

# EQUILÍBRIO IÔNICO E CAPACIDADE DE TROCA DE CATÍONS, DE ALGUNS SOLOS, EM FUNÇÃO DO pH E DOS TEORES DE CÁLCIO E MAGNÉSIO

CARLOS ALBERTO VASCONCELLOS  
Engenheiro-Agrônomo

Orientador: Dr. Toshiaki Kinjo

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

PIRACICABA  
Estado de São Paulo - Brasil  
Novembro, 1976

À minha filha Alessandra

e ao seu sorriso,

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor, Dr. Toshiaki Kinjo, pela amizade e orientação;
- Aos Professores, Dr. Bernardo Van Raij e Dr. Klaus Reichardt, pelas sugestões;
- À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" , e à Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, pela oportunidade oferecida;
- Ao Engenheiro-Agrônomo, M.S. Francisco Kruger, pela colaboração nas análises de cloreto;
- Ao Sr. Vinicius Ferraz, Srtas. Wanda Maria Zanchetta e Angela Foltran, pelos auxílios em análises de laboratório;
- Aos Senhores Angelo Smaniotto, Angelo José Coral e Waldemar Tomaz, pela valiosa colaboração e amizade;
- À minha esposa, pela compreensão, amizade e estímulo;
- Aos meus pais e irmãos;
- À Maria Izalina Ferreira Alves e Milton de Oliveira, pelo trabalho de datilografia e confecção dos desenhos, respectivamente.
- A todos aqueles que acreditaram em mim e, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização da presente Tese.

# C O N T E Ú D O

	Pag.
LISTA DAS TABELAS .....	vi
LISTA DAS FIGURAS .....	vii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1 - Capacidade de Troca Iônica .....	3
2.1.1 - Natureza dos íons .....	5
2.1.2 - Natureza da superfície trocadora .....	6
2.2 - Equações para Estudo de Equilíbrio Iônico .....	14
2.3 - Distribuição das Cargas Elétricas na Superfície Trocadora .....	21
2.3.1 - Teoria de Gouy para a dupla camada difusa ..	22
2.3.2 - Modelo de Stern para a dupla camada difusa ..	26
2.4 - Considerações Gerais .....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
3.1 - Solos .....	35
3.2 - Caracterização Química dos Solos .....	40
3.3 - Determinação do Equilíbrio entre o Cálcio e o Magnésio	42
3.3.1 - Metodologia .....	42
3.3.2 - Determinação do cálcio e do magnésio .....	45
3.4 - Determinação da Carga Positiva e Negativa dos Solos..	45
3.4.1 - Determinação de cloretos (cargas negativas)..	46
3.4.2 - Determinação de $H^+$ e $OH^-$ adsorvidos .....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	48
4.1 - Características Químicas dos Solos .....	48
4.2 - Equilíbrio Iônico entre o Cálcio e o Magnésio .....	54
4.2.1 - Isotermas de troca .....	54



	Pág.
4.2.2 - Coeficiente de seletividade .....	62
4.2.3 - Estudos termodinâmicos .....	65
4.3 - CTC em Função do pH e da Concentração de Equilíbrio..	76
4.4 - Cargas Elétricas dos Solos. Ponto de Carga Zero .....	87
5. CONCLUSÕES .....	96
RESUMO .....	98
SUMMARY .....	101
BIBLIOGRAFIA CITADA .....	103

LISTA DAS TABELAS

TABELA		Pág.
1	Composição granulométrica dos solos estudados ...	39
2	Soluções de cálcio e de magnésio usadas na determi nação do equilíbrio catiônico .....	43
3	Algumas características químicas dos solos estuda dos .....	49
4	Relações entre a fração de magnésio na superfície troçadora em função de sua fração na solução de equilíbrio .....	55
5	Coefficiente de seletividade para o equilíbrio en tre cálcio e magnésio à temperatura de 25°C .....	63
6	Constante de equilíbrio e energia livre de Gibbs em diversos solos, principalmente em função do pH	69
7	Coefficiente de atividade dos íons adsorvidos como uma função da fração do magnésio na superfície tro çadora .....	74
8	Cargas negativas e positivas em função da concentra ção do pH do íon na solução de equilíbrio .....	78
9	Análise estatística para os tratamentos comuns en tre $\text{CaCl}_2$ e $\text{MgCl}_2$ a 0,02 M .....	83

LISTA DAS FIGURAS

FIGURA		Pág.
1	Esquema mostrando um cristal de argila e a força de atração uniforme .....	21
2	Variação do potencial na dupla camada difusa segundo o modelo de Stern .....	27
3	Relação entre a concentração iônica e a distância da superfície trocadora .....	33
4	Relação existente entre CTC/100 g de argila e C/100 g de argila .....	51
5	Relação entre o teor de Ca-eq.mg/100 g de solo e a porcentagem de C orgânico .....	52
6	Isotermas de troca para o equilíbrio entre Ca e Mg no solo GPH .....	57
7	Isotermas de troca para o equilíbrio entre Ca e Mg no solo TRE .....	58
8	Isotermas de troca para o equilíbrio entre o Ca e o Mg no solo LR .....	59
9	Isotermas de troca para o equilíbrio entre o Ca e o Mg no solo PVA .....	60
10	Coeficiente de seletividade em função da fração equivalente do Mg na superfície trocadora. Solo GPH .....	66

FIGURA

Pág.

11	Coeficiente de seletividade em função da fração equivalente do Mg na superfície trocadora. Solo TRE .....	66
12	Coeficiente de seletividade em função da fração equivalente do Mg na superfície trocadora. Solo LR .....	67
13	Coeficiente de seletividade em função da fração equivalente do Mg na superfície trocadora. Solo PVA .....	67
14	Coeficiente de atividade dos íons adsorvidos em função da fração equivalente do magnésio adsorvido. Solo GPH .....	70
15	Coeficiente de atividade dos íons adsorvidos em função da fração equivalente do magnésio adsorvido. Solo TRE .....	71
16	Coeficiente de atividade dos íons adsorvidos em função da fração do magnésio adsorvido. Solo LR.	72
17	Coeficiente de atividade dos íons adsorvidos em função da fração equivalente do magnésio adsorvido. Solo PVA .....	73
18	Variação da CTC em função do pH e da concentração de equilíbrio para o solo GPH .....	79
19	Variação da CTC em função do pH e da concentração de equilíbrio para o solo TRE .....	80

FIGURA		Pág.
20	Variação da CTC em função do pH e da concentração de equilíbrio para o solo LR .....	81
21	Variação da CTC em função do pH e da concentração de equilíbrio para o solo PVA .....	82
22	Variação das cargas negativas permanentes em função da raiz quadrada da concentração .....	86
23	Variação da carga negativa total (permanente + dependente) em função da raiz quadrada da concentração .....	86
24	Carga elétrica líquida do solo GPH, medida em soluções de $\text{CaCl}_2$ , e a determinação do ponto de carga zero .....	89
25	Carga elétrica líquida do solo TRE, medida em soluções de $\text{CaCl}_2$ , e a determinação do ponto de carga zero .....	89
26	Carga elétrica do solo LR, medida em soluções de $\text{CaCl}_2$ , e a determinação do ponto de carga zero ..	90
27	Carga elétrica do solo PVA, medida em soluções de $\text{CaCl}_2$ , e a determinação do ponto de carga zero ..	90
28	Carga elétrica dos solos, medida em soluções de $\text{MgCl}_2$ .....	92

## 1. INTRODUÇÃO

De um modo geral, ao se indagar sobre a capacidade de troca iônica de um solo, as principais respostas envolvem tão somente o aspecto quantitativo da questão. Todavia, o equilíbrio entre os diversos íons pode trazer maiores contribuições ao conhecimento químico de um solo, favorecendo seu melhor manejo e adequação ao cultivo das plantas.

O equilíbrio entre o cálcio e o magnésio, por exemplo, apresenta resultados discordantes da opinião comum de que o cálcio seria o cátion dominante e retido preferencialmente na maioria dos solos cultivados. HUNSAKER e PRATT (1971), procurando qualificar as causas destas variações de preferência, verificaram que a presença do alumínio em argilas montmorilonitas e de gibsite em caolinita aumentava a preferência de cálcio pelos respectivos minerais, comparativamente ao magnésio.

Ainda neste aspecto, pode-se reportar ao trabalho de SALMON (1964) no qual, conforme o autor, o cálcio é retido mais for-

temente do que o magnésio, em solos com elevado teor de matéria orgânica.

Em consequência, o cálcio seria adsorvido preferencialmente às cargas pH dependentes; observação importante para solos onde a carga da superfície trocadora é, na sua maioria, dependente do pH.

É comum, contudo, a citação de maiores valores de CTC obtidos em presença de magnésio do que em presença de cálcio. As explicações enfocam a adsorção de forma  $Mg(OH)^+$  um tanto imprópria para solos com elevado teor de acidez ativa e potencial.

Por outro lado, subdividindo-se a camada positiva, da dupla camada difusa, em camada de Gouy e de Stern, verifica-se que tanto a valência como a concentração e o tamanho do íon influenciam na determinação da capacidade de troca e do equilíbrio iônico.

O objetivo do presente trabalho, portanto, foi estudar o equilíbrio iônico e a CTC, obtidos através dos íons cálcio e magnésio, em quatro unidades de solos do Estado de São Paulo, procurando justificar as variações encontradas em função da estabilidade do elemento dentro da dupla camada difusa.

A validade do trabalho pode ser verificada através do largo emprego de calcário dolomítico, com teores variáveis de magnésio, principalmente em áreas sob cerrado.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 - Capacidade de Troca Iônica.

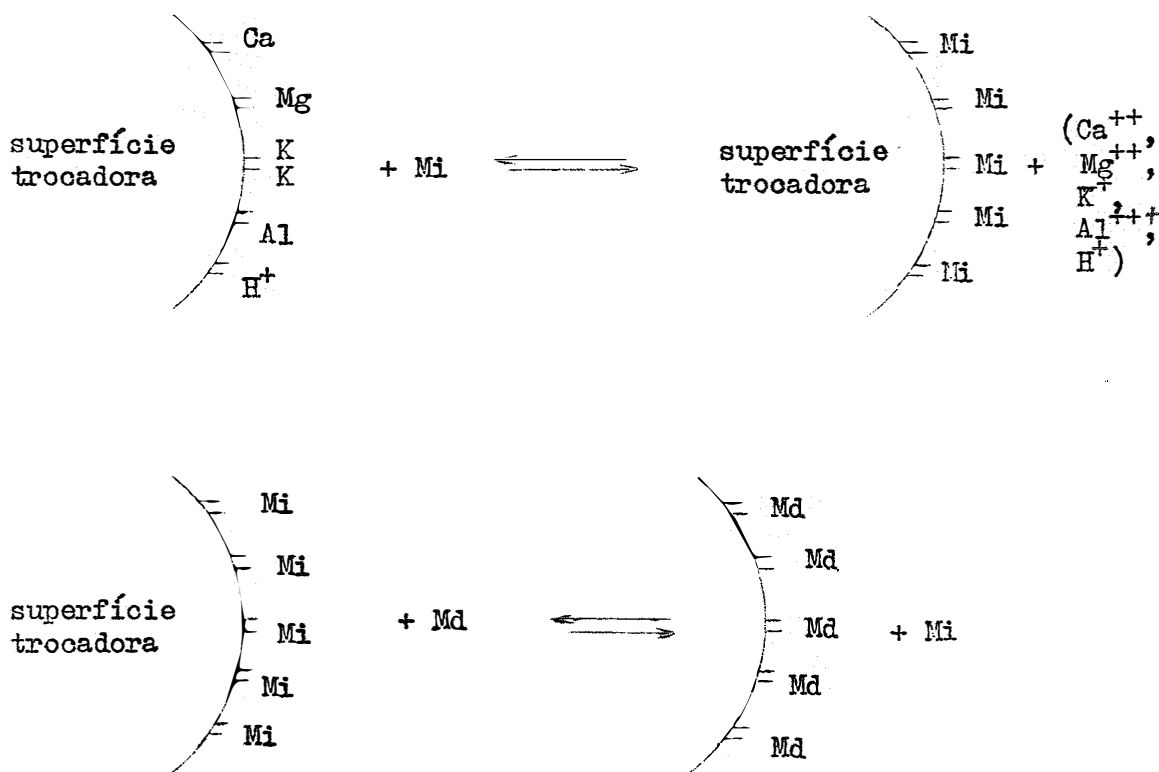
O solo pode ser considerado como constituído por duas fases distintas: a fase sólida e a fase líquida. A fase sólida, composta pela fração mineral e orgânica; a líquida, pela solução do solo. Em cada uma destas fases e, principalmente, na interface, ocorrem reações que favorecem ou limitam o crescimento vegetal. Uma delas, de troca entre as duas fases, tem sido extensivamente estudada e empregada, tanto nas caracterizações das unidades de solos como no atributo de interesse prático, em estudos envolvendo a nutrição vegetal e a adubação. A reação de troca é possível graças à existência de cargas na superfície dos colóides (partículas menores que 0,002 mm). Entretanto, conforme Whitt e Baver (1930), citados por BLACK (1968), o silte também contribui com a CTC do solo. Desta forma, procurando maior amplitude na especificação da superfície responsável pela adsorção de íons no solo, será usado o termo superfície trocadora para englo-



bar todos os constituintes envolvidos na CTC dos solos.

A determinação da CTC da superfície trocadora é normalmente estudada por saturação do solo com um cation índice, o qual é posteriormente deslocado por outro e então determinado.

Esquemáticamente, pode ser representado do seguinte modo:



onde, (Ca, Mg, K, Al e H) são os cations adsorvidos;

Mi e Md - o ion índice e deslocante, respectivamente.

No esquema, pode-se verificar a possibilidade da CTC ser determinada tanto pelo decréscimo na concentração inicial do Mi

como pela soma dos cátions liberados por Mi e pela concentração de Mi deslocado por Md (BITTENCOURT, 1975).

Visto sob tal aspecto, parece de fácil determinação e interpretação. Entretanto, várias indagações poderão ser feitas, principalmente no que se refere à natureza dos cátions índice e deslocante, à natureza da superfície trocadora, à força de adsorção, ao pH do meio, tempo de contato, relação solo/solução, etc.

Estas indagações ressaltam-se quando se tem como objetivo analisar apenas os íons trocáveis e não aqueles que entram naturalmente na composição da fase sólida do solo - íons não trocáveis. Para melhor compreensão serão discriminadas:

2.1.1 - Natureza dos íons;

2.1.2 - Natureza da superfície trocadora.

#### 2.1.1 - Natureza dos íons

Com relação à natureza dos íons índices e deslocantes, BROWER e TRUOG (1940) apresentam resultados que ilustram um lado da problemática. Os referidos autores citam maiores resultados para as determinações da CTC com cátions bivalentes do que com cátions monovalentes. Supõem-se, no caso, haver formação de bases com a superfície trocadora. O magnésio, por exemplo, pode estar adsorvido à superfície na forma de  $MgOH^+$ . Por outro lado, deve-se também dar atenção à seletividade iônica, na qual a adsorção de um íon preferencial re-

quer uma alta concentração de outro íon não preferencial para que o íon preferencial seja deslocado.

Sobre a série preferencial de troca, há o clássico trabalho de Gedroiz (1918), citado por RUSSEL e RUSSEL (1959), onde se verifica que, sem dúvida alguma, as superfícies trocadoras retêm os diferentes íons com diferentes intensidades. Pode-se dizer, por exemplo, que um solo saturado com  $\text{Ca}^{++}$  não terá este íon facilmente deslocado por sódio, a não ser que outras circunstâncias, como concentração e razão solo/solução, venham influenciar.

Nesta série preferencial de troca deve-se dar atenção, também, ao raio iônico simples e ao raio iônico hidratado (WIKLANDER, 1964).

### 2.1.2 - Natureza da superfície trocadora

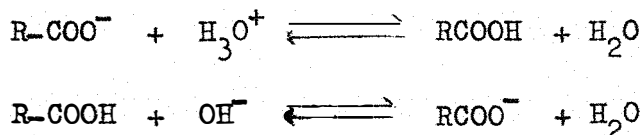
A natureza da superfície trocadora influenciando na adsorção iônica poderá ser melhor visualizada através da caracterização dos principais componentes envolvidos na superfície trocadora:

- A. Matéria Orgânica
- B. Argilas Minerais
- C. Óxidos

## A. Matéria Orgânica

Em função de sua origem e grau de decomposição, de acordo com os dados obtidos por diversos autores (BROADBENT, 1953; VAN RAIJ, 1969), a CTC da matéria orgânica pode variar desde 60-70 até 300-400 eq.mg/100 g de material. Para as condições do Estado de São Paulo, a CTC da matéria orgânica varia de 190 a 400 eq.mg/100 g de material, o que representa uma contribuição média de 74% da CTC do solo para amostras superficiais (VAN RAIJ, 1969).

A capacidade de troca de cátions da matéria orgânica reside nos grupos carboxílicos, fenólicos, enólicos, imidas e, possivelmente, em um ou dois outros (BROADBENT, 1953). Seu valor é dependente do pH, isto é, a CTC da matéria orgânica cresce com o aumento do pH. Desta forma:



onde R é um radical orgânico qualquer;  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ , os íons determinantes do potencial.

No momento, é de interesse salientar as seletividades da matéria orgânica por determinados íons. Assim, podem ser mencionados diversos trabalhos como o de Schachschabel (1940), citado por BLACK (1968), onde se verifica uma preferência pelo cálcio sobre o amônio em ácidos húmicos. Esta mesma preferência foi verificada para as

argilas montmorilonita e caulinita. A muscovita, entretanto, apresenta preferência pelo amônio. SALMON (1964) encontrou em solos orgânicos maior preferência pelos íons bivalentes comparativamente aos monovalentes. Entre o cálcio e o magnésio, o autor menciona que o cálcio é mais fortemente adsorvido, concordando com as conclusões apresentadas por HUNSAKER e PRATT (1971).

Paralelamente, podem ser tiradas conclusões semelhantes no trabalho apresentado por PRATT e BAIR (1962) em 31 solos ácidos da Califórnia. No referido trabalho, pode-se constatar que a razão entre o Na e o Ca adsorvidos aumenta com o decréscimo do pH, ou seja, o teor de  $\text{Ca}^{++}$  apresenta uma redução maior do que o teor de sódio. Desta forma, poderia supor-se que as cargas pH dependentes estariam apresentando maior preferência pelo cálcio.

Estas observações são de importância fundamental para solos de região tropical e sub-tropical. Assim, VERDADE (1956) conclui que a CTC da matéria orgânica representa de 30 a 40% da CTC total em alguns solos argilosos do Estado de São Paulo; nos solos arenosos, de 50 a 60%. Por outro lado, KINJO (1967), também para solos do Estado de São Paulo, assume que a CTC dependente do pH entre 4 e 7 pode ser atribuída quase que totalmente à matéria orgânica.

As explicações para esta adsorção preferencial, conforme SALMON (1964), residem, provavelmente, na ionização polifuncional da matéria orgânica. Jarunov (1937) e Marshall (1954), citados por SALMON (1964), sugerem que diferentes pontos de troca possuem dife-

rentes forças atrativas. Assim, os íons mais fortemente adsorvidos estariam associados aos pontos de maior força atrativa; os íons mais fracamente adsorvidos, com os de menor força. Aumentando, portanto, a saturação com os íons mais fracamente adsorvidos, haverá troca apenas nos pontos de fraca adsorção, dificultando cada vez mais a liberação dos íons fortemente adsorvidos.

## B. Minerais de Argila

A fração argila de um solo contém diferentes minerais cuja capacidade de troca iônica varia de maneira considerável. De conformidade com GRIM (1953), a CTC de 100 g de diferentes argilas é, aproximadamente, 3-15 eq.mg para a caulinita; 10 a 40 eq.mg para illita e clorita; 80 a 150 eq.mg para a montmorilonita e de 100 a 150 eq.mg para a vermiculita.

Basicamente, são diferenciadas conforme o número de arranjos dos tipos fundamentais, ou seja, tetraedros de sílica e octaedros de alumina. Assim, pode-se encontrar argilas com duas camadas, sendo uma de tetraedros de sílica e outra de octaedros de alumina. São argilas do grupo das caulinitas, ou do tipo 1:1, e predominantes nos solos da região tropical e sub-tropical.

Quando o arranjo engloba três camadas, duas de tetraedros de sílica envolvendo uma camada de octaedro de alumina, tem-se as argilas do grupo das montmorilonitas, ou do tipo 2:1.

As diversas hipóteses para o aparecimento das cargas elétricas (substituição isomórfica, fenômeno das faces quebradas e dissociação dos grupos  $AlOH$  e  $SiOH$ ) podem levar à inferência de que existem pontos de adsorção com diferentes forças atrativas. Assim é que BECKETT (1965), trabalhando com solos com predominância de montmorilonita na fração argila, infere a presença de pontos específicos com alta capacidade de retenção de cálcio, comparativamente à retenção de magnésio. Esta preferência, entretanto, poderia estar relacionada à matéria orgânica do solo cujo teor era de 3,1%. SALMON (1964) demonstra este aspecto ao comparar a adsorção preferencial de duas argilas (bentonita e illita) com um solo orgânico. Nas argilas, o cálcio e o magnésio foram igualmente adsorvidos; nos solos minerais e orgânicos, houve predominância pela adsorção de cálcio. Todavia, PETERSON et alii (1965) caracterizam a preferência pelo cálcio, em vermiculita, até uma saturação de 40% em magnésio. Posteriormente, há uma nítida preferência pelo íon magnésio.

Os resultados apresentados por BAWEJA e McLEAN (1975), apesar de concordarem com maior preferência na adsorção de cálcio pela caulinita e vermiculita, em comparação com o potássio, levam a visualizar um novo aspecto em relação às cargas pH-dependentes e permanentes. Assim, conforme os autores, o  $H^+$  apresenta-se, preferencialmente, adsorvido pelas cargas pH-dependente; os íons, cálcio e potássio, pelas permanentes.

BARSHAD (1960a e 1960b) propõe o íon Mg como um íon de substancial importância na CTC total de várias argilas acidificadas. A razão entre Ca/Mg trocável possui uma tendência a diminuir quando o teor de Mg aumenta, o que é comum para solos ricos em vermiculita, biotita, clorita e crisolita. Por outro lado, a relação tende a aumentar quando o solo possui altos teores de montmorilonita, caulinita e haloisita.

A importância apresentada por BARSHAD (1960a e 1960b) refere-se ao processo de intemperização. Há uma constante troca do  $H^+$  adsorvido pelo  $Mg^{++}$  ou  $Al^{+++}$  octaedral. Quanto maior o teor de alumínio  $Al(OH)_x^{(3-x)+}$  menor o teor de  $Mg^{++}$ . Os resultados apresentados por McCLELLAND (1951) demonstram que, à medida que se aumenta a superfície específica, aumenta-se a possibilidade de troca do  $Mg^{++}$  pelo  $H^+$ .

HUNSAKER e PRATT (1971) citam que a argila montmorilonita, tratada com alumínio, possui alta preferência pelo íon cálcio, comparativamente ao magnésio. As alofanas, solos orgânicos e com altos teores de materiais amorfos ou caulinita + gibsitita, também demonstram esta preferência.

Deve-se salientar que a gibsitita forma-se em solos sujeitos a forte lixiviação e boa drenagem. Portanto, em regiões tropicais e sub-tropicais, é comum a ocorrência deste óxido, tendo os plagioclásios e a caulinita como fontes de origem (JACKSON, 1964, PINTO, 1972).



Por outro lado, muito embora não concordando com as conclusões apresentadas por BAWEJA e MoLEAN (1975), as cargas pH dependentes parecem tomar parte na distinção da adsorção iônica. Conforme ENDREDY e QUAGRAINE (1960), enquanto a caulinita apresenta preferência por cátions bivalentes quando comparados com os monovalentes, a montmorilonita não o apresenta. Esta preferência apresentada pela caulinita pode ser caracterizada pela participação do grupo Si-OH.

VAN RAIJ (1971) e VAN RAIJ e FEECH (1972) demonstraram, para solos do Estado de São Paulo, haver uma dependência das cargas pH-dependentes, tanto em função da concentração eletrolítica como do íon presente.

### C. Óxidos

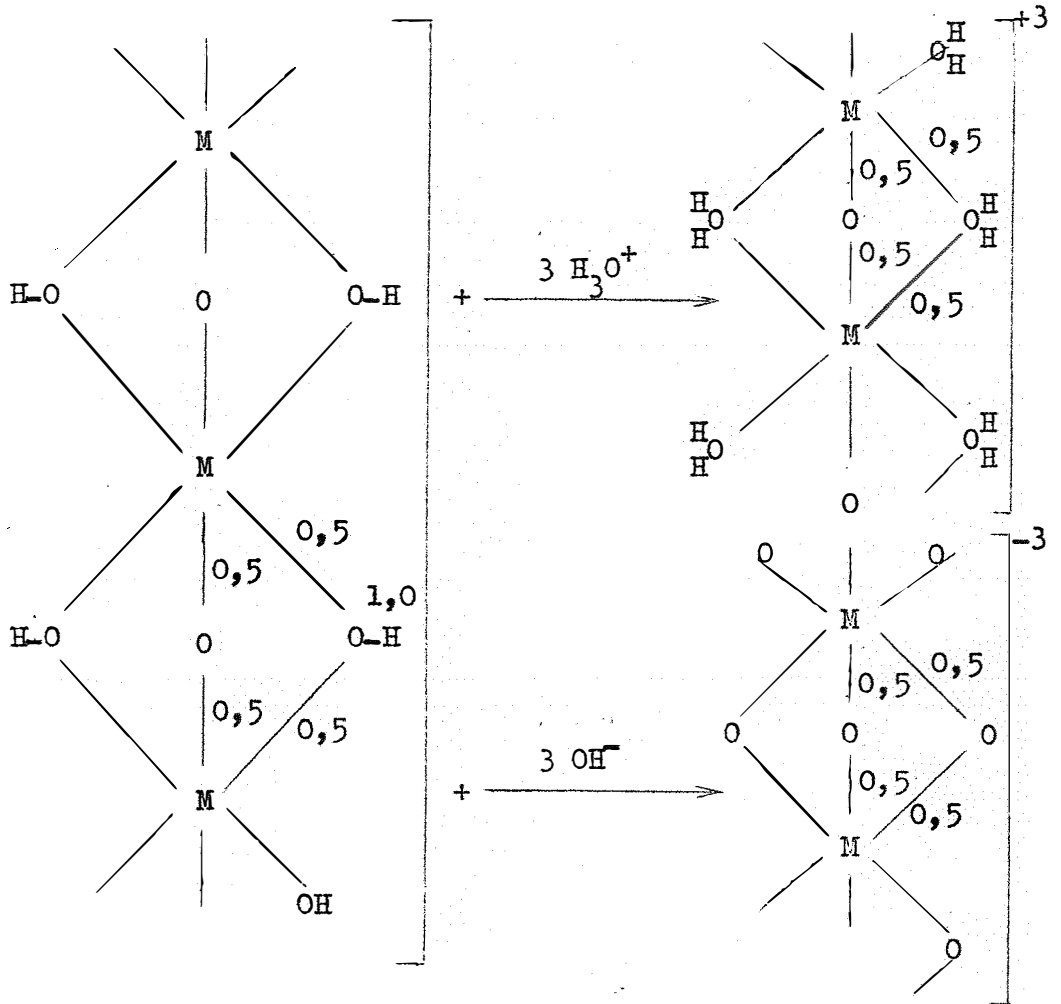
Nos solos que se desenvolvem sob clima de alta precipitação e apresentam boa drenagem, a sílica tende a se mobilizar e a se lixiviar mais rapidamente do que o Al, Fe e Ti. O resultado deste processo é uma acumulação de colóides enriquecidos com óxidos de Al, Fe e Ti. Estas substâncias inorgânicas coloidais aparecem no solo numa escala variável entre o estado amorfo e o cristalino (JACKSON, 1964).

No estado amorfo encontram-se as alofanas, no estado gel, os silicatos de alumínio e quantidades variáveis de outros cons

tituintes, incluindo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Possuem alta capacidade para adsorver íons; as cargas são pH-dependentes e originadas na dissociação de grupos  $\text{SiOH}$  e  $\text{AlOH}$  (MITCHELL et alii, 1964).

Dentre os óxidos cristalinos, citam-se a gibsitita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) do grupo de alumínio, a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a goetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) do grupo de ferro. Tendem a ocorrer na forma amorfa e, gradualmente, transformam-se na forma cristalina, à medida que seu teor aumenta. Estas são as formas frequentemente encontradas em solos de regiões tropicais e sub-tropicais, tomando parte e influenciando em numerosas reações químicas de importância fundamental à fertilidade dos solos (JACKSON, 1964).

A variação das cargas dos óxidos de ferro e alumínio do solo, em função do pH, pode ser esquematizada do seguinte modo:



Portanto, ao receber prótons, as cargas tornam-se positivas; ao doar, negativas.

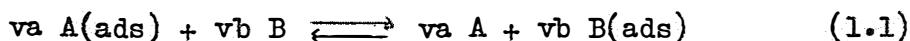
## 2.2 - Equações Para Estudo de Equilíbrio Iônico

Diversas teorias e equações têm sido usadas para explicar a distribuição de íons entre a fase sólida e a fase líquida dos solos. São exemplos, as isotermas de adsorção de Freundlich e de

Langmuir; o equilíbrio de Donnan; as Teorias da Dupla Camada Difusa e a Lei da Ação das Massas.

A presente revisão, contudo, focalizará o que se refere ao equilíbrio iônico interpretado com base na Lei da Ação das Massas, conforme desenvolvimento termodinâmico apresentado por BABCOCK (1963).

Para explicar a Teoria da Ação das Massas é necessário, apenas, que se assuma a existência de duas fases distintas: a fase sólida e a fase líquida. Portanto, pode-se escrever:



onde,  $v_a$  e  $v_b$  - representam, respectivamente, o número de moles de

A e B que tomam parte na reação;

ads - significa que o íon está na forma adsorvida à superfície do colóide.

A ausência do prefixo significa que o íon está na solução.

Uma análise mais detalhada da equação 1.1 indica a necessidade de se atingir o equilíbrio da reação e de se possuir uma metodologia adequada à quantificação dos íons A e B adsorvidos à superfície trocadora. Por outro lado, o desenvolvimento termodinâmico é dado apenas pelo equilíbrio entre os dois íons A e B, o que dificulta inferências à relação solo-planta (BECKETT, 1972).

A variação da energia livre de Gibbs para a reação 1.1 é:

$$\Delta G = v_b \bar{G}_B(\text{cads}) + v_a \bar{G}_A - v_b \bar{G}_B - v_a \bar{G}_A(\text{cads}) \quad (1.2)$$

Substituindo-se os valores das energias parciais molares,  $\bar{G}_A$ ,  $\bar{G}_B$ ,  $\bar{G}_A(\text{cads})$  e  $\bar{G}_B(\text{cads})$ , na equação 1.2 e levando-se em consideração que no equilíbrio  $v_b z_b = v_a z_a$  (sendo  $z_a$  e  $z_b$  as valências dos íons A e B, respectivamente), tem-se:

$$\Delta G = v_b \mu_B(\text{ads}) + v_a \mu_A - v_b \mu_B - v_a \mu_A(\text{ads}) \quad (1.3)$$

Analogamente, para o estado padrão, escreve-se:

$$\Delta G^\circ = v_b \mu_B^\circ(\text{ads}) + v_a \mu_A^\circ - v_b \mu_B^\circ - v_a \mu_A^\circ(\text{ads}) \quad (1.4)$$

Subtraindo-se a equação 1.4 da equação 1.3 e utilizando-se a relação termodinâmica,  $\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln a_i$ , tem-se:

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \left( \frac{a_B^{v_b}(\text{ads}) \cdot a_A^{v_a}}{a_A^{v_a}(\text{ads}) \cdot a_B^{v_b}} \right) \quad (1.5)$$

Como no estado de equilíbrio  $\Delta G = 0$ , tem-se:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \left( \frac{a_B^{v_b}(\text{ads}) \cdot a_A^{v_a}}{a_A^{v_a}(\text{ads}) \cdot a_B^{v_b}} \right) \quad (1.6)$$

$$\frac{a_B^{v_b}(\text{ads}) \cdot a_A^{v_a}}{a_A^{v_a}(\text{ads}) \cdot a_B^{v_b}} = \exp. \left( - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) = K_{(B \rightarrow A)} \quad (1.7)$$

onde, R é a constante dos gases;

T - a temperatura absoluta;

$a_i$  - a atividade dos íons que tomam parte na reação, tanto na fase sólida como na fase líquida.

Torna-se necessário, portanto, conhecer as atividades dos íons A e B, tanto na solução como na superfície dos colóides. Na solução, pode ser quantificada pelo produto da concentração de [A] ou de [B] pelo respectivo coeficiente de atividade dado pela fórmula de Debye - Hueckel:

$$- \log f_i = A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (1.8)$$

e

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (1.9)$$

sendo,  $f_i$  = coeficiente de atividade iônica;

A = constante: a 25°C = 0,51;

I = força iônica;

$C_i$  = concentração do íon em mol/litro;

$Z_i$  = valência do íon i.

Quanto à atividade dos íons na fase sólida, VANSELOW (1932) assume comportamento análogo a uma solução ideal, com participação de fases sólidas, como reagente e como produto. O autor, portanto, propõe que a atividade dos íons na fase sólida seja igual à

fração molar,  $N_i$ .

Argersinger et alii (1950), conforme citação de BABCOCK (1963), estenderam a teoria de Vanselow a um trocador não ideal e introduziram o coeficiente de atividade  $f_i$ :

$$f_i = \frac{a_i}{N_i} \quad (1.10)$$

Substituindo-se a equação 1.10 na equação 1.7, tem-se:

$$\frac{f_B^{vb} \cdot N_{B(ads)}^{vb} \cdot a_A^{va}}{f_A^{va} \cdot N_{A(ads)}^{va} \cdot a_B^{vb}} = K_{(B \rightarrow A)} \quad (1.11)$$

Pode-se relacionar a constante  $K_v$  de Vanselow, atualmente mais conhecida como constante de seletividade, com a constante de equilíbrio termodinâmico, da seguinte maneira:

$$\frac{f_B^{vb}}{f_A^{va}} \cdot K_v = K_{(B \rightarrow A)} \quad (1.12)$$

sendo,

$$K_v = \frac{N_{B(ads)}^{vb} \cdot a_A^{va}}{N_{A(ads)}^{va} \cdot a_B^{vb}} \quad (1.13)$$

que é a equação de Vanselow.

Aplicando-se logaritmo à equação 1.12:

$$vb \ln f_B - va \ln f_A + \ln K_v = \ln K \quad (1.12a)$$

que diferenciada,

$$v_B d \ln f_B = v_A d \ln f_A - d \ln K_V \quad (1.14)$$

$$v_A d \ln f_A = v_B d \ln f_B + d \ln K_V \quad (1.14a)$$

Por outro lado, pela aplicação da equação de Gibbs-Du-hem, pode-se escrever a seguinte equação para os coeficientes de ati-vidade:

$$N_A d \ln f_A + d N_A + N_B d \ln f_B + d N_B = 0 \quad (1.15)$$

Como  $N_A + N_B = 1$ , a equação 1.15 transforma-se:

$$N_A d \ln f_A + N_B d \ln f_B = 0 \quad (1.16)$$

Substituindo-se a equação 1.14 na equação 1.16, obtém-se:

$$d \ln f_A = \frac{N_B}{v_B N_A + v_A N_B} d \ln K_V \quad (1.17)$$

Assumindo-se um valor de  $\bar{x}_B$ , fração molar (ou fração equivalente) do íon B, na fase trocadora, igual a:

$$\bar{x}_B = \frac{v_A N_B}{v_B N_A + v_A N_B}$$

a equação 1.17 transforma-se em:

$$v_A d \ln f_A = d (\bar{x}_B \ln K_V) - \ln K_V d \bar{x}_B \quad (1.18)$$



Quando  $N_A = 1$ , isto é, somente o íon A recobre a superfície do colóide, o coeficiente de atividade do íon A,  $f_A$ , também será igual a 1. Então:

$$v_a \ln f_A = \bar{x}_B \ln K_v - \int_0^{\bar{x}_B} \ln K_v d\bar{x}_B \quad (1.19)$$

pois  $\bar{x}_B$  será igual a zero quando  $N_A = 1$ .

Por outro lado, partindo da equação 1.14a, obtém-se a seguinte equação:

$$d \ln f_B = - \frac{N_A}{N_B v_a + N_A v_b} d \ln K_v \quad (1.20)$$

como  $N_A + N_B = 1$  e,

$$d \ln f_B = \frac{N_B - 1}{N_B v_a + N_A v_b} d \ln K_v \quad (1.21)$$

Substituindo-se o valor de  $\bar{x}_B$  na equação 1.21,

$$d \ln f_B = \frac{(\bar{x}_B - 1)}{v_b} d \ln K_v$$

ou

$$v_b d \ln f_B = d(\bar{x}_B - 1) \ln K_v - \ln K_v d\bar{x}_B$$

que, integrada, transforma-se em

$$v_b \ln f_B = (\bar{x}_B - 1) \ln K_v - \int_1^{\bar{x}_B} \ln K_v d\bar{x}_B \quad (1.22)$$

pois, quando  $f_B = 1$ ,  $\bar{x}_B$  também será igual a 1.

Substituindo-se os respectivos valores de  $f_A$  e  $f_B$  em 1.12a, tem-se:

$$\ln K = \int_0^1 \ln K_v d\bar{x}_0 \quad (1.23)$$

As equações 1.19, 1.22 e 1.23 fornecem, portanto, subsídios para se avaliar a atividade dos íons A e B na fase sólida e o equilíbrio da equação 1.1.

### 2.3 - Distribuição das Cargas Elétricas na Superfície Trocadora

De início, acreditava-se que a distribuição das cargas elétricas na superfície trocadora era uniforme dentro de uma determinada distância, a partir da parede do mineral, conforme representado na Figura 1.

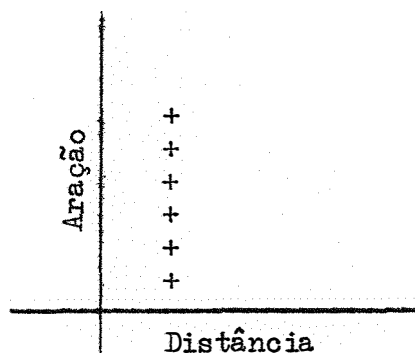


Figura 1 - Esquema mostrando um cristal de argila e a força de atração uniforme.

Esta é a teoria de Helmholtz, não válida pela própria cinética dos íons.

Atualmente, admite-se que a distribuição dos íons ao redor da superfície trocadora obedece à Teoria da Dupla Camada Difusa. A concentração dos íons de carga contrária perto da superfície é alta e decresce com a distância. Este caráter difuso da atmosfera de íons de carga contrária foi reconhecido por Gouy em 1910 e por Chapman em 1913, os quais desenvolveram, independentemente, um tratamento teórico que recebeu o nome de Teoria de Gouy (VAN OLPHEN, 1966 ; VAN RAIJ, 1971; BITTENCOURT, 1975), desenvolvida conforme segue:

### 2.3.1 - Teoria de Gouy para a dupla camada difusa

Para a aplicação da Teoria de Gouy, é necessário que se faça, inicialmente, algumas considerações como:

- a) a superfície trocadora é plana e infinita;
- b) há distribuição homogênea de cargas positivas e negativas;
- c) a superfície trocadora está imersa em solução eletrolítica de constante dielétrica uniforme;
- d) a carga da superfície é neutralizada por um excesso de íons de carga com sinal contrário;
- e) todos os íons são tomados como cargas pontuais;
- f) assume-se que o potencial elétrico é dado pela equação de Poisson e,

g) a concentração iônica, em qualquer ponto da dupla camada difusa, é dada pela equação de Boltzmann.

(BABCOCK, 1963; REICHARDT, 1974).

A equação de Poisson descrevendo o potencial elétrico ao longo de uma direção  $x$  perpendicular à superfície trocadora é:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = - \frac{4 \pi \rho}{D} \quad (2.1)$$

onde,  $\Psi$  = potencial elétrico na superfície;

$x$  = coordenada de posição;

$\rho$  = densidade de carga de um volume ao longo de  $x$ ;

$D$  = constante dielétrica do meio.

Quando o equilíbrio é estabelecido na dupla camada, a concentração média dos íons, a uma distância  $x$  da superfície trocadora, pode ser calculada pela equação de Boltzmann:

$$n_+ = n_0 e^{-Z_+ \epsilon \Psi / KT} \quad (2.2)$$

$$n_- = n_0 e^{+Z_- \epsilon \Psi / KT} \quad (2.3)$$

onde,  $n_+$  = número de cátions/cm<sup>3</sup>;

$n_-$  = número de ânions/cm<sup>3</sup>;

$n_0$  = concentrações de cátions e de ânions, respectivamente, na solução de equilíbrio;

- $\epsilon$  = carga do elétron;  
 $K$  = constante de Boltzmann;  
 $T$  = temperatura absoluta;  
 $Z$  = valência dos íons.

Numa análise das equações 2.2 e 2.3 verifica-se que, quando  $\Psi$  é negativo,  $n_+ > n_-$  e, quando positivo,  $n_- > n_+$ .

Como somente os eletrólitos simétricos serão considerados, a densidade de carga poderá ser expressa:

$$\rho = \sum Z_i \epsilon n_i$$

e

$$\rho = Z \epsilon (n_+ - n_-) \quad (2.4)$$

Perto da superfície trocadora, com excesso de cargas negativas,  $n_+$  é bem maior que  $n_-$ ; portanto,  $\rho$  é positivo. À medida que se distancia da superfície,  $n_+$  tende a ser igual a  $n_-$ ; portanto,  $\rho$  será igual a zero.

A partir deste ponto, através desenvolvimento matemático apresentado por BABCOCK (1963) e VAN OLPHEN (1966), obtém-se as seguintes equações:

$$\sigma = (n D K T / 2 \pi)^{1/2} \sinh (y_0 / 2) \quad (2.5)$$

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = k^2 \Psi \quad (2.6)$$

A equação 2.5 permite, dado um determinado potencial na superfície trocadora e uma concentração de equilíbrio, calcular a carga da superfície.

A equação 2.6, integrada e simplificada quando  $Z \epsilon \Psi / K T \ll 1$ , fornece:

$$y = y_0 \exp(-kx) \quad (2.7)$$

indicando que, à medida que se afasta da superfície trocadora, o decréscimo do potencial é expresso por uma função exponencial. O centro de gravidade do espaço ocupado pelas cargas coincide com o plano  $kx$ , ou  $x = 1/k$ , sendo  $1/k$  denominado espessura da dupla camada difusa (VAN OLPHEN, 1966).

Uma análise na expressão de  $k$  indica que este valor é proporcional à valência do íon na superfície trocadora e, à raiz quadrada da sua concentração, na solução de equilíbrio. Desta forma, aumentando-se a valência do íon, ou a concentração de equilíbrio, haverá uma redução na espessura da dupla camada.

Para fins de cálculos, conforme VAN RAIJ (1971), substituindo-se os respectivos valores das constantes, a equação 2.5 transforma-se em

$$\sigma = 1,218 \times 10^{-7} \sigma^{1/2} \sinh(0,0195 Z \Psi_0) \quad (2.8)$$

onde,  $\sigma$  é dado em eq.mg/cm<sup>2</sup>;

$\sigma$  é em molaridade para eletrólitos simétricos;

$\Psi_0$  é em mv;

senh é o seno hiperbólico.

### 2.3.2 - Modelo de Stern para a dupla camada difusa

De acordo com as considerações necessárias ao desenvolvimento da Teoria de Gouy, os íons são tomados como pontos de carga e se aproximam indefinidamente da superfície trocadora. Portanto, quando existir uma alta concentração salina, haverá uma concentração bastante elevada ao redor das partículas. Sabe-se, contudo, que os íons apresentam um determinado diâmetro que limita a sua aproximação indefinida à superfície trocadora.

A Teoria de Gouy, por outro lado, não leva em conta certas interações que possam existir entre a superfície trocadora, o íon adsorvido e a solução do solo (VAN OLPHEN, 1966).

Nas correções propostas por Stern, segundo VAN OLPHEN (1966), admite-se que os íons não podem aproximar-se da partícula além de um certo limite, estabelecendo uma região de espessura,  $\delta$ , que não apresenta carga. Nesta camada, o potencial elétrico cai linearmente com a distância, de um valor  $\Psi_0$  da superfície trocadora até um valor  $\Psi_S$ , denominado potencial de Stern.

A Figura 2 apresenta um esquema destas idéias.

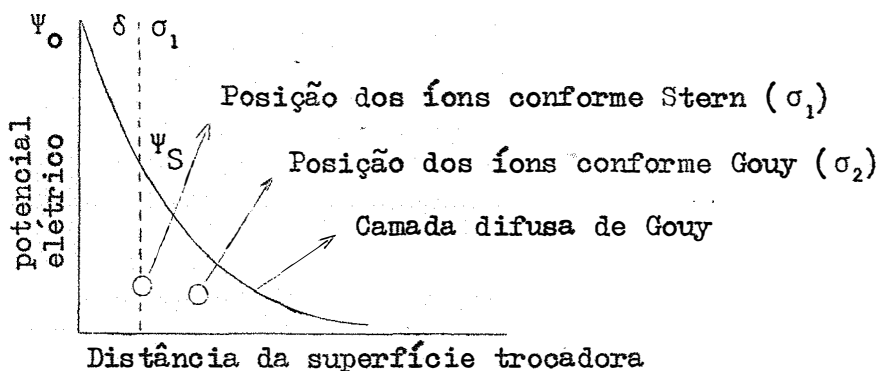


Figura 2 - Variação do potencial na dupla camada difusa segundo o modelo de Stern.

Através da Figura 2 pode-se verificar que o total de cargas com influência na adsorção iônica é dado pela soma de  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  como segue:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (3.1)$$

O valor para  $\sigma_1$ , obtido por aproximações estatísticas algo semelhante à isoterma de adsorção de Langmuir, considera o número de cargas disponíveis para os íons na camada de Stern e na solução (VAN OLPHEN, 1966; VAN RAIJ, 1971).

O valor de  $\sigma_1$  é dado por:

$$\sigma_1 = \frac{N_1 Z \epsilon}{1 + (N_A \alpha / M_n) \exp[-(Z \epsilon \Psi_S + \phi) / RT]} \quad (3.2)$$

sendo,  $N_1$  = número de pontos disponíveis à adsorção iônica/cm<sup>2</sup> de superfície trocadora;

$N_A$  = número de avogrado;



$\alpha$  = densidade da solução;

M = peso molecular do solvente;

$\phi$  = potencial químico, introduzido para especificar forças adicionais que atuam nos íons adsorvidos (VAN RAIJ, 1971).

A carga da camada difusa de Gouy é fornecida pela equação 2.13, substituindo-se  $\Psi_0$  por  $\Psi_S$ ,

$$\sigma_2 = (2 n D K T / \pi)^{1/2} \sinh (\Psi_S / 2) \quad (3.3)$$

A carga total da superfície trocadora pode, também, ser calculada pela expressão de um condensador molecular:

$$\sigma = (d / 4 \pi \delta) (\Psi_0 - \Psi_S) \quad (3.4)$$

onde  $d$  é a constante dielétrica na camada de Stern e  $\delta$  é a espessura.

Os valores de  $N_1$ ,  $\delta$  e  $d$ , desconhecidos, limitam o uso do modelo apresentado por Stern. Para a constante dielétrica, ATKINSON et alii (1967) e VAN RAIJ (1971) empregam  $d = 6$ .

Para a solução das equações, entretanto, é necessário que se use do artifício de lançar-se valores razoáveis e compatíveis com as observações experimentais.

As equações 3.2, 3.3 e 3.4, após substituição das respectivas constantes, podem ser escritas como segue:

$$\sigma_1 = \frac{16,6 \times 10^{-7} Z}{1 + (55,6/c) \exp(-0,0390 Z \Psi_S)} \quad (3.2a)$$

$$\sigma_2 = 1,218 \times 10^{-7} c^{1/2} \sinh(0,0195 Z \Psi_S) \quad (3.3a)$$

$$\Psi_0 - \Psi_S = 181,7 \times 10^7 \delta \sigma \quad (3.4a)$$

sendo  $\sigma$  em eq.mg/cm<sup>2</sup>;  $\delta$  em Angstrom e  $\Psi_0$ ,  $\Psi_S$  em mv (VAN RAIJ, 1971).

As equações 3.3 e 3.4 implicam em se dizer que, se a carga da superfície trocadora for constante, o potencial na superfície irá se modificar com a raiz quadrada da concentração eletrolítica, diminuindo com o aumento da concentração. Neste caso, as cargas livres se localizam apenas na fase líquida.

Quando o potencial na superfície trocadora é caracterizado pela concentração dos íons determinantes do potencial, a magnitude deste potencial não será afetada pelo aumento da concentração eletrolítica de íons indiferentes à superfície trocadora e à solução do solo; íons cuja energia de ligação com a superfície não ultrapassam 2 kcal/mole (Helfferich, 1962, citado por VAN RAIJ, 1971). Entretanto, a carga da superfície trocadora aumentará em razão direta à  $\sqrt{c}$  (VAN OLPHEN, 1966).

Admitindo-se uma superfície inicialmente desprovida de carga, o aumento da carga líquida, face à adsorção dos íons determinantes de potencial, é dado por

$$\sigma = e (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-})$$

onde,  $\Gamma_{H^+}$  e  $\Gamma_{OH^-}$  representam as densidades de adsorção dos íons  $H^+$  e  $OH^-$ , respectivamente. O potencial elétrico é dado pela equação de

Nernst:

$$\psi_0 = \frac{RT}{Z} \epsilon \ln \frac{c}{c_0} \quad (3.5)$$

onde  $c$  é a concentração dos íons  $H^+$  e  $OH^-$  na solução de equilíbrio;  
 $c_0$  é a concentração dos mesmos íons quando  $\psi_0$  no ponto de carga zero.

Pela introdução das constantes e substituição de  $-\log(H^+)$  por pH e  $\log(H^+)_{PCZ}$  por PCZ, a equação 3.5 simplifica-se em:

$$\psi_0 = 59,1 (PCZ - pH) \quad (3.6)$$

Através desta equação, é possível determinar-se o potencial na dupla camada e, com o potencial, determinar a distribuição de cargas elétricas (VAN RAIJ, 1971 e VAN RAIJ e PEECH, 1972).

PARKS (1965) apresenta, em trabalho de revisão, uma série de valores de PCZ para diversas substâncias. De interesse ao presente trabalho relacionam-se:

<u>Óxido</u>	<u>PCZ</u>
Gibbsite	3,8 - 9,3
Hematita	1,9 - 9,0
Goetita	3,2 - 7,0

Ao se observar que, nos solos, os óxidos de ferro e de alumínio apresentam-se em diversos estágios de envelhecimento, fica difícil e mesmo confuso interpretar-se a contribuição de cada um de per si à carga total do solo (DESHPANDE et alii, 1964). SCHOFIELD (1949) demonstrou que as cargas positivas dos solos foram eliminadas com oxalato de amônio 0,5N a pH 3,5. O autor infere, então, a influência dos óxidos de ferro. Resultado similar é mencionado por SUMNER e REEVE (1966) para a caulinita, após eliminação das impurezas de ferro por ditionito (o alumínio foi eliminado previamente).

DESHPANDE et alii (1964), contrariamente, apresentam evidências para os óxidos de alumínio como influentes na presença de cargas positivas. Desta forma, após a eliminação da matéria orgânica com  $H_2O_2$ , o tratamento com ditionito de sódio a HCl 0,05 N não acarretou qualquer decréscimo na adsorção de cloretos. O tratamento com HCl 0,1 N, todavia, reduziu drasticamente a adsorção aniônica.

Diversos estudos têm demonstrado que o tratamento com ditionito de sódio extrai a maioria das formas de óxidos de ferro cristalino das formas amorfas e dos complexos orgânicos (McKEAGUE et alii, 1966, 1971). O tratamento com oxalato de amônio fornece uma determinação aproximada dos teores da fração amorfa do ferro. Entretanto, BARIL e BITTON (1969) concluem que o tratamento com oxalato de amônio extrai um apreciável teor de ferro da magnetita. Sendo assim, pode-se inferir que as extrações diferenciais fornecem apenas uma medida da provável reatividade dos óxidos de ferro, expressa através da

relação Fe extraído por oxalato/Fe extraído com ditionito-citrato de sódio (SCHWERTMANN, 1973; MOORE, 1973; BITTENCOURT e MONTANHEIRO, 1975).

Com relação aos minerais de argila, influenciando na distribuição da dupla camada difusa e PCZ, algumas considerações devem ser feitas:

1 - Presença de óxidos de ferro e alumínio, como impurezas, distribuídos na superfície dos minerais de argila e modificando a distribuição de cargas das argilas (SUMNER e REEVE, 1966; BARBER e ROWELL, 1972).

2 - A estrutura do mineral de argila que, possuindo dois tipos de superfície cristalográfica (sílica e alumina), pode acarretar dois tipos de dupla camada. Possivelmente, em certas condições, apresentam sinais opostos (VAN OLPHEN, 1966).

3 - Origem das cargas, inferindo-se possibilidade de diferentes energias de adsorção;

4 - Adsorção do íon alumínio no grupamento SiOH acarretando a presença de cargas positivas (VAN OLPHEN, 1966).

#### 2.4 - Considerações Gerais

A relação entre as cargas positivas e negativas dos solos e a adsorção de cátions e ânions está ilustrada na Figura 3.

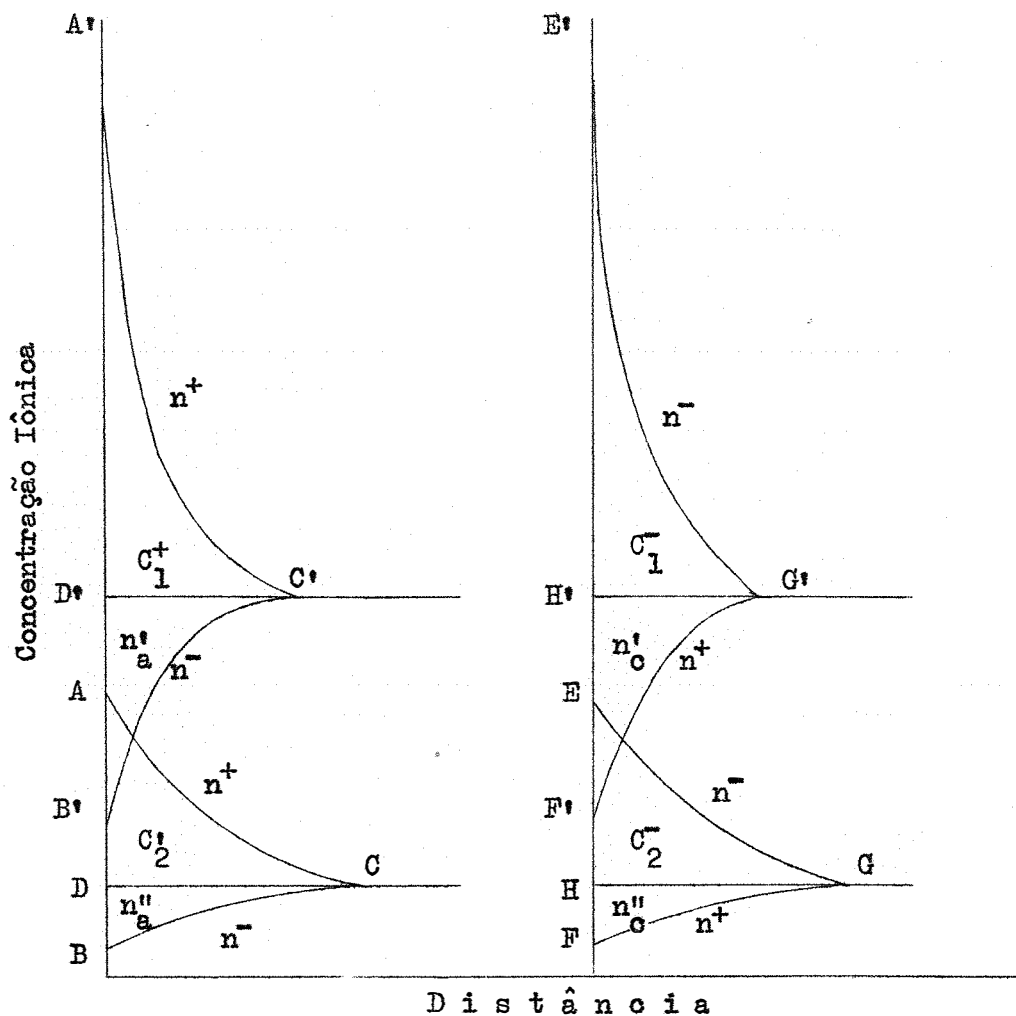


Figura 3 - Relação entre a concentração iônica e a distância da superfície trocadora.

Nesta situação, onde a área A B C é proporcional à área A' B' C' e a área E F G é proporcional à área E' F' G', o potencial não é afetado pelo aumento da concentração eletrolítica de um íon in diferente. Entretanto, a carga superficial aumenta com o aumento da concentração eletrolítica, tanto para ânions como para cátions. Este

é o caso específico para solos onde há presença de cargas pH-dependentes (VAN OLPHEN, 1966; BARBER e ROWELL, 1972). Convém, no momento, ressaltar que também as cargas permanentes são influenciadas pela concentração eletrolítica (BARBER e ROWELL, 1972).

A área A C D representa os íons positivos que são diretamente adsorvidos pela superfície com carga negativa,  $A C D = C^+$ . Analogamente, E G H é a área com carga positiva atraindo os ânions,  $E G H = C^-$ .

As áreas  $B C D = N_a$  e  $H G F = N_c$  representam, respectivamente, os íons adsorvidos negativamente pela superfície negativa e, positivamente, pela superfície positiva.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - Solos

Os materiais utilizados no presente trabalho correspondem aos horizontes  $A_p$  e  $B_2$  de quatro solos do Estado de São Paulo, conforme relacionados a seguir:

#### GLEYS POUCO HÚMICAS

É um solo desenvolvido sob a influência de lençol freático, próximo à superfície ou na superfície, em certas épocas do ano. É pouco profundo e apresenta sequência de camadas com cores acinzentadas, indicando redução, característica de gleyzação. Foi classificado por RANZANI et alii (1966) como série Monte Olimpo. Na Sétima Aproximação, enquadra-se como Entisol. Conforme ANDRADE (1971), é um solo que apresenta predominantemente argilas do tipo caulinítica e ausência completa de gibsitita.



Está localizado no Município de Piracicaba, a 10 km da cidade e à margem direita da rodovia asfaltada que liga a Americana.

A amostragem da camada arável (horizonte A<sub>p</sub>) foi efetuada à profundidade de 0 a 20 cm; a da camada sub-superficial, de 20 a 50 cm.

#### TERRA ROXA ESTRUTURADA

É um solo profundo, argiloso, apresentando cerosidade forte e abundante revestindo os agregados que compõem o horizonte B. Ao nível de Série, foi classificado por RANZANI et alii (1966) como Luiz de Queiroz. Na Sétima Aproximação, enquadra-se como Alfisol. Apresenta predominância de caulinita e gibsite (MARCOS, 1971).

Está localizado na área experimental do Departamento de Horticultura da ESALQ. A amostragem da camada arável (A<sub>p</sub>) foi efetuada na profundidade de 0 a 20 cm, e a do horizonte diagnóstico, de 30 a 50 cm.

#### LATOSSOLO ROXO DISTRÓFICO

É um solo profundo, constituído de horizonte A fraco e horizonte B latossólico, ácido e com elevados teores de óxido de ferro e alumínio.

O horizonte B apresenta espessura superior a 250 cm; cor vermelha-escura acinzentada; estrutura fraca, muito pequena a pe

quena granular, com aspecto de maça porosa.

Ao nível de Série, foi classificado por RANZANI et alii (1966) como Série Iracema; na Sétima Aproximação, enquadra-se como Oxisol. Apresenta predominância de caulinita e quantidades secundárias de hematita e gibsitita (MARCOS, 1971).

Este solo foi coletado no Município de Água Santa, sendo que a amostragem da camada arável foi efetuada nos primeiros 15 cm; do horizonte diagnóstico, a aproximadamente 250 cm de profundidade.

#### PODZÓLICO VERMELHO AMARELO

Apresenta horizonte A fraco, horizonte B textura, diferenciação textural abrupta entre os horizontes A e B; é pouco profundo. A velocidade de infiltração é considerável no horizonte superficial e mais reduzida no horizonte B.

Foi classificado pela Comissão de Solos (1960) como podzólio vermelho amarelo, var. Piracicaba. Na Sétima Aproximação, enquadra-se como Ultisol. Apresenta minerais de grade 2:1 (mica, vermiculita, montmorilonita) com teores médios de 20% da fração argila (NEDEIROS, 1971).

A amostragem foi efetuada a 2 km da sede municipal, à margem esquerda da estrada que liga à Usina São José.

O horizonte  $A_p$  foi coletado de 0 a 15 cm de profundidade; o horizonte diagnóstico, de 90 a 120 cm de profundidade.

As características granulométricas dos solos estudados estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição granulométrica dos solos estudados. Dispersão efetuada com hexametáfosfato de sódio a 10%<sup>1/</sup>.  
 Resultados expressos em Terra Fina Seca na Estufa (UFSE) a 105°C.

Solo 2/	Profundidade (cm)	Horizonte	P O R C E N T A G E M									
			A r e i a (mm)									
			Muito Grossa 1-2	Grossa 0,5-1	Média 0,25-0,5	Fina 0,1-0,25	Muito Fina 0,05-0,1	Total	Silte 2-50 µm	Argila < 2 µm		
GFH	A	0-20	0,1	3,1	19,2	34,2	11,3	67,9	16,7	15,4		
	B	20-50	0,1	1,9	12,4	24,4	10,2	49,0	19,8	31,2		
TVE	A	0-20	0,2	1,0	8,2	19,7	9,5	38,6	35,1	26,3		
	B	30-50	-	0,7	4,8	12,3	7,0	24,8	17,5	57,7		
IR	A	0-15	0,3	1,5	4,8	11,5	8,6	26,7	30,6	42,7		
	B	250	0,2	0,7	3,6	11,9	7,3	23,7	21,9	54,4		
PVA	A	0-15	0,3	1,5	10,5	19,8	10,6	42,7	34,1	23,2		
	B	90-120	-	0,6	3,3	7,8	5,6	17,3	15,0	67,7		

<sup>1/</sup> Métodos: pipeta.

<sup>2/</sup> GFH - Gley Pouco Húmido; TVE - Terra Rosa Estruturada; IR - Latossolo Roxo; PVA - Podzólico Vermelho Amarelo.

### 3.2 - Caracterização Química dos Solos

#### pH

A determinação do pH em água e em KCl 1 N foi efetuada, potenciometricamente, numa suspensão solo-líquido, na proporção de 1: 2,5 e tempo de contato de trinta minutos, agitando-se a suspensão imediatamente antes da leitura. Cada determinação foi efetuada com três repetições, tomando-se o cuidado de deixar o eletrodo de vidro imerso no solo e o de calomelano no líquido sobrenadante (PEECH et alii, 1953).

#### Carbono Orgânico

Para a dosagem do carbono, utilizou-se o método de WALKLEY BLACK (1934), ou seja, oxidação da matéria orgânica com bicromato de potássio e aquecimento externo. O aquecimento existente deve-se à dissociação do  $H_2SO_4$  em meio aquoso. A metodologia seguida foi descrita por CATANI et alii (1955).

#### Cálcio, Magnésio e Acidez Permutáveis

Os íons foram extraídos com solução normal de KCl na proporção de 1: 10 e agitação de 15 minutos. Numa alíquota, determinou-se a acidez trocável usando-se fenolftaleína (solução alcoólica a 0,5%) como indicador (BRAUNER et alii, 1966). Em alíquotas diferentes, determinou-se cálcio e cálcio + magnésio pelo EDTA 0,01 M (GLÓ-

RIA et alii, 1964).

#### Potássio Permutável

O potássio permutável foi extraído com  $H_2SO_4$  0,05 N e determinado por fotômetro de chama, conforme metodologia apresentada por CATANI et alii (1955).

#### Acidez Titulável

Extraída com acetato de cálcio normal pH 7,0 e titulada a acidez resultante pelo NaOH 0,2 N, usando-se a fenolftaleína como indicador (CATANI et alii, 1955).

#### Determinação dos Óxidos de Ferro Livre

A extração diferencial do ferro foi feita usando-se a metodologia descrita por McKEAGUE e DAY (1966) e por BITTENCOURT e MONTANHEIRO (1975).

1 g de TFSA foi tratada com 50 ml de solução oxalato ácido de amônio 0,2 M pH 3,0. Seguiu-se uma extração com solução contendo 2% de ditionito de sódio e 20% de citrato de sódio. Todas as suspensões foram agitadas durante um intervalo de 18 horas.

A determinação do ferro no extrato do solo foi feita por colorimetria conforme metodologia descrita por AGUILERA e JACKSON (1953) e JACKSON (1960).

Tomou-se uma alíquota do extrato, com teor de ferro entre 0,5 e 3 ppm, em balão de 50 ml; adicionou-se água até 35 ml, 1 gota de  $H_2O_2$  a 30%, 5 ml de HCl 6 N e 5 ml de KSCN a 20%. O volume foi completado e a intensidade da cor quantificada em fotocolorímetro com filtro de 490 nm.

### 3.3 - Determinação do Equilíbrio entre o Cálcio e o Magnésio

#### 3.3.1 - Metodologia

A metodologia empregada foi, com algumas modificações, aquela empregada por HUTCHEON (1966):

5 gramas de cada solo, seco ao ar e passado em tamiz com abertura de 0,84 mm, pesados em tubos centrífuga com capacidade para 40 ml, foram levados a equilíbrio com as soluções constantes na Tabela 2, através de adições sucessivas de 25 ml, agitados por um período de 15 minutos, em agitador horizontal, e centrifugados. No líquido sobrenadante, determinou-se o pH de equilíbrio por potenciometria e o potássio por fotômetro de chama.

Nas soluções padrões 0,2 M pH 8,0, (Tabela 2), após o 4º tratamento, constatou-se não mais haver a presença de potássio, pequenas variações no pH de equilíbrio e concentrações de cálcio e de magnésio idênticas às originais.

Para os tratamentos com concentrações 0,02 M a pH 3,0 foram necessários 5 tratamentos para o solo LR (horizontes A e B) 6 e 5 tratamentos para a Terra Roxa Estruturada, horizontes A e B, respectivamente.

Tabela 2 - Soluções de cálcio e de magnésio usadas na determinação do equilíbrio catiónico.

Concentração total 0,02 M - pH 3		Concentração total 0,2 M - pH 8	
Fração Equivalente X Mg	Concentração eq. mg/ml Mg	Fração Equivalente X Mg	Concentração eq. mg/ml Mg
0	0	0,000	0,400
0,283	0,0100	0,277	0,284
0,472	0,0199	0,506	0,209
0,743	0,0301	0,745	0,108
1,000	0,0401	1,000	0,000



As soluções 0,02 M pH 3,0 e 0,2 M pH 8,0 foram preparadas com soluções de  $\text{CaCl}_2$  0,5 M previamente padronizadas. Para obtenção de pH 3,0, adicionou-se, lentamente, uma solução de HCl 1 N até atingir o pH desejado. Igual procedimento foi efetuado com trietanolamina ( $\text{pK}_a = 1,7 \times 10^{-8}$ ) 1 N para obtenção do pH 8,0.

O HCl foi preparado a partir do Tritisol, produto Merck, e indicador metil orange. Posteriormente, foi titulado com NaOH 0,01 N padronizada com ftalato ácido de potássio, conforme metodologia descrita por GUENTHER (1972).

A trietanolamina foi padronizada conforme PEECH et alii (1962).

Após o último tratamento, o tubo centrífuga contendo o solo e a solução em excesso foi pesado com aproximações até a 4ª casa decimal. A diferença entre o peso inicial (tubo + solo) e o peso final (tubo + solo + solução em excesso) forneceu o excesso de cálcio e de magnésio, em concentração equivalente à solução original que não reagiu com o solo.

A extração dos íons adsorvidos à superfície eletricamente carregada dos solos foi efetuada por tratamentos sucessivos com 25 ml de  $\text{KNO}_3$  0,2 M e agitação contínua de 15 minutos. Posteriormente, o líquido sobrenadante era separado por centrifugação.

As operações foram repetidas por quatro vezes consecutivas. Ao fim, o volume total dos centrifugados foi determinado por peso, assumindo-se densidade igual a 1.

### 3.3.2 - Determinação do cálcio e do magnésio

Os íons, cálcio e magnésio, em face das diluições diferentes e necessárias para a determinação por absorção atômica, foram determinados por complexometria, usando-se o método do EDTA 0,01 M (GLÓRIA et alii, 1964).

O cálcio foi determinado utilizando-se o indicador calcon - Eriocromo Azul Negro R - e o magnésio, com o Eriocromo Negro T.

### 3.4 - Determinação da Carga Positiva e Negativa dos Solos

O método usado nas determinações das cargas positiva e negativa foi baseado, principalmente, na metodologia apresentada por SCHOFIELD (1949) e por BARBER e ROWELL (1972), com ligeiras modificações, e de maneira análoga à descrita no item 3.3.1.

Para o equilíbrio, foram usadas as seguintes soluções com pH variáveis por adições de HCl e Trietanolamina 1 N:

$\text{CaCl}_2$ : 0,002, 0,02 e 0,2 Molar - pH 2,3, 3,0, 5,8, 8,0 e 9,2

$\text{MgCl}_2$ : 0,02 Molar - pH 3,0, 2,3, 8,0 e 9,2.

Nas soluções 0,002 M foram necessários 6 tratamentos para não mais haver quantificação de potássio e pequenas variações de pH.

O pH do último extrato de equilíbrio foi considerado como o pH de equilíbrio.

A extração dos íons: cálcio, magnésio e cloreto foi realizada por tratamento com  $\text{KNO}_3$  0,2 M. A determinação do cálcio e do magnésio seguiu esquema apresentado nos itens 3.3.1 e 3.3.2.

#### 3.4.1 - Determinação de cloretos (cargas negativas)

As amostras com teores de  $\text{Cl}^-$  entre 5 e 150 ppm foram determinadas pelo método colorimétrico do tiocianeto férrico, injetando-se alíquotas das amostras em fluxo contínuo de água e solução (tiocianeto férrico), conforme descrito por RUZIKA et alii (1976).

As amostras com teores acima de 150 ppm foram analisadas em sistema de diluição automática, através da mesma metodologia descrita por RUZIKA et alii (1976), segundo trabalho de KRUG et alii (1976). Por outro lado, amostras com teores menores que 5 ppm de cloreto foram analisadas pelo método potenciométrico com eletrodo de prata/cloreto de prata, também em sistema de injeções em fluxo contínuo, conforme procedimento desenvolvido por BERGAMIN FILHO e ZAGATTO (1).

#### 3.4.2 - Determinação de $\text{H}^+$ e $\text{OH}^-$ adsorvidos

Os teores de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ , adsorvidos às superfícies trocadoras, foram calculados de acordo com a metodologia apresentada por SCHOFIELD (1949) e adicionados aos teores de cálcio (ou de magnésio)

---

(1) BERGAMIN FILHO, H. e ZAGATTO, E.A.G. Informação particular. CENA-ESALQ/USP. Piracicaba, 1976.

e cloreto, respectivamente. O autor indica, para íons monovalentes, a relação direta entre a concentração dos íons, na fase líquida, para se calcular o teor de  $H^+$  e  $OH^-$ . No caso presente, como se trata de íons monovalentes ( $H^+$  e  $OH^-$ ) com bivalentes ( $Mg^{++}$  e  $Ca^{++}$ ), optou-se pelo equilíbrio de Donnan, empregando-se as seguintes relações:

$$\frac{[OH^-]_{fa}}{[OH^-]_{fe}} = \frac{[Cl^-]_{fa}}{[Cl^-]_{fe}}$$

$$\frac{[H^+]_{fa}}{[H^+]_{fe}} = \sqrt{\frac{[Ca^{++}]_{fa} \text{ ou } [Mg^{++}]_{fa}}{[Ca^{++}]_{fe} \text{ ou } [Mg^{++}]_{fe}}}$$

onde, [ ] significa concentração;

fa e fe = fase adsorvida e fase externa, respectivamente.

A concentração de  $H^+$  e de  $OH^-$ , na fase externa, foi estipulada pelo pH de equilíbrio do último extrato na sequência dos tratamentos. Semelhante procedimento foi adotado por RILEY e ARNOLD (1969).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Características Químicas dos Solos

Algumas das características químicas dos solos estudados estão apresentados na Tabela 3. Através desta Tabela, verifica-se que:

A) Nos horizontes A, onde se concentra a maior parte dos elementos disponíveis às plantas, quanto maior a porcentagem de carbono orgânico, maior a CTC (T).

Nos horizontes sub-superficiais, o mesmo fato só não é observado para o solo PVA que apresenta relação inversa, isto é, menor porcentagem de carbono e maior CTC.

Tal fato poderia ser explicado por uma maior atividade da fração orgânica ou da fração mineral. Este solo, além de apresentar maior teor de argila (Tabela 2), apresenta minerais com grade 2:1 (MEDEIROS, 1971).

Tabela 3 - Algumas características químicas dos solos estudados no presente trabalho. Os resultados estão expressos em TFSE, 105°C.

SOLO	Horiz. Profun- dade	pH	1:2,5 H <sub>2</sub> O	KCl	% O orgânico	Complexo sorativo - eq/mg/100 g							satura- ção de		% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe oxal.
						K	Ca	Mg	S	H	Al	T	bases %	Oralato	Ditionito	Total	
UPH	A	0-20	4,8	4,00	0,86	0,11	1,04	0,20	1,35	3,95	0,90	6,20	21,77	0,085	0,299	0,384	0,284
	B	20-50	4,9	3,80	0,54	0,03	0,48	0,10	0,61	4,77	1,96	7,34	8,31	0,113	0,537	0,650	0,210
TUSE	A	0-20	6,7	5,90	2,39	0,54	13,39	1,07	15,00	1,70	0,08	16,78	89,39	1,022	7,752	8,774	0,132
	B	30-50	5,4	4,60	0,50	0,34	2,63	0,81	3,78	3,24	0,18	7,20	52,50	1,999	10,283	12,282	0,195
IR	A	0-15	6,1	5,00	1,41	1,16	5,32	2,02	8,50	3,58	0,09	12,17	69,84	1,168	12,413	13,581	0,094
	B	250	5,0	4,30	0,67	0,04	0,40	0,56	1,00	5,76	0,99	7,75	12,90	1,763	13,126	14,889	0,134
PVA	A	0-15	5,4	4,70	1,29	0,32	4,31	1,81	6,44	3,88	0,10	10,42	61,80	0,319	3,437	3,755	0,093
	B	90-120	4,9	4,00	0,35	0,08	0,88	0,99	1,95	6,37	3,19	11,51	16,94	0,374	5,291	5,665	0,071

B) Como o anion acetato, proveniente de uma soluçao 1 N de acetato de cálcio pH 7,0, é um enérgico receptor de prótons, haverá formação de cargas negativas pH-dependentes e neutralizadas pelo íon cálcio.

Como, teoricamente, a capacidade de troca de cations de um solo é equivalente à sua acidez acrescida do conteúdo de bases trocáveis, pode-se assumir que a CTC apresentada na Tabela 3 seja equivalente à CTC ao pH 7,0.

Assim, ao se transformar, tanto a porcentagem de C orgânico como a CTC em 100 gramas de argila (Tabela 2), verifica-se a adaptação dos dados à equação da linha reta apresentada na Figura 4. É claro que diversos fatores aí influenciam, tais como: material de origem, atividade da fração argila, tipo de matéria orgânica, arejamento, etc. Entretanto, a correlação obtida permite inferir que a fração argila participa com 11 eq.mg/100 g de argila. Note-se que este valor está dentro dos limites mencionados por GRIM (1953) para a caulinita (3 a 15 eq.mg/100 g) que é a argila predominante nos solos estudados (ESCOBAR, 1969; DEMATTE, 1970; MEDