica com maior significado. De modo semelhante, a CMSP de Langmuir é relacionada com medidas do FCP, ao passo que a "energia de ligação" pode não ser (Novais et al., 2007). Uma das limitações da Isoterma de Freundlich, que foi desenvolvida empiricamente, é que não prediz a capacidade máxima de adsorção do solo (Meurer et al., 2006), ao contrário da isoterma de Langmuir.

Embora os estudos com essas isotermas não possam responder questões fundamentais sobre os processos químicos envolvidos na retenção de P ou sobre a sorção de longo prazo, elas têm elucidado

vários aspectos da sorção de P tais como os principais fatores que a influenciam e a cinética de sorção (Sims & Pierzynski, 2005). Assim, vários estudos têm relacionado a CMSP dos solos com o teor de argila (Moreira et al., 2006; Chaves et al., 2009; Farias et al., 2009; Broggi et al., 2011; Hadgu et al., 2014), pH (Chaves et al., 2009; Moreira et al., 2006), teor de matéria orgânica (Moreira et al., 2006; Chaves et al., 2007; Chaves et al., 2009; Hadgu et al., 2014), alumínio trocável (Moreira et al., 2006; Chaves et al., 2009), óxidos de ferro e de alumínio (Moreira et al., 2006; Farias et al., 2009; Tamugang et al., 2016) e P remanescente (Farias et al., 2009, Chaves et al., 2009, Corrêa et al., 2011; Broggi et al., 2011).

Apesar da importância dos estudos de sorção de P nos solos, no Brasil a maioria deles tem sido realizada em solos ácidos muito desenvolvidos fora da região semiárida sob caatinga. Nesse aspecto, os solos do semiárido brasileiro ainda não foram muito bem estudados quanto aos processos de sorção e disponibilidade de P, sendo que nos Estados do Rio Grande do Norte e Ceará citam-se os trabalhos de Holanda & Medeiros (1984); Godinho et al (1997); Moreira et al. (2006) e Bezerra et al. (2013).

Neste trabalho, objetivou-se quantificar a sorção de P em amostras de dez solos representativos da região semiárida localizada entre os vales dos Rios Piranhas-Açu (RN) e o Rio Jaguaribe (CE), e correlacionar seus valores com as características desses solos relacionadas com o FCP.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A sorção de fósforo (P) foi avaliada em amostras de solo coletadas na camada de 0-30 cm de profundidade, de dez solos representativos da região semiárida localizada entre os vales dos rios Piranhas-Açu (RN) e Jaguaribe (CE). Esses solos são formados a partir de diferentes materiais de origem, sendo seis derivados de calcário (três Cambissolos localizados nos municípios de Baraúna/RN, Quixeré/CE e Afonso Bezerra/RN, um Chernossolo Rêndzico em Mossoró/RN, um Argissolo Vermelho-Amarelo localizado em Apodi/RN e um Vertissolo coletado em Mossoró/RN), um solo derivado de sedimentos aluviais (Neossolo Flúvico, coletado em Carnaubais/RN), um solo derivado de arenito (Neossolo Quartzarênico, localizado em Russas/CE) e dois solos derivados de sedimentos do Grupo Barreiras (Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, ambos de Mossoró/RN).

No Laboratório de Fertilidade do Solo da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), as amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA) e posterior caracterização química e física de acordo com Donagema et al. (2014) (Tabela 1). As análises de fósforo remanescente (P-rem) foram feitas de acordo com Alvarez V.

Tabela 1 – Características físicas e químicas de dez solos do semiárido brasileiro⁽¹⁾

					Solo	D ⁽²⁾				
Característica	RQ	LVA	PVA1	RY	CX1	MD	CX2	CX3	PVA2	VX
Areia (g kg ⁻¹)	920	940	850	640	680	290	660	380	520	290
Silte (g kg ⁻¹)	40	10	20	22	70	160	70	220	90	320
Argila (g kg ⁻¹)	40	50	130	140	250	550	270	400	390	390
P-rem (mg L ⁻¹) ⁽³⁾	57,9	58,8	52,1	49,1	22,7	12,1	33,0	11,6	25,9	18,1
pН	5,6	4,6	4,1	6,5	6,7	7,6	6,6	6,7	7,5	8,0
Mat. Org. (g kg ⁻¹)	5,1	2,4	7,5	6,2	9,1	14,4	9,4	11,0	5,5	7,0
P-Mehlich-1 (mg dm ⁻³)	5,0	3,3	4,2	60,7	2,0	3,1	4,5	4,8	3,7	1,6
K^+ (mg dm ⁻³)	53,3	16,7	35,7	137,3	184,3	185,8	144,8	149,5	233,9	64,0
Na^+ (mg dm ⁻³)	8,5	7,6	20,1	133,1	20,9	47,1	54,0	116,3	40,0	76,2
Ca^{2+} (cmol _C dm ⁻³)	0,89	0,24	0,74	6,94	12,23	40,33	6,04	11,50	9,33	35,73
Mg^{2+} (cmol _C dm ⁻³)	0,73	0,25	0,29	3,10	1,68	4,77	1,17	1,29	3,03	5,60
Al^{3+} (cmol _C dm ⁻³)	0,10	0,24	0,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$(H+Al) (cmol_C dm^{-3})$	1,71	1,23	4,02	1,19	1,81	0,15	1,58	1,97	0,13	0,00
SB $(cmol_C dm^{-3})$	1,79	0,56	1,20	10,97	14,47	45,78	7,81	13,68	13,13	41,83
$t (cmol_C dm^{-3})$	1,89	0,80	1,81	10,97	14,47	45,78	7,81	13,68	13,13	41,83
CTC (cmol _C dm ⁻³)	3,50	1,79	5,22	12,16	16,28	45,93	9,39	15,65	13,26	41,83
V (%)	51	31	23	90	89	100	83	87	99	100
m (%)	5	30	34	0	0	0	0	0	0	0
PST(%)	1	2	2	5	1	0	3	3	1	1

(1) Análises químicas e físicas realizadas de acordo com Embrapa (2011). (2) RQ = Neossolo Quartzarênico (Russas-CE); LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo (Mossoró-RN); PVA1 = Argissolo Vermelho-Amarelo (Mossoró-RN); RY = Neossolo Flúvico (Carnaubais-RN); CX1 = Cambissolo Háplico (Afonso Bezerra-RN); MD = Chernossolo Rêndzico (Mossoró-RN); CX2 = Cambissolo Háplico (Baraúna-RN); CX3 = Cambissolo Háplico (Quixeré-CE); PVA2 = Argissolo Vermelho-Amarelo (Apodi-RN); VX = Vertissolo (Mossoró-RN). (3) P-rem = fósforo remanescente (Alvarez V. et al., 2000).

V. et al. (2000), agitando-se as amostras de solo durante cinco minutos com uma solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ contendo 60 mg L⁻¹ de P, depois deixando-as em repouso para decantação durante 16 h. Em seguida realizou-se a dosagem do P no extrato por espectrofotometria de absorção molecular (Braga & Defelipo, 1974).

O ajuste das duas isotermas foi feito de acordo com Farias et al. (2009). As concentrações de P das soluções de equilíbrio utilizadas para o ajuste das isotermas foram baseadas nos valores de P-rem dos solos (Alvarez V. et al., 2000), e corresponderam a 0; 5; 10; 15; 20; 30; 40; 50; 55; 70;

e 80 mg L⁻¹ de P para os solos com P-rem entre 30 e 44 mg L⁻¹, e a 0; 10; 15; 25; 40; 55; 80; 100; 130 e 150 mg L⁻¹ para os solos com P-rem entre 19 e 30 mg L⁻¹.

Foram pesadas amostras de solo correspondentes a um volume de 2,5 cm³ e adicionadas em erlenmeyers de 125 mL. Em seguida, adicionou-se 25 mL da solução de CaCl₂ 0,01 mol L¹, contendo P de acordo com as concentrações já mencionadas. Após agitação horizontal por 24 h, as suspensões foram filtradas com papel de filtro qualitativo. O teor de P na solução de equilíbrio (sobrenadante) foi dosado por colorimetria (Braga & Defelipo, 1974). A quantidade de P sorvida ao solo foi estimada pela diferença entre o valor da concentração inicial de P na solução de equilíbrio e o valor da concentração de P que permaneceu após a agitação e filtragem. Esse procedimento foi repetido em triplicata.

Para cada solo, o ajuste do modelo hiperbólico da isoterma de Langmuir foi feito por meio da técnica de regressão não-linear (região única), que se mostrou superior à técnica de linearização (Farias et al., 2009). Nesse modelo, Q = (abC)/(1+aC), em que "Q" = quantidade de P sorvida no solo, "C" = concentração de P na solução de equilíbrio, "a" = constante do modelo que dá uma ideia da "energia de ligação do P ao solo", e "b" = constante do modelo, cuja estimativa é a capacidade máxima de sorção de fósforo pelo solo (CMSP). Também por meio da técnica de regressão não-linear, ajustou-se o modelo da isoterma de Freundlich [Q = kC-n)], em que "Q" = quantidade de P sorvida no solo, "C" = concentração de P na solução de equilíbrio, "k" e "n" são constantes do modelo relacionadas à capacidade do solo em sorver P da solução de equilíbrio.

A partir das estimativas dos parâmetros dos modelos ajustados para as duas isotermas de sorção de P, foram realizadas análises estatísticas para avaliar a correlação entre os valores dos parâmetros dessas isotermas e os respectivos valores das características químicas e físicas dos solos relacionadas com o FCP.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de sorção ajustadas pela técnica de regressão não-linear apresentaram coeficientes de correlação elevados, variando de 0,9634 a 0,9867 para as isotermas de Langmuir (Figuras 1 e 2), e de 0,8673 a 0,9899 para as isotermas de Freundlich (Figuras 3 e 4), indicando que esses modelos foram capazes de descrever a sorção de P nos solos estudados, a exemplo dos trabalhos de Chaves et al. (2007), Chaves et al. (2009), Farias et al. (2009), Corrêa et al. (2011) e Hadgu et al. (2014).

Em todos os solos estudados, a sorção de P aumentou com o aumento da concentração de P na solução de equilíbrio, mas depois se estabilizou após atingir o equilíbrio das reações químicas, de modo que foi possível estimar a capacidade máxima de sorção de P (CMSP) por meio do ajuste da

isoterma de Langmuir (Figuras 1 e 2 e tabela 2). Esse comportamento também foi encontrado em diversos trabalhos (Godinho et al., 1997; Chaves et al., 2007; Chaves et al., 2009; Pinto et al., 2013; Silva Rossi et al., 2016). A saturação de P pelo solo pode diminuir a sorção, isto é, à medida que o solo vai sendo saturado com P, a taxa de sorção decresce. Essa diminuição na percentagem de sorção de P pode ser devido à concentração crescente de P aplicada aos solos, causando excesso nos locais de sorção, resultando em liberação de P em solução (Hadgu et al, 2014).

Os valores de CMSP variaram de 0,0504 mg g⁻¹ no RQ a 0,8835 mg g⁻¹ no CX3, sendo possível distinguir um grupo de solos (RQ, LVA, PVA1 e RY) com baixa CMSP (média de 0,0790 mg g⁻¹), outro (CX1, CX2 e PVA2) com CMSP intermediária (média de 0,4245 mg g⁻¹) e um terceiro grupo (MD, CX3 e VX) com CMSP elevada (média de 0,8455 mg g⁻¹). Esse mesmo agrupamento dos solos também pode ser feito com base nos valores da constante "k" de Freundlich, chegando aos mesmos resultados, pois foram encontradas correlações elevadas entre os valores de "k" e de CMSP (r = 0,954**), "k" e P-rem (r = -0,902**) e "k" e argila (r = 0,0,820**) (Tabela 3). Segundo Novais et al (2007), a constante "k" da isoterma de Freundlich apresenta correlação elevada e altamente significativa com as medidas relacionadas com o FCP. Portanto, segundo esses autores, pode-se ter, na constante "k" de Freundlich, uma medida de FCP.

Os resultados de CMSP encontrados neste trabalho (Tabela 2) apresentam similaridade com aqueles encontrados por Corrêa et al. (2011) em dez solos do Estado de Pernambuco, cujos valores variaram de 0,03704 mg g⁻¹ a 0,90413, mas foram superiores aos encontrados por Farias et al. (2009) em doze solos do Estado da Paraíba, que encontraram valores de CMSP variando de 0,036 mg g⁻¹ a 0,4353 mg g⁻¹. Pereira & Faria (1998), trabalhando com um grupo de 15 solos do semiárido, encontraram valores de CMSP que variaram de 0,1240 a 0,8050 mg g⁻¹. Tais amplitudes refletem a grande diversidade de características físicas, químicas e mineralógicas dos solos do semiárido brasileiro, tais como teor de argila, teores de Ca²⁺, Al³⁺ e Fe³⁺ na solução do solo, pH e mineralogia da fração argila (teores de caulinita e de óxidos de ferro e de alumínio), as quais exercem muita influência na adsorção e na precipitação de P nos solos.

Pelos valores de P-rem (Tabela 1) e da CMSP (Tabela 2), infere-se que o fator capacidade de fósforo (FCP) desses solos possui ampla variação entre eles. O solo CX3, por exemplo, apresenta um valor de CMSP 17,5 vezes maior que o solo RQ, que tem o menor FCP. Os solos com maior CMSP foram os solos MD, CX3 e VX (Tabela 2), os quais também apresentam valores elevados de pH e de teores de Ca²⁺ e de argila (Tabela 1). Mota et al. (2004), avaliando a mineralogia de um Cambissolo Háplico da Chapada do Apodi-RN, constataram que esse solo apresentou uma quantidade maior de óxidos de ferro e de alumínio quando comparado com um Latossolo e um Argissolo dessa mesma região. Noutro trabalho, Moreira et al. (2006) avaliaram a sorção de P em quatro solos do Ceará, e encontraram no Cambissolo Háplico a maior sorção de P e atribuíram à interação de vários fatores,

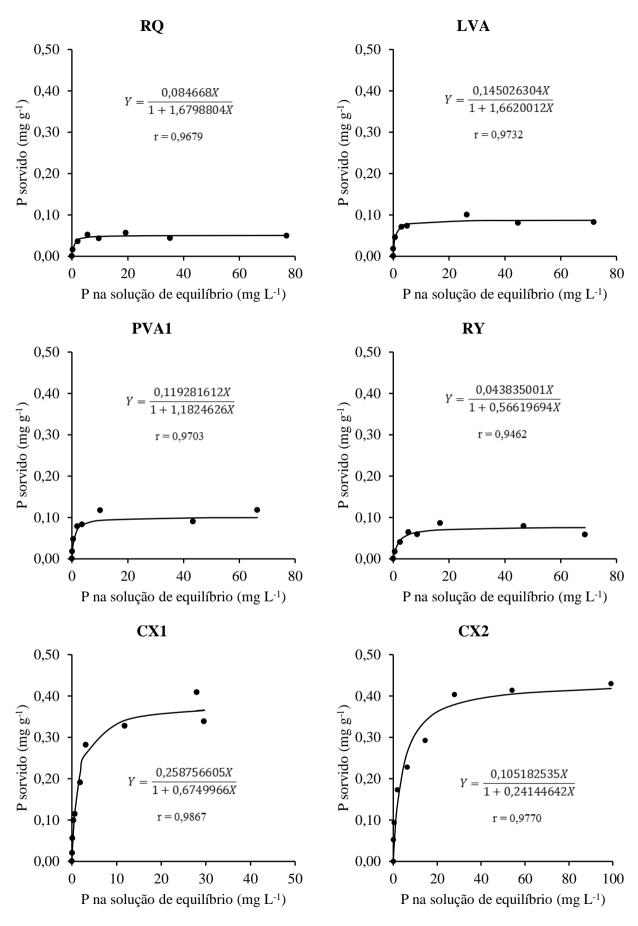


Figura 1 - Ajuste do modelo hiperbólico da isoterma de sorção de Langmuir por meio da técnica de regressão não linear, para os dados de quantidade de P sorvida como variável da concentração de P na solução de equilíbrio, para os solos RQ, LVA, PVA1, RY, CX1 e CX2.

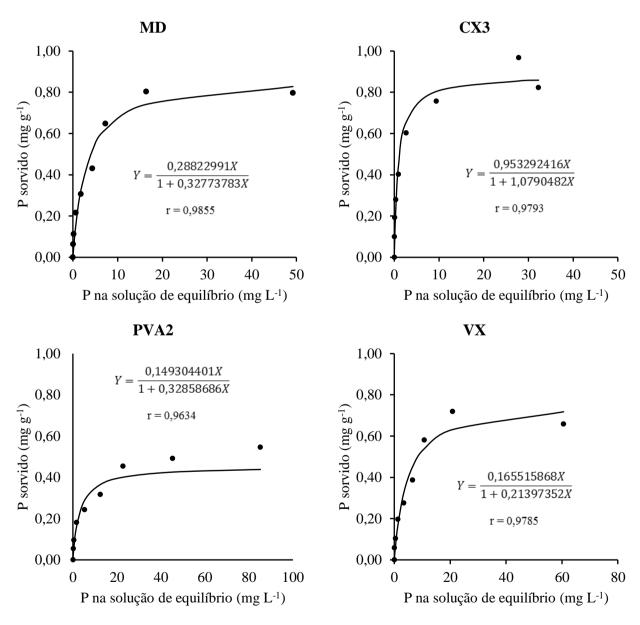


Figura 2 - Ajuste do modelo hiperbólico da isoterma de sorção de Langmuir por meio da técnica de regressão não linear, para os dados de quantidade de P sorvida como variável da concentração de P na solução de equilíbrio, para os solos MD, CX3, PVA2 e VX.

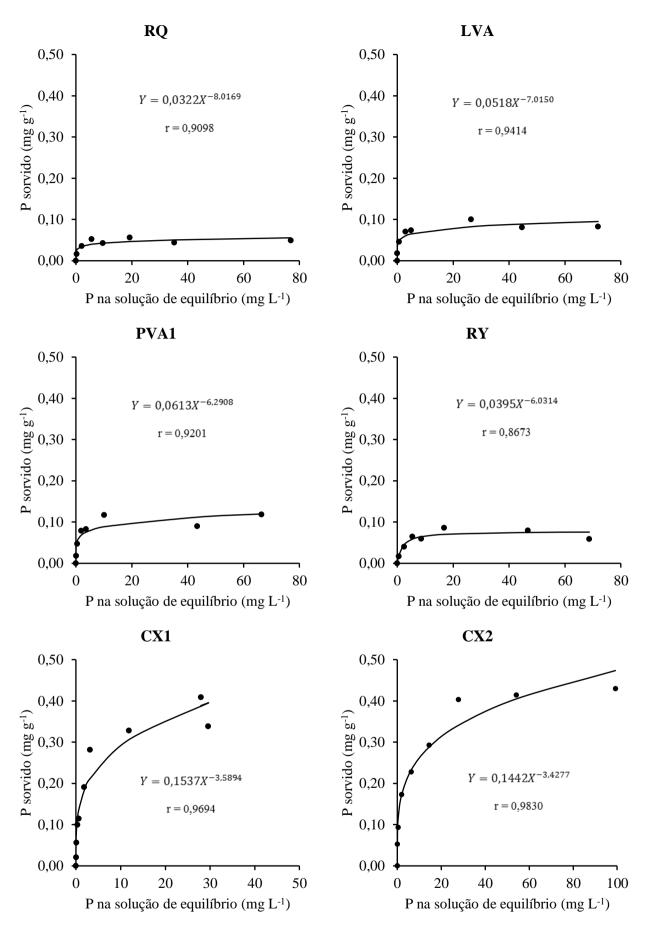


Figura 3 - Ajuste da isoterma de sorção de Freundlich por meio da técnica de regressão não linear, para os dados de quantidade de P sorvida como variável da concentração de P na solução de equilíbrio, para os solos RQ, LVA, PVA1, RY, CX1 e CX2.

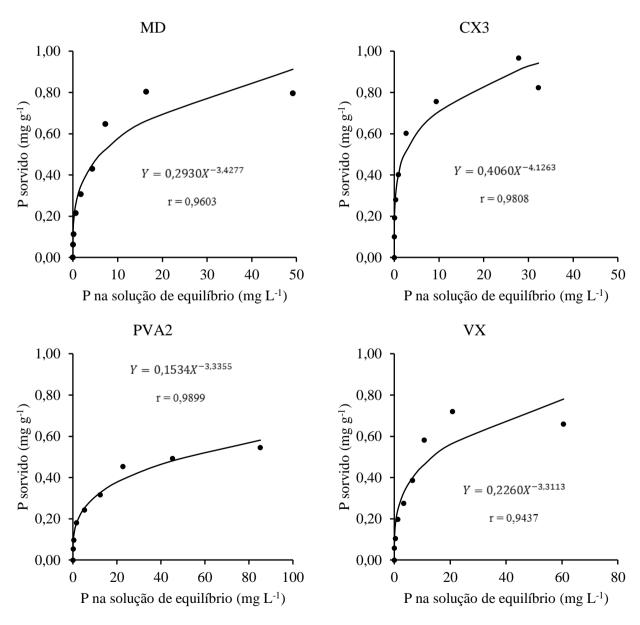


Figura 4 - Ajuste da isoterma de sorção de Freundlich por meio da técnica de regressão não linear, para os dados de quantidade de P sorvida como variável da concentração de P na solução de equilíbrio, para os solos MD, CX3, PVA2 e VX.

Tabela 2 – Estimativas dos parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich para dez solos do semiárido brasileiro

Solo ⁽¹⁾	Isoterma de	e Langmuir	Isoterma de	Freundlich
2010.	CMSP	a	k	n
	mg g ⁻¹	L mg ⁻¹	L mg ⁻¹	
RQ	0,0504	1,6799	0,0322	8,0169
LVA	0,0873	1,6620	0,0518	7,0150
PVA1	0,1009	1,1825	0,0613	6,2908
RY	0,0774	0,5662	0,0395	6,0314
Média	0,0790	1,2727	0,0462	6,8385
CX1	0,3834	0,6750	0,1537	3,5894
CX2	0,4356	0,2415	0,1442	3,8662
PVA2	0,4544	0,3286	0,1534	3,3355
Média	0,4245	0,4150	0,1504	3,5970
MD	0,8795	0,3277	0,2930	3,4277
CX3	0,8835	1,0791	0,4060	4,1263
VX	0,7735	0,2140	0,2260	3,3113
Média	0,8455	0,5403	0,3083	3,6218

⁽¹⁾ RQ = Neossolo Quartzarênico (Russas-CE); LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo (Mossoró-RN); PVA1 = Argissolo Vermelho-Amarelo (Mossoró-RN); RY = Neossolo Flúvico (Carnaubais-RN); CX1 = Cambissolo Háplico (Afonso Bezerra-RN); MD = Chernossolo Rêndzico (Mossoró-RN); CX2 = Cambissolo Háplico (Baraúna-RN); CX3 = Cambissolo Háplico (Quixeré-CE); PVA2 = Argissolo Vermelho-Amarelo (Apodi-RN); VX = Vertissolo (Mossoró-RN).

Tabela 3 – Coeficientes de correlação linear simples⁽¹⁾ entre parâmetros das isotermas de sorção de Langmuir e de Freundlich e características do solo que refletem o fator capacidade de fósforo de dez solos do semiárido brasileiro

	Isoterma de	e Langmuir	Isoterman de	Isoterman de Freundlich		
	CMSP	a	k	n	Argila	
P-rem	-0,949**	0,677*	-0,902**	0,916**	-0,841**	
Argila	0,915**	-0,632**	$0,\!820^{*}$	-0,765**	-	
n	-0,807**	-	-	-	-	
k	0,954**	-	-	-	-	
a	-0,563*	-	-	-	-	

^{(1)* =} significativo a 5%; ** = significativo a 1%; ns = não significativo.

dentre eles os teores elevadores de ferro total, óxidos de ferro livres e amorfos existentes neste solo. Estes minerais são os principais responsáveis pela maior CMSP dos solos (Santos et al., 2011).

As principais características dos solos relacionadas ao FCP que foram estimadas pelas isotermas de sorção apresentaram correlações elevadas (Tabela 3) com P-rem (r = -0,949** para CMSP e r = -0,902** para "k") e com argila (r = 0,915** para CMSP e r = 0,820** para "k"). Isso indica que tanto o teor de argila como o valor de P-rem são bons estimadores do FCP desses solos, e ambos podem ser usados para interpretação do teor de P-Mehlich-1 desses solos e para recomendação de adubação fosfatada para as culturas. Por outro lado, embora o coeficiente de correlação entre argila e P-rem seja considerado bom (r = -0,841**) (Tabela 3), a comparação de alguns solos especificamente pode revelar que o P-rem seja realmente um melhor estimador do FCP que o teor de argila. É o que se verifica comparando os solos CX3 e PVA2 entre si. Embora estes possuam praticamente o mesmo teor de argila (Tabela 1), a CMSP do solo CX3 (0,8835 mg g¹) foi praticamente o dobro da CMSP do solo PVA2 (0,4555 mg g¹) (Tabela 2). A diferença de CMSP entre os solos CX3 e PVA2 não foi detectada pelo teor de argila, mas foi claramente evidenciada pelos valores de P-rem, sendo que o solo CX3 apresentou P-rem igual a 11,6 mg L¹, enquanto o solo PVA2 apresentou P-rem igual a 25,9 mg L¹ (Tabela 1).

Comparando as características do solo CX3 com as do solo PVA2, verifica-se que ambos são semelhantes quanto aos valores de pH e aos teores de argila e de Ca²⁺ (Tabela 1) mas apresentam valores muito diferentes de CMSP (Tabela 2) e de P-rem (Tabela 1). Como o valor de P-rem reflete não somente as características químicas e físicas do solo que influenciam na sorção de P, mas também as características mineralógicas, é provável que os minerais da fração argila do solo CX3 possuam maior capacidade de sorção de P que os minerais da fração argila do solo PVA2. Moreira et al. (2006) e Broggi et al (2011) observaram que a tendência de que ocorra maior sorção de P em solos com maiores teores de argila não foi constatada, evidenciando uma maior importância da mineralogia da fração argila na CMSP.

Os quatro solos arenosos (RQ, LVA, PVA1 e RY) apresentaram os menores valores de CMSP (Tabela 2), relacionadas provavelmente com os menores teores de argila e maiores valores de P-rem desses solos (Tabela 1). Em solos arenosos, a sorção de P é menor por causa da baixa quantidade de coloides minerais capazes de adsorver P (Sims & Pierzynski, 2005). Esses dados estão de acordo com aqueles obtidos por Arruda et al. (2017) que, trabalhando com seis solos, encontraram valores mais elevados de P-rem nos solos mais arenosos. Semelhantemente, Chaves et al. (2009) encontraram maiores valores de CMSP nos solos mais argilosos. Jalali & Jalali (2016) concluíram que em solos calcários do Irã as diferenças no P extraído por vários métodos indicaram uma forte influência da textura do solo na sorção de P, com os solos mais arenosos apresentando menor FCP e os solos argilosos maior FCP.

Apesar de nem sempre um teor elevado de argila significar maior sorção de P, como discutido anteriormente, a correlação positiva entre o teor de argila e a CMSP (r = 0.915**) obtida neste trabalho atesta a importância desta fração granulométrica na explicação do processo de sorção de P no solo. De forma geral, é possível observar que os solos mais argilosos foram os que mais sorveram P (Tabelas 1 e 2). Essa relação positiva da sorção de P com o teor de argila pode estar relacionada com a grande área superficial das argilas quando comparadas com a da areia, além do maior número de cargas positivas que podem reagir e se ligar fortemente aos íons fosfato carregados negativamente na solução do solo (Hadgu et al., 2014). Farias et al. (2009), trabalhando com dois grupos de solos do Estado da Paraíba, encontraram correlação significativa elevada entre CMSP e argila para o grupo dos seis solos menos intemprerizados, mas não constataram correlação significativa entre CMSP e argila para o grupo dos seis solos mais intemperizados, e atribuíram esse comportamento à influência da mineralogia da fração argila na sorção de P, principalmente nos solos mais intemperizados. Corrêa et al. (2011) obtiveram em solos do Estado de Pernambuco correlação positiva e significativa entre a CMSP e argila. Segundo esses autores, a concentração de argila e os atributos a ela associados podem estimar a CMSP, ressaltando que a definição do tipo de argila é muito importante, pois há grande variação na CMSP das diferentes argilas dos solos. Em alguns casos, o uso de um único atributo do solo, como o teor de argila, como critério para recomendação de fertilização fosfatada é suscetível a erros, devendo nesses casos optar por usar o P-rem, que é uma medida do FCP mais confiável (Pinto et al., 2013; Rogeri et al., 2016).

As correlações encontradas entre a constante "a" relacionada com a energia de sorção de P e os valores de P-rem (r = 0,677*) e teores de argila (r = -0,632**), embora sejam significativos estatisticamente, foram baixas (r < 0,700). Assim, não é possível afirmar com segurança que a "energia de ligação" do P com esses solos seja menor nos solos mais argilosos e que possuem valores de P-rem mais baixos. Na verdade, os solos que mais sorveram P foram os solos argilosos alcalinos e ricos em Ca²+, a exemplo dos solos CX3, PVA2 e VX, nos quais provavelmente a adsorção de P às superfícies dos coloides minerais seja menos importante que a precipitação de P com Ca²+. A precipitação de P com Ca não possui a mesma energia que a ligação do P com os óxidos de ferro e de alumínio, sendo possível até mesmo a utilização dessa forma de P (P-Ca) pelas plantas, conforme sugerido por Santos et al. (2011). Em dois solos do semiárido, Chaves et al. (2007) concluíram que a "energia de adsorção" de P foi maior no solo menos argiloso. Matos et al. (2017), avaliando a sorção de P em solos da Amazônia, observaram que a "energia de ligação" entre o P e sítios ativos decresceu devido à repulsão causada pelas cargas negativas das argilas. Segundo Novais et al. (2007), a "energia de ligação" de Langmuir pode ser ou não medida da energia de retenção do P no solo (Novais et al., 2007). Nesse aspecto, Farias et al. (2009) e Chaves et al. (2009), trabalhando com solos do semiárido,

não encontraram correlação entre a "energia de ligação" estimada pela isoterma de Langmuir e o teor de argila do solo.

4. CONCLUSÕES

As isotermas de Langmuir e de Freundlich ajustadas por meio da técnica de regressão não linear são adequadas para descrever a sorção de P nos solos representativos do semiárido localizado entre os rios Piranhas-Açu (RN) e Jaguaribe (CE);

O fósforo foi sorvido em maior quantidade nos solos mais argilosos, alcalinos e ricos em cálcio, denotando maior importância da precipitação do fósforo com o cálcio no processo de sorção de fósforo nos solos estudados;

Nos solos estudados, tanto o teor de argila como o P-rem se correlacionaram bem com a Capacidade Máxima de Sorção de Fósforo (CMSP) dos solos, mas o P-rem foi superior ao teor de argila quanto à capacidade preditiva do Fator Capacidade de Fósforo (FCP) dos solos.

5. LITERATURA CITADA

Alvarez V., V. H.; Novais, R. F.; dias, L. E.; Oliveira, J. A. Determinação e uso do fósforo remanescente. Boletim Informativo. SBCS, v. 25, p. 27-32, 2000.

Aquino, A. B. de; Aquino, B. F. de; Hernandez, F. F. F; Holanda, F. J. M.; Freire, J. M.; Crisóstomo, L. A.; Costa, R. I. da; Uchôa, S. C.P; Fernandes, V. L. B. Recomendações de adubação e calagem para o Estado do Ceará. Fortaleza: UFC, 1993. 247 p.

Arruda, J. A. de; Estrela, J. W. de M.; Freire, J. L. de O.; Santos, S. J. de A. Fósforo remanescente em solos do Seridó Paraibano. Revista Principia, n. 35, p. 42-49, 2017.

Bezerra, A. L. L.; Lima, I. M. A.; Nascimento, B. L. M.; Aquino, B. F. de. Influência da calagem da adsorção de fósforo em diferentes solos do Estado do Ceará. Agropecuária Científica no Semiárido, Patos, v. 9, p. 01-05, 2013.

Braga, J. M. & Defelipo, V. B. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. Revista Ceres, v. 21, p. 73-85, 1974.

Broggi, F.; Oliveira, A. C. de; Freire, F. J.; Freire, M. B. G. dos; Nascimento, C. W. A. do. Fator capacidade de fósforo em solos de Pernambuco mineralogicamente diferentes e influência do pH na capacidade máxima de adsorção. Ciência Agrotécnica, v. 35, p. 77-83, 2011.

Chaves, L. H G.; Chaves, I. de B.; Mendes, J. da S. Adsorção de fósforo em materiais de Latossolos e Argissolo. Revista Caatinga, v. 20, p. 104-111, 2007.

- Chaves, L. H G.; Chaves, I. de B.; Nascimento, A. K. S. de; Sousa, A. E. C. Características de adsorção de fósforo em Argissolos, Plintossolos e Cambissolos do Estado da Paraíba. Engenharia Ambiental, v. 6, p.130-139, 2009.
- Corrêa, R. M.; Nascimento, C. W. A. do; 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.
- DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Norte. Escala 1:500.000. Natal: DNPM 4° Distrito/UFRN/Petrobrás/CRM, 1998.
- Donagema, G. K. et al. Manual de métodos de análise de solos. Dados eletrônicos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. (Documentos/Embrapa Solos, ISSN 1517-2627; 132). Acesso: 10-06-2014 < HTTP://www.cnps.embrapa.br/publicacoes/>.
- Farias, D. R. de; Oliveira, F. H. T. de; Santos, D.; Arruda, J. A. de; Hoffmann, R. B.; Novais, R. F. Fósforo em solos representativos do Estado da Paraíba. I Isotermas de adsorção e medidas do fator capacidade de fósforo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 33, p. 623-632, 2009.
- Godinho, V. P. C.; Sampaio, R. A.; Venegas, V. H. A.; Ruiz, H. A. Adsorção de fosfatos em três solos da região semiárida do Rio Grande do Norte. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 32, p. 819-823, 1997.
- Hadgu, F.; Gebrekidan, H.; Kibret, K.; Yitaferu, B. Study of phosphorus adsorption and its relationship with soil properties, analyzed with Langmuir and Freundlich models. Agriculture, forestry and fisheries, vol. 3, p.40-51, 2014.
- Holanda, J. S. de. & Medeiros, A. A. de. Caracterização de solos norte-rio-grandenses quanto à adsorção de fósforo. Pesquisa Agropecuária brasileira, v. 19, p. 1279-1284, 1984.
- Jacomine, P. K. T. Solos sob caatingas: características e uso agrícola. In: Alvarez, V., V. H.; Fontes, L. E. F.; Fontes, M. P. F. O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentável. Viçosa, SBCS-UFV, 1996. 930p.
- Jalali, M. & Jalali, M. Relation between various soil phosphorus extraction methods and sorption parameters in calcareous soils with different texture. Science of the Total Environment. p. 1080-1093, 2016.
- Matos, C. H. de L.; Melo, V. F.; Uchôa, S. C. P. Nascimento, P. P. R. R; Pereira, R. A. Phosphorus adosrption in soils under forest and savanna from Northern Amazon, Brazil. Semina: Ciências Agrárias, v. 38, p. 2909-2920, 2017.
- Meurer, E. J.; Rhenheimer, D.; Bissani, C. A. Fenômenos de sorção em solos. In: Meurer, E. J. Fundamentos de Química do solo. 3ª. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. Cap. 5, p. 117-162.
- Moreira, F. L. M; Mota, F. O. B.; Clemente, C. A.; Azevedo, B. M. de; Bomfim, G. V. do. Adsorção de fósforo em solos do Estado do Ceará. Revista Ciência Agronômica, v. 37, p. 7-12, 2006.
- Mota, J. C. A.; Assis Júnior, R. N. de A.; Amaro Filho, J. A. Física, química e mineralogia de solos cultivados com melão na chapara do Apodi-RN: interpretação de dados para o manejo. In: Solo e água: aspectos de uso e manejo com ênfase no semiárido nordestino. Fortaleza: Departamento de Ciências do Solo, UFC, 2004. Cap. 11, p. 242-273.

- Novais, R. F.; Smyth, T. J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399 p.
- Novais, R. F.; Smyth, T. J.; Nunes, F. N. Fósforo. In: Fertilidade do solo. Novais, R. F.; Alvarez V., V. H.; Barros, N. F. de; Fontes, R. L. F.; Cantarutti, R. B. E Neves, J. C. L. 1^a. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. Cap. 8, p. 471-550.
- Pereira, J. R.; Faria, C. M. B. de. Sorção de fósforo em alguns solos do semiárido do nordeste brasileiro. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 33, p. 1179-1184, 1998.
- Pinto, F. A.; Souza, E. D. de; Paulino, H. B.; Curi, N.; Carneiro, A. C. P-sorption and desorption in savanna brazilian soils as a support por phosphorus fertilizer management. Ciência e Agrotecnologia, v. 37, p. 521-530, 2013.
- Rogeri, D. A.; Gianello, C.; Bortolon, L.; Amorim, M. B. Substitution of clay content for P-remaining as an index of the phosphorus buffering capacity for soils of Rio Grande do Sul. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 40, p. 1-13, 2016.
- Santos, H. C.; Oliveira, F. H. T. de; Salcedo, I. H.; Souza, A. P. de; Silva, V. D. da M.; Kinetics of phosphorus sorption in soils the state of Paraíba. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 35, p. 1301-1310, 2011.
- Sims, J. T. & Pierzynski, G. M. Chemistry of phosphorus in soils. In: Tabatabai, M. A. & Sparks, D. L. Chemical processes in Soils. Madison: SSSA, 2005. Cap. 2, p.151-192.
- Silva Rossi, M. M.; Rollán, A. A.; Bachmeier, O. A. Available phosphorus in the central area of the Argentinean Pampas. 2: Kinetics of adsorption and desorption of phosphorus under different soil and management environments. Spanish Journal of Soil Science, v. 6, p. 145-157, 2016.
- Stumm, W. Chemistry on the solid-water interface. New York: J. Wiley, 1992. 428 p.
- Tamungang, N. E. B.; David, M. A.; Alakeh, M. N. Adalbert, O. A. Phosphorus adsorption isotherms in relation to soil characteristics of some selected volcanic affected soils of Foumbolt in the West Region of Cameroon. International Jornal of Soil Science, v.11, p. 19-28, 2016.

CAPÍTULO 2

CINÉTICA DE SORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DO SEMIÁRIDO

1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um elemento essencial para todas as formas de vida na terra e é primariamente conservado em solos e sedimentos. Os principais componentes do ciclo do P no solo incluem: dissolução-precipitação (equilíbrio mineral), sorção-dessorção (interações entre o P da solução do solo e a fase sólida do solo), e mineralização-imobilização (biologicamente mediando conversões de P entre formas orgânicas e inorgânicas) (Sims & Pierzynski, 2005).

Os principais fatores que influenciam a sorção de P e a dessorção pelos solos incluem a argila e a sua mineralogia; a quantidade de óxidos amorfos de Al e Fe, carbonatos, e matéria orgânica presente no solo; e os efeitos da química da solução do solo (pH, força iônica, ânions concorrentes, status de redução-oxidação) nas fases sólidas, formas de P na solução (Sims & Pierzynski, 2005) e a concentração de P na solução do solo (Pinto et al., 2013).

No Brasil, que possui grande parte do seu território composto por solos muito intemperizados, o desenvolvimento de formas não-lábeis de P em condições de elevado intemperismo está relacionado com a presença de óxidos de Fe e de Al nos solos. Nesses solos minerais altamente intemperizados e ácidos, a sorção de P é primariamente controlada por minerais de argila 1:1, como caulinita, e oxidróxidos amorfos de Al e Fe (Pinto et al., 2013; Tamugang et al., 2016; Matos et al., 2017).

O grau de cristalização dos óxidos afeta diretamente o processo de sorção. Assim, Pinto et al (2013) encontraram em solos com mesmo teor de argila, diferentes capacidades de sorção de P. Isto foi verificado quando os autores avaliaram dois solos que tinham um conteúdo de argila muito próximo e capacidade de sorção 287% maior para um deles. Este efeito, segundo os autores, pode ser explicado pelo mais alto conteúdo de Ferro e a maior capacidade de sorção de P dos óxidos comparados com os filossilicatos. Para esses autores, um baixo grau de cristalinidade dos óxidos de Fe, resultou em uma maior reatividade e maior sorção de P relacionada ao Fe.

Em solos com reação alcalina, jovens, a retenção do fósforo pode ocorrer com grandes quantidades de cálcio trocável e, frequentemente, de carbonato de cálcio (Hadgu et al., 2014). No semiárido brasileiro, por exemplo, os processos de sorção de P estão relacionados ao Ca⁺² presente

no solo, principalmente naqueles alcalinos com teores muito elevados de Ca⁺² (Souza Júnior et al., 2012; Santos et al., 2016; Oliveira, 2017).

Souza Júnior et al. (2012) trabalhando com dois grupos de solos do semiárido brasileiro concluíram que no grupo dos solos mais intemperizados e naqueles menos intemperizados com valores de pH e teores de Ca⁺² mais baixos, a maioria do P inorgânico ocorreu nas formas de P-Al e de P-Fe, enquanto que no solos alcalinos com teores muito elevados de Ca⁺² o P inorgânico ocorreu principalmente na forma de P-Ca.

Essas reações de sorção de P no solo são cineticamente bifásicas; isto é, elas são caracterizadas por uma rápida reação inicial seguida por uma reação mais longa e lenta que pode durar semanas ou mais ((Reis et al., 1995; Gonçalves et al., 1989; Barros et al, 2011; Santos et al., 2016). Barros (2011) afirma que a rápida reação inicial reflete a adsorção nas superfícies dos coloides, enquanto que o subsequente decréscimo da concentração fósforo, mais lento, ao longo do tempo é devido à difusão do fósforo no interior dos poros existentes nos minerais do solo.

Como resultante dessa sorção, parte do P irá encontrar-se em forma ainda disponível à planta (P-lábil) e parte não, pelo menos no curto prazo (P não-lábil). Estudos mostram que a cinética de formação de P não-lábil em solo de Cerrado é muito rápida, particularmente naqueles com maior fator capacidade de P (Gonçalves et al., 1989; Novais & Smyth, 1999).

Gonçalves et al. (1985) encontraram um percentual de 75% da sorção do fósforo aplicado em um tempo de equilíbrio menor que meia hora para solos com maior capacidade de sorção de fósforo, e de doze horas para aqueles com menor capacidade de sorção, considerando um tempo de equilíbrio de 192 horas em solos de Minas Gerais, enquanto Reis et al.(1995) concluíram que mais da metade do fósforo adicionado foi sorvida na reação mais rápida, que se completou entre 30 e 90 minutos, em um intervalo de tempo de 480 minutos.

Tempo semelhante foi obtido por Santos et al. (2011), onde a sorção de P em solos com baixa capacidade de sorção de P da Paraíba foi rápida inicialmente até os 30 minutos na menor concentração de equilíbrio utilizada pelos autores, em um período de 24 h; Zhang et al. (2015) observaram um rápido incremento na sorção de P nos primeiros dez minutos em solos da China, e, após o período de 20-40 minutos, os valores se aproximaram do equilíbrio, enquanto Silva Rossi et al. (2016) verificaram que no primeiro minuto de contato de 30 a 50% do fósforo em solução foi adsorvido no primeiro minuto de contato com a solução.

Poucos estudos tem relatado detalhadamente informação mecanística sobre os processos químicos pelos quais o P é sorvido nos solos. A maioria deles tem usado experimentos de isotermas de sorção de curto prazo em laboratório, nos quais uma série de soluções contendo concentrações crescentes de P são colocadas para reagir com solos, ou com modelos constituintes desses como calcita, gibbsita e goetita. A intenção desses estudos é comparar a magnitude da sorção de P entre

solos como função de suas propriedades ou de práticas de manejo do solo, mas não é capaz de deduzir mecanismos sorção (Sims & Pierzynski, 2005).

Apesar das limitações, por serem empíricos, esses modelos matemáticos têm permitido algumas conclusões sobre os processos e características que governam a sorção de P. Nesse aspecto, a equação sugerida por Panda et al. (1978) para avaliar a sorção de P em solos indianos é a seguinte: $C = k.t^{-n}$, onde C é a concentração de fósforo medida no tempo "t" de equilíbrio e "k" e "n" são constantes: "k" é dependente da concentração de fósforo e "n" está relacionada com a velocidade de sorção do fósforo no solo. Essa equação foi utilizada por Singh et al. (1983), Gonçalves et al. (1985) e Santos et al. (2011), tendo eles constatado correlação significativa entre os valores dos parâmetros dessa equação e características dos solos relacionadas ao Fator Capacidade de Fósforo (FCP) dos solos.

Nas condições do semiárido brasileiro, ainda são poucos os estudos para se avaliar a magnitude da sorção de P nos solos da região, e menos ainda para elucidar a velocidade em que esta ocorre. Esta informação é de fundamental importância para aumentar a eficiência das adubações fosfatadas na região, por fornecer indicações, por exemplo, de quanto tempo o P aplicado ficará disponível para as plantas.

Com este trabalho, objetivou-se avaliar a cinética de sorção de P em dez solos do semiárido e correlaciona-la com características dos solos relacionadas ao FCP dos solos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A cinética de sorção de fósforo (P) foi avaliada em amostras de solo coletadas na camada de 0-30 cm de profundidade, de dez solos representativos da região semiárida localizada entre os vales dos rios Piranhas-Açu (RN) e Jaguaribe (CE). Esses solos são formados a partir de diferentes materiais de origem, sendo seis derivados de calcário (três Cambissolos localizados nos municípios de Baraúna/RN, Quixeré/CE e Afonso Bezerra/RN, um Chernossolo Rêndzico em Mossoró/RN, um Argissolo Vermelho-Amarelo localizado em Apodi/RN e um Vertissolo coletado em Mossoró/RN), um solo derivado de sedimentos aluviais (Neossolo Flúvico, coletado em Carnaubais/RN), um solo derivado de arenito (Neossolo Quartzarênico, localizado em Russas/CE) e dois solos derivados de sedimentos do Grupo Barreiras (Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, ambos de Mossoró/RN).

No Laboratório de Fertilidade do Solo da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), as amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA) e posterior caracterização química e física de acordo com Donagema (2014) (Tabela 1). As análises de fósforo remanescente (P-rem) foram feitas de acordo com Alvarez V. et al. (2000), agitando-se as amostras de solo durante 5 minutos com uma solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ contendo 60 mg L⁻¹ de P, depois deixando-as em repouso para decantação durante 16 h, para em seguida fazer a dosagem do P no extrato por espectrofotometria de absorção molecular (Braga & Defelipo, 1974).

O estudo de cinética de sorção de P realizado neste trabalho seguiu a metodologia utilizada por Santos et al. (2011), utilizando-se as mesmas concentrações iniciais de P das soluções de equilíbrio, 6 e 60 mg/L. Foram pesadas amostras de solo correspondentes a um volume de 2,5 cm³ de TFSA e adicionadas em erlenmeyers de 125 mL. Em seguida, adicionou-se 25 mL da solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, contendo as concentrações de 6 ou de 60 mg L⁻¹ de P, e depois agitadas em nove tempos de equilíbrio (5, 20, 40, 60, 120, 180, 600, 960 e 1440 minutos), totalizando 18 tratamentos e três repetições. Ao final de cada tempo de equilíbrio, as suspensões obtidas foram filtradas e a concentração final de P na solução de equilíbrio foi dosada por espectrofotometria de absorção molecular (Braga & Defelipo, 1974).

A quantidade de P sorvida em cada solo foi calculada pela diferença entre as concentrações de P na solução de equilíbrio no início e no final do período de agitação. Para cada solo e em cada concentração inicial de P na solução de equilíbrio, aos dados de concentração final de P na solução de equilíbrio em função do tempo de agitação do P com o solo, ajustou-se o seguinte modelo de regressão não-linear utilizado por Panda et al. (1978) e Santos et al. (2011): C = k.t⁻ⁿ, onde C = concentração final de P na solução de equilíbrio (mg L⁻¹), t = tempo de agitação ou de equilíbrio do

P com o solo (minuto), e "k' e "n" são constantes do modelo relacionadas com a cinética de sorção de P no solo.

Após estimar os parâmetros "k" e "n" do modelo ajustado, seus valores foram utilizados para realização da análise de correlação com características do solo relacionadas com o Fator Capacidade do Solo (FCP).

Tabela 1 – Características físicas e químicas de dez solos do semiárido brasileiro⁽¹⁾

					Solo	$o^{(2)}$				
Característica	RQ	LVA	PVA1	RY	CX1	MD	CX2	CX3	PVA2	VX
Areia (g kg ⁻¹)	920	940	850	640	680	290	660	380	520	290
Silte (g kg ⁻¹)	40	10	20	22	70	160	70	220	90	320
Argila (g kg ⁻¹)	40	50	130	140	250	550	270	400	390	390
P-rem (mg L ⁻¹)(3)	57,9	58,8	52,1	49,1	22,7	12,1	33,0	11,6	25,9	18,1
CMSP (mg g ⁻¹) ⁽⁴⁾	0,050	0,087	0,101	0,077	0,383	0,880	0,436	0,884	0,454	0,774
"a" ⁽⁴⁾	1,680	1,662	1,183	0,566	0,675	0,328	0,242	1,079	0,329	0,214
pН	5,6	4,6	4,1	6,5	6,7	7,6	6,6	6,7	7,5	8,0
Mat. Org. (g kg ⁻¹)	5,1	2,4	7,5	6,2	9,1	14,4	9,4	11,0	5,5	7,0
P-Mehlich-1 (mg dm ⁻³)	5,0	3,3	4,2	60,7	2,0	3,1	4,5	4,8	3,7	1,6
K^+ (mg dm ⁻³)	53,3	16,7	35,7	137,3	184,3	185,8	144,8	149,5	233,9	64,0
Na ⁺ (mg dm ⁻³)	8,5	7,6	20,1	133,1	20,9	47,1	54,0	116,3	40,0	76,2
Ca^{2+} (cmol _C dm ⁻³)	0,89	0,24	0,74	6,94	12,23	40,33	6,04	11,50	9,33	35,73
Mg^{2+} (cmol _C dm ⁻³)	0,73	0,25	0,29	3,10	1,68	4,77	1,17	1,29	3,03	5,60
Al^{3+} (cmol _C dm ⁻³)	0,10	0,24	0,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$(H+Al) (cmol_C dm^{-3})$	1,71	1,23	4,02	1,19	1,81	0,15	1,58	1,97	0,13	0,00
$SB (cmol_C dm^{-3})$	1,79	0,56	1,20	10,97	14,47	45,78	7,81	13,68	13,13	41,83
$t (cmol_C dm^{-3})$	1,89	0,80	1,81	10,97	14,47	45,78	7,81	13,68	13,13	41,83
CTC (cmol _C dm ⁻³)	3,50	1,79	5,22	12,16	16,28	45,93	9,39	15,65	13,26	41,83
V (%)	51	31	23	90	89	100	83	87	99	100
m (%)	5	30	34	0	0	0	0	0	0	0
PST(%)	1	2	2	5	1	0	3	3	1	1

⁽¹⁾ Análises químicas e físicas realizadas de acordo com Embrapa (2011). (2) RQ = Neossolo Quartzarênico (Russas-CE); LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo (Mossoró-RN); PVA1 = Argissolo Vermelho-Amarelo (Mossoró-RN); RY = Neossolo Flúvico (Carnaubais-RN); CX1 = Cambissolo Háplico (Afonso Bezerra-RN); MD = Chernossolo Rêndzico (Mossoró-RN); CX2 = Cambissolo Háplico (Baraúna-RN); CX3 = Cambissolo Háplico (Quixeré-CE); PVA2 = Argissolo Vermelho-Amarelo (Apodi-RN); VX = Vertissolo (Mossoró-RN). (3)P-rem = fósforo remanescente (Alvarez V. et al., 2000). (4) Constante da Isoterma de Langmuir, em que CMSP é a capacidade máxima de sorção de P no solo, e "a" é a constante associada à "energia de sorção" do P no solo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração inicial de P na solução de equilíbrio decresceu com o aumento do tempo de contato do P com o solo, e variou em função do tipo de solo e da concentração inicial de P na solução de equilíbrio (Tabela 2). Aos dados da tabela 2, para cada solo e em cada concentração inicial de P na solução de equilíbrio, foi ajustado o modelo de regressão não-linear para descrever a variação da concentração de P na solução em função do tempo de contato do P com o solo (Figuras 1, 2, 3 e 4).

O formato das curvas traçadas com os dados estimados pelos modelos ajustados, evidencia que o desaparecimento do P da solução de equilíbrio é muito rápido nos primeiros 180 minutos de contato do P com os solos. Após esse tempo, a concentração de P na solução de equilíbrio diminui lentamente e tende a permanecer constante até 24 horas (Figuras 1, 2, 3 e 4). Esse comportamento caracterizado por uma etapa inicial de sorção rápida de P, seguida de uma etapa de sorção mais lenta de P, só não foi verificado para os solos CX1 e CX3 na concentração de 6 mg L⁻¹ (Figura 2) e dos solos RQ e LVA na concentração de 60 mg L⁻¹ (Figura 3).

Esse processo de sorção de P do solo em duas etapas é relatado por diversos autores em vários tipos de solo (Gonçalves et al., 1985; Reis et al., 1995; Santos et al., 2011; Barros, 2011; Silva Rossi et al., 2016; Santos et al., 2016). Silva Rossi et al. (2016), trabalhando com três solos argentinos com teores de cálcio semelhantes aos deste trabalho, afirmaram que a velocidade com que essas duas etapas de sorção de P se desenvolve indica a ocorrência de reações químicas de precipitação de compostos altamente solúveis na primeira etapa, seguido por reações de adsorção de superfície com baixa energia de ligação.

Na concentração inicial de P igual a 6 mg L⁻¹, logo nos primeiros minutos de contato do P com o solo, a concentração inicial de P diminuiu pouco nos solos RQ, LVA, PVA1 e RY (Figura 1), mas diminuiu bastante (ficou abaixo de 0,8 mg L⁻¹) nos demais solos (Figura 2). Os solos RQ, LVA, PVA1 e RY são os que possuem os menores teores de argila e menores valores de CMSP, quando comparado aos demais (Tabela 1). Nos solos menos argilosos e com menores valores de CMSP, a pequena capacidade de sorção de P é rapidamente saturada nos primeiros instantes de contato do P com esses solos. Segundo Hadgu et al. (2014), à medida que o solo vai sendo saturado com P, a taxa de sorção de P decresce com tempo.

Quando a solução contendo 6 mg L⁻¹ de P foi equilibrada com os solos, aqueles com maiores valores de CMSP e maiores teores de argila (CX1, MD, CX2, CX3, PVA2 e VX) sorveram, em média, 96 % do P presente na solução de equilíbrio nos primeiros cinco minutos de contato do P com esses solos, indicando que a concentração de 6 mg L⁻¹ de P não foi muito adequada para diferenciar

Tabela 2 – Concentração média final de P na solução de equilíbrio em função do tempo de agitação de duas soluções contendo P (6 e 60 mg L⁻¹), em dez amostras de solos do semiárido

~ (1)				Tempo de	e eguilíbri	o (minutos	3)		
Solo ⁽¹⁾	5	20	40	60	120	180	600	960	1.440
					mg L ⁻¹				
		Concen	tração ini	cial de P n	a solução	de equilíb	rio igual a	6 mg L ⁻¹	
RQ	4,24	4,27	4,16	4,10	4,24	4,42	3,77	3,39	2,85
LVA	3,90	3,88	3,84	3,92	3,76	4,07	3,29	2,82	2,50
PVA1	3,46	3,22	3,06	2,89	2,83	2,75	1,91	1,66	1,50
RY	2,49	2,33	2,18	2,14	1,89	2,00	1,19	1,24	1,31
Média	3,52	3,43	3,31	3,26	3,18	3,31	2,54	2,28	2,04
$PS^{(2)}$ (%)	41	43	45	46	47	45	58	62	66
CX1	0,07	0,06	0,05	0,04	0,05	0,05	0,07	0,07	0,09
MD	0,14	0,11	0,10	0,11	0,08	0,07	0,06	0,08	0,10
CX2	0,67	0,54	0,32	0,26	0,11	0,09	0,15	0,07	0,10
CX3	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,09	0,07	0,09
PVA2	0,34	0,26	0,23	0,22	0,21	0,14	0,08	0,11	0,15
VX	0,28	0,23	0,17	0,15	0,15	0,13	0,09	0,11	0,12
Média	0,26	0,21	0,16	0,14	0,11	0,09	0,09	0,09	0,11
PS ⁽²⁾ (%)	96	97	97	98	98	99	99	99	98
	Con	centração	inicial de	P na soluç	ção de equ	ilíbrio igu	al a 60 mg	$g L^{-1}$	
RQ	55,76	55,62	54,44	55,84	55,91	52,69	56,42	55,03	57,67
LVA	56,72	57,08	56,94	56,42	58,18	55,69	57,82	57,16	57,30
PVA1	54,74	58,18	55,69	55,76	55,32	52,91	53,93	52,69	54,66
RY	42,43	43,69	43,06	42,82	43,78	44,79	40,57	38,65	38,79
Média	52,41	53,64	52,53	52,71	53,30	51,52	52,19	50,88	52,11
PS ⁽²⁾ (%)	13	11	12	12	11	14	13	15	13
CX1	25,49	24,03	23,25	18,37	19,98	17,78	13,02	12,08	12,16
CX2	44,33	41,16	41,23	37,34	35,97	34,16	31,50	27,75	25,15
PVA2	25,43	23,20	22,98	22,87	21,47	21,29	16,28	15,78	14,50
Média	31,75	29,46	29,15	26,19	25,81	24,41	20,27	18,54	17,27
PS ⁽²⁾ (%)	47	51	51	56	57	59	66	69	71
MD	9,33	8,05	8,32	7,96	6,44	6,15	4,60	4,10	3,88
CX3	11,08	7,45	6,64	5,69	4,93	4,45	2,65	2,28	2,00
VX	16,33	15,56	15,08	13,86	12,34	11,33	7,88	7,31	6,65
Média	12,25	10,35	10,01	9,17	7,90	7,31	5,04	4,56	4,18
PS ⁽²⁾ (%)	80	83	83	85	87	88	92	92	93

⁽¹⁾RQ = Neossolo Quartzarênico (Russas-CE); LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo (Mossoró-RN); PVA1 = Argissolo Vermelho-Amarelo (Mossoró-RN); RY = Neossolo Flúvico (Carnaubais-RN); CX1 = Cambissolo Háplico (Afonso Bezerra-RN); MD = Chernossolo Rêndzico (Mossoró-RN); CX2 = Cambissolo Háplico (Baraúna-RN); CX3 = Cambissolo Háplico (Quixeré-CE); PVA2 = Argissolo Vermelho-Amarelo (Apodi-RN); VX = Vertissolo (Mossoró-RN). (2)Percentagem de fósforo sorvido para cada tempo de agitação do P com o solo.

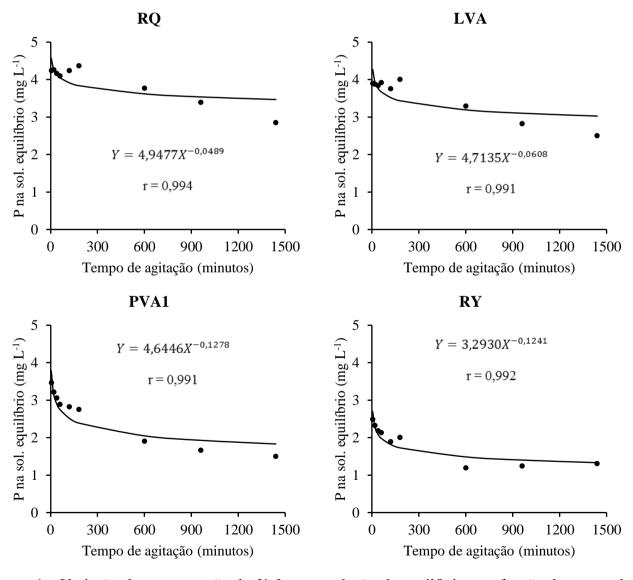


Figura 1 - Variação da concentração de fósforo na solução de equilíbrio, em função do tempo de contato do fósforo com os solos RQ, LVA, PVA1 e RY, para a concentração inicial de fósforo igual a 6 mg L⁻¹.

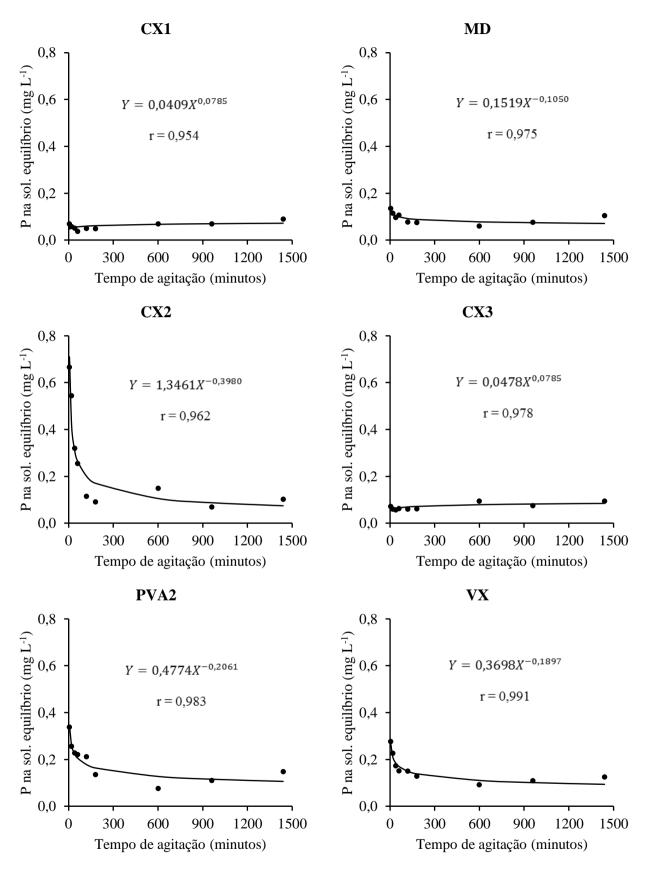


Figura 2 - Variação da concentração de fósforo na solução de equilíbrio, em função do tempo de contato do fósforo com os solos CX1, MD, CX2, CX3, PVA2 e VX, para a concentração inicial de fósforo igual a 6 mg L⁻¹.

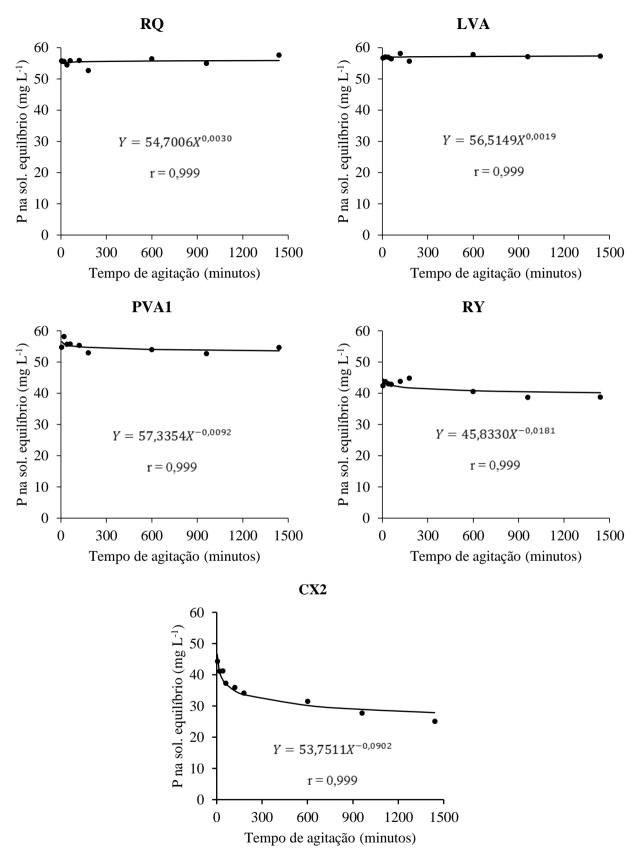


Figura 3 - Variação da concentração de fósforo na solução de equilíbrio, em função do tempo de contato do fósforo com os solos RQ, LVA, PVA1, RY e CX2, para a concentração inicial de fósforo igual a 60 mg L⁻¹.

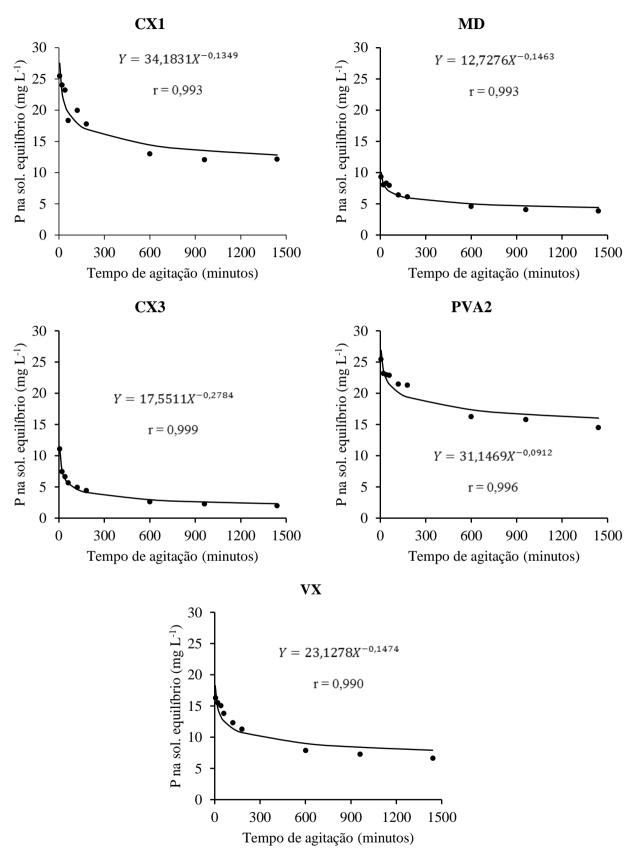


Figura 4 - Variação da concentração de fósforo na solução de equilíbrio, em função do tempo de contato do fósforo com os solos CX1, MD, CX3, PVA2 e VX, para a concentração inicial de fósforo igual a 60 mg L⁻¹.

os solos quanto à cinética de sorção de P nesses solos. No entanto, em solos do Estado da Paraíba, Santos et al. (2011) utilizaram essa mesma concentração inicial de P na solução de equilíbrio (6 mg L⁻¹) e puderam encontrar diferenças marcantes entre os solos, sendo perfeitamente possível diferenciar os solos que mais sorveram P em menores tempos. Isso pode ser explicado pelo fato dos solos utilizados por Santos et al. (2011) apresentarem valores médios de CMSP correspondente à metade dos valores de CMSP dos solos do presente trabalho.

Sob condições de baixa concentração de P na solução de equilíbrio (6 mg L⁻¹), aproximadamente 41% do P da solução foi sorvido nos primeiros cinco minutos de contato do P com os solos de menor CMSP (RQ, LVA, PVA1 e RY), enquanto nos demais solos esse valor foi de aproximadamente 96%. Na concentração inicial de P na solução de equilíbrio igual a 60 mg L⁻¹, após cinco minutos de contato do P com os solos, os solos RQ, LVA, PVA1 e RY (CMSP baixa) sorveram apenas 13% do P da solução, enquanto os solos CX1, CX2 e PVA2 (CMSP intermediária) sorveram 47% e os solos MD, CX3 e VX (CMSP elevada) sorveram 80% do P da solução (Tabela 2).

Após 24 horas de contato do P com os solos, observa-se que os solos arenosos de baixa CMSP (RQ, LVA, PVA1 e RY) sorveram, em média, 66% do P que estava na solução de 6 mg L⁻¹ de P, mas apenas 13% do P que estava na solução mais concentrada de P (60 mg L⁻¹ de P). Para os demais solos, em média, esses valores foram de 98% e 82%, respectivamente. Mesmo tendo muito P na solução inicial de equilíbrio (60 mg L⁻¹), após 24 horas, os solos MD e CX3 chegaram a sorver 94% e 97% do P da solução, respectivamente (Tabela 2). Essa capacidade elevada dos solos MD e CX3 de sorver P também pode ser inferida pelos valores elevados de CMSP desses solos (Tabela 1).

Santos et al. (2011), utilizando essa mesma concentração, observaram que alguns solos do semiárido brasileiro sorveram aproximadamente 75 % do P da solução de equilíbrio em até 45 minutos, já para os demais solos, este tempo foi de até 17 h. Esses solos possuíam, em média, metade da CMSP dos solos deste estudo. Gonçalves et al. (1985) encontraram valores de 75 % de sorção completada em um tempo de equilíbrio inferior à meia hora para solos com maiores valores de CMSP e em 12 horas para aqueles com menores valores de CMSP, enquanto Reis et al. (1995) concluíram que mais da metade do P adicionado foi sorvido na fase mais rápida, entre 30 e 90 minutos. Essas comparações devem considerar que os solos utilizados nesses trabalhos possuem valores muito diferentes de CMSP, além do fato de as soluções de equlíbrio utilizadas por esses autores possuírem diferentes concentrações de P (20 e 50 mg L⁻¹) das utilizadas neste trabalho.

Na concentração de 60 mg L⁻¹ de P, os sítios de sorção de P dos solos mais arenosos e com baixa CMSP (RQ, LVA, PVA1 e RY) ficaram saturados com P quase que instantaneamente, já nos primeiros minutos de contato do P com esses solos, principalmente nos solos RQ e LVA, nos quais as curvas de regressão ajustadas não apresentam decréscimo da concentração de P na solução em função do tempo (Figura 3). Nos solos mais argilosos e de maior CMSP (CX2, CX1, MD, CX3,

PVA2 e VX), a concentração de P da solução de equilíbrio praticamente não diminuiu mais após 600 minutos de contato do P com esses solos (Figuras 3 e 4).

Os solos MD, CX3 e VX foram os que mais sorveram P em todos os tempos de equilíbrio (Tabela 2). Além de serem os solos mais argilosos e apresentarem os maiores valores de CMSP, eles também são alcalinos e ricos em Ca²⁺ (Tabela 1). Nesses solos, provavelmente a sorção de P é mais dependente da precipitação de P com Ca²⁺ do que da adsorção de P às superfícies dos coloides do solo. Hadgu et al. (2014), trabalhando com cinco solos ricos em Ca²⁺ da região semiárida de Tigray, na Etiópia, encontraram quantidades de P-Ca superiores às formas P-Fe e P-Al, em todos os solos estudados, com exceção dos solos arenosos. Outros autores também citam a importância do Ca²⁺ na precipitação do P da solução (Hu et al., 2005; Nolla & Anghinoni, 2006; Chaves et al., 2007; Farias et al., 2009; Souza Júnior, 2012).

O modelo de regressão utilizado neste trabalho para descrever a cinética de sorção de P no solo se ajustou muito bem aos dados observados, com coeficientes de correlação acima de 0,95 para todos os solos (Tabela 3). O valor dessa constante "k" está relacionado à concentração de P na solução de equilíbrio nos primeiros instantes de contato do P com o solo, ou seja, quando o tempo tende a zero. Assim, a correlação negativa entre CMSP e "k" (Tabela 4) indica que os solos de maior CMSP possuem maior avidez para sorver P da solução. Em ambas as concentrações iniciais de P na solução de equilíbrio, os valores da constante "k" do modelo de regressão variaram bastante entre solos, verificando-se correlações elevadas e significativas da constante "k" com CMSP, P-rem e teor de argila, que são características dos solos relacionadas ao FCP (Tabela 4). Santos et al. (2011) também verificaram significâncias dessas correlações, mas constataram maiores valores dos coeficientes de correção (r) na concentração de P igual a 6 mg L-1.

Na concentração de 6 mg L⁻¹, os valores da constante "n" não se correlacionaram com características do solo que refletem o FCP. Por outro lado, na concentração de 60 mg L⁻¹, foram verificadas correlações elevadas e significativas entre os valores de "n" e de CMSP (r = 0,908**), P-rem (r = -0,918**) e argila (r = 0,720*) (Tabela 4). Assim, quanto maior a CMSP do solo, maior será o valor da constante "n". Resultados semelhantes foram obtidas por Gonçalves et al. (1985) em amostras de dez solos do cerrado do Estado de Minas Gerais com teores elevados de óxidos de ferro e de alumínio, e por Santos et al. (2011) em amostras de 12 solos do Estado da Paraíba com baixa CMSP e baixo teores de óxidos de ferro e de alumínio.

Fazendo-se a derivada primeira $\delta C/\delta t$ do modelo de regressão ajustado ($C = k.t^{-n}$), obtém-se a expressão $\delta C/\delta t = -(k.n)/(t^{n+1})$, a qual descreve exatamente a cinética ou velocidade de sorção de P no solo em função do tempo. As derivadas $\delta C/\delta t$ para os tempos de 1 minuto e 5 minutos, em ambas as concentrações iniciais de P na solução de equilíbrio, se correlacionaram bem com características do solo

relacionadas ao FCP, como CMSP e P-rem, mas não se correlacionaram significativamente ou apresentaram baixo valor do coeficiente de correlação com o teor de argila (Tabela 4).

Tabela 3 – Valores estimados das constantes do modelo de regressão não linear (C = k.t⁻ⁿ) que descreve a sorção de P nos solos em relação ao tempo de contato, nas duas concentrações iniciais de P em dez solos do semiárido

G_1_(1)	Constantes do r	nodelo $C = k.t^{-n}$	r ⁽²⁾
Solo ⁽¹⁾	K	n	r ⁽⁻⁾
	Concentração inicial	de P na solução de equilí	brio igual a 6 mg L ⁻¹
RQ	4,9477	0,0489	0,994
LVA	4,7135	0,0608	0,991
PVA1	4,6446	0,1278	0,991
RY	3,2930	0,1241	0,992
CX1	0,0409	-0,0785	0,954
MD	0,1519	0,1050	0,975
CX2	1,3461	0,3980	0,962
CX3	0,0478	-0,0785	0,978
PVA2	0,4774	0,2061	0,983
VX	0,3698	0,1897	0,991
	Concentração inicial	de P na solução de equilíb	orio igual a 60 mg L ⁻¹
RQ	54,7006	-0,0030	0,9995
LVA	56,5149	-0,0019	0,9999
PVA1	57,3354	0,0092	0,9995
RY	45,8330	0,0181	0,9986
CX1	34,1831	0,1349	0,9931
MD	12,7276	0,1463	0,9926
CX2	53,7511	0,0902	0,9979
CX3	17,5511	0,2784	0,9978
PVA2	31,1469	0,0912	0,9962
VX	23,1278	0,1474	0,9901

⁽¹⁾ RQ = Neossolo Quartzarênico (Russas-CE); LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo (Mossoró-RN); PVA1 = Argissolo Vermelho-Amarelo (Mossoró-RN); RY = Neossolo Flúvico (Carnaubais-RN); CX1 = Cambissolo Háplico (Afonso Bezerra-RN); MD = Chernossolo Rêndzico (Mossoró-RN); CX2 = Cambissolo Háplico (Baraúna-RN); CX3 = Cambissolo Háplico (Quixeré-CE); PVA2 = Argissolo Vermelho-Amarelo (Apodi-RN); VX = Vertissolo (Mossoró-RN).

(2) r = coeficiente de correlação linear simples entre os valores estimados pelo modelo e os valores observados.

Tabela 04 – Coeficientes de correlação entre os parâmetros da equação de cinética de sorção de fósforo e características do solo relacionadas ao fator capacidade de fósforo dos solos do semiárido, para as concentrações iniciais de fósforo iguais a 6 e 60 mg L⁻¹

	$\mathbf{K}^{(1)}$	n ⁽¹⁾	$\delta C/\delta t \ 1 \ min^{(2)}$	$\delta C/\delta t \ 5 \ min^{(3)}$
	Concentração	o inicial de P na sol	ução de equilíbrio igua	al a 6 mg L ⁻¹
CMSP ⁽⁴⁾	- 0,864**	- 0,043 ^{ns}	- 0,666*	- 0,772**
"a" ⁽⁴⁾	0,754**	- 0,519 ^{ns}	$0,179^{ns}$	0,354 ^{ns}
P-rem.	0,970**	$0,084^{ns}$	$0,704^{*}$	0,823**
Argila	- 0,769**	$0,232^{ns}$	- 0,525 ^{ns}	- 0,642*
δC/δt 5 min	$0,824^{*}$	$0,375^{ns}$	0,961**	-
δC/δt 1 min	$0,679^{*}$	0,553*	-	-
	Concentração	inicial de P na solu	ıção de equilíbrio igua	l a 60 mg L ⁻¹
CMSP ⁽⁴⁾	- 0,912**	0,908**	0,672*	0,601*
"a" ⁽⁴⁾	0,527 ^{ns}	- 0,411 ^{ns}	- 0,600*	- 0,680*
P-rem.	0,918**	- 0,918**	- 0,790**	- 0,740**
Argila	- 0,724**	0,720**	0,509**	0,475ns
δC/δt 5 min	- 0,439 ^{ns}	$0,704^{*}$	0,984**	-
δC/δt 1 min	- 0,518 ^{ns}	0,806**	-	-

(¹)Constantes do modelo $C = k.t^{-n}$ ajustado para cada solo, em que C é a concentração final de P na solução de equilíbrio (mg L^{-1}), t = tempo de equilíbrio do P com o solo (minuto). (²)Derivada primeira do modelo $C = k.t^{-n}$, em relação ao tempo $[\delta C/\delta t = -(k.n)/(t^{n+1})]$ de um minuto. (³)Derivada primeira do modelo $C = k.t^{-n}$, em relação ao tempo $[\delta C/\delta t = -(k.n)/(t^{n+1})]$ de cinco minutos. (4)Constante da Isoterma de Langmuir, em que CMSP é a capacidade máxima de sorção de P no solo, e "a" é a constante associada à "energia de sorção" do P no solo.

A figura 5 mostra a variação da cinética ou velocidade de sorção do P em função do tempo, para os solos RY (CMSP baixa) e VX (CMSP elevada), em ambas as concentrações iniciais de P na solução de equilíbrio. Nos primeiros instantes de contato do P com o solo, a cinética de sorção de P do solo RY foi bem maior que a do solo VX sob baixa concentração de P na solução (6 mg L⁻¹), mas na concentração de P igual a 60 mg L⁻¹ esse comportamento se inverteu, com o solo VX apresentando cinética de sorção de P muito maior que a verificada para o solo RY. Em ambas as concentrações, tanto para o solo RY como para o solo VX, a cinética de sorção de P cai drasticamente nos primeiros cinco minutos de contato do P com o solo, sendo que a partir desse tempo a velocidade de sorção de P fica baixa (próximo de zero) e tende a ficar constante ao longo dos primeiros 60 minutos de contato do P com os solos (Figura 5). Na concentração de P igual a 60 mg L⁻¹, a cinética de sorção de P foi mais elevada nos dois solos (Figura 5). O solo RY inicia a sorção com aproximadamente o dobro da velocidade quando comparado com a concentração de P igual a 6 mg L⁻¹, sendo que essa velocidade diminui drasticamente até atingir o ponto de equilíbrio (saturação dos sítios de sorção de P).

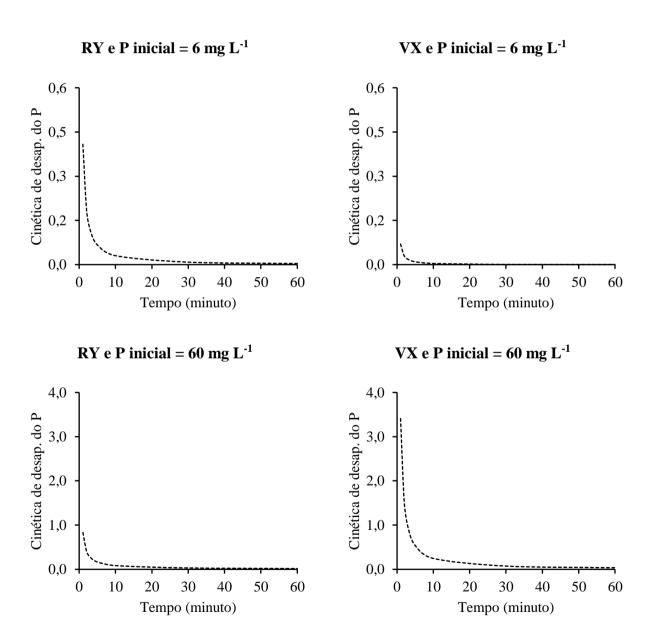


Figura 05 – Variação da cinética (δC/δt) de desaparecimento do fósforo (P) da solução de equilíbrio, em função do tempo de agitação do P com os solos Neossolo Flúvico (RY) e Vertissolo Háplico (VX), para as concentrações iniciais de P iguais a 6 e 60 mg L⁻¹.

O solo VX inicia a sorção de P com uma velocidade aproximadamente 35 vezes maior que na concentração de 6 mg L⁻¹, e em seguida diminui bastante até os dez primeiros minutos de contato do P com o solo, até atingir o ponto de equilíbrio (saturação dos sítios de sorção de P). Essa maior velocidade inicial de sorção na concentração de 60 mg L⁻¹ nos dois solos pode ser atribuída à maior concentração de P em solução, favorecendo o processo de sorção. Nesse caso, o solo RY, que tem CMSP baixa, saturou todos os seus sítios de sorção mais rápido que o VX, o qual tem CMSP elevada. Esses dados são semelhantes aos encontrados por Zhang et al. (2015), os quais observaram rápido incremento na sorção de P nos dez primeiros minutos de contato do P com oito solos da China. Esses autores também observaram que após 20 a 40 minutos de contato do P com os solos, o valor da sorção tendeu a ficar constante, denotando o equilíbrio.

4. CONCLUSÕES

A cinética de sorção de fósforo foi muito grande nos primeiros instantes de contato do fósforo com os solos, decresceu drasticamente nos primeiros cinco minutos de contato do fósforo com esses solos, mas em seguida tendeu a se estabilizar em um valor próximo de zero ao longo do tempo;

A quantidade de fósforo sorvido no solo e a velocidade dessa sorção foi maior nos solos de maior capacidade tampão de fosfato.

5. LITERATURA CITADA

Alvarez V., V. H.; Novais, R. F.; dias, L. E.; Oliveira, J. A. Determinação e uso do fósforo remanescente. Boletim Informativo. SBCS, v. 25, p. 27-32, 2000.

Arruda, J. A. de; Estrela, J. W. de M.; Freire, J. L. de O.; Santos, S. J. de A. Fósforo remanescente em solos do Seridó Paraibano. Revista Principia, n. 35, p. 42-49, 2017.

Barros, A. C. R. de. Efeito do fogo florestal na fixação de fósforo no solo sub-superficial. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2011. 89 p. Dissertação Mestrado.

Braga, J. M. & Defelipo, V. B. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. Revista Ceres, v. 21, p. 73-85, 1974.

Chaves, L. H G.; Chaves, I. de B.; Mendes, J. da S. Adsorção de fósforo em materiais de Latossolos e Argissolo. Revista Caatinga, v. 20, p. 104-111, 2007.

- Chaves, L. H G.; Chaves, I. de B.; Nascimento, A. K. S. de; Sousa, A. E. C. Características de adsorção de fósforo em Argissolos, Plintossolos e Cambissolos do Estado da Paraíba. Engenharia Ambiental, v. 6, p.130-139, 2009.
- Donagema, G. K. et al. Manual de métodos de análise de solos. Dados eletrônicos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. (Documentos/Embrapa Solos, ISSN 1517-2627; 132). Acesso: 10-06-2014 < HTTP://www.cnps.embrapa.br/publicacoes/>.
- Farias, D. R. de; Oliveira, F. H. T. de; Santos, D.; Arruda, J. A. de; Hoffmann, R. B.; Novais, R. F. Fósforo em solos representativos do Estado da Paraíba. I Isotermas de adsorção e medidas do fator capacidade de fósforo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 33, p. 623-632, 2009.
- Gonçalves, J. L. M.; Firme, D. J.; Novais, R. F.; Ribeiro, A. C. Cinética de adsorção de fósforo em solos do Cerrado. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 9, p. 107-111, 1985.
- Gonçalves, J. L. M.; Novais, R. F.; Barros, N. F.; Neves, J. C. L.; Ribeiro, A. C. Cinética de transformação de fósforo-lábil em não-lábil, em solos de Cerrado. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 13, p. 13-24, 1989.
- Hadgu, F.; Gebrekidan, H.; Kibret, K.; Yitaferu, B. Study of phosphorus adsorption and its relationship with soil properties, analyzed with Langmuir and Freundlich models. Agriculture, forestry and fisheries, vol. 3, p.40-51, 2014.
- Hu, C.; Zhang, T.; Huang, Y.; Dahab, M.; Surampalli, R. Effects of Long-Term Wastewater Application on Chemical Properties and Phosphorus Adsorption Capacity in Soils of a Wastewater Land Treatment. Faculty Publications. 7, 2005. Environmental Science & Technology, v. 39, p. 7240-7245, 2005.
- Matos, C. H. de L.; Melo, V. F.; Uchôa, S. C. P. Nascimento, P. P. R. R; Pereira, R. A. Phosphorus adosrption in soils under forest and savanna from Northern Amazon, Brazil. Semina: Ciências Agrárias, v. 38, p. 2909-2920, 2017.
- Meurer, E. J.; Rhenheimer, D.; Bissani, C. A. Fenômenos de sorção em solos. In: Meurer, E. J. Fundamentos de Química do solo. 3ª. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. Cap. 5, p. 117-162.
- Nolla, A. & Anghinoni, I. Atividade e especiação química na solução afetadas pela adição de fósforo em Latossolo sob plantio direto em diferentes condições de acidez. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 30, p. 955-963, 2006.
- Novais, R. F.; Smyth, T. J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399 p.
- Oliveira, A. A. S. de. Efeito da concentração de fósforo da solução de equilíbrio utilizada para análise de fósforo remanescente em solos da região Nordeste do Brasil. Mossoró: UFERSA, 2017. 47 p. Dissertação Mestrado.
- Panda, D.; Mohapatra, J. S.; Misra, C. & Panda, N. Movement and retention of phosphate in Lateritic soil cores. Journal of the Indian Society of Soil Science, v. 26, p.25-32, 1978.
- Pinto, F. A.; Souza, E. D. de; Paulino, H. B.; Curi, N.; Carneiro, A. C. P-sorption and desorption in savanna brazilian soils as a support por phosphorus fertilizer management. Ciência e Agrotecnologia, v. 37, p. 521-530, 2013.

- Reis, C.; Fabris, J. D.; Novais, R. F.; Bahia Filho, A. F. C.; Santana, D. P.; Curi, N.; Coey, J. M. D. Cinética de sorção de fósforo em alguns solos de Minas Gerais. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 19, p. 337-344, 1995.
- Santos, H. C.; Oliveira, F. H. T. de; Salcedo, I. H.; Souza, A. P. de; Silva, V. D. da M.; Kinetics of phosphorus sorption in soils the state of Paraíba. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 35, p. 1301-1310, 2011.
- Santos, H. C.; Oliveira, F. H. T. de; Souza, A. P. de; Salcedo, I. H.; Silva, V. D. M. Phosphorus availability as a function of its time of contact with different soils. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 20. N. 11, p. 996-1001. 2016.
- Silva Rossi, M. M.; Rollán, A. A.; Bachmeier, O. A. Available phosphorus in the central area of the Argentinean Pampas. 2: Kinetics of adsorption and desorption of phosphorus under different soil and management environments. Spanish Journal of Soil Science, v. 6, p. 145-157, 2016.
- Sims, J. T. & Pierzynski, G. M. Chemistry of phosphorus in soils. In: Tabatabai, M. A. & Sparks, D. L. Chemical processes in Soils. Madison: SSSA, 2005. Cap. 2, p.151-192.
- Singh, R.; Moller, M. R. F.; Ferreira, W. A. Cinética de sorção de fósforo em solos dos trópicos úmidos da Amazônia. Revista brasileira de Ciência do Solo. 7, 227-231, 1983.
- Souza Júnior, R. F. de; Oliveira, F. H. T de; Santos, H. C.: Freire, F. J.; Arruda, J. A. de. Frações de fósforo inorgânico do solo e suas correlações com o fósforo quantificado por extratores e pelo milho. Revista brasileira de ciência do solo, v. 36, p. 159-169, 2012.
- Tamungang, N. E. B.; David, M. A.; Alakeh, M. N. Adalbert, O. A. Phosphorus adsorption isotherms in relation to soil characteristics of some selected volcanic affected soils of Foumbolt in the West Region of Cameroon. International Jornal of Soil Science, v.11, p. 19-28, 2016.
- Zhang, L.; Loáiciga, H. A.; Xu, M.; Du, C.; Du, Y. Kinetics and mechanisms of phosphorus adsorption in soils from diverse ecological zones in the source área of a drinking-water reservoir. International Journal of Environmental Research and Public Health, v. 12, p. 14312-14326, 2015.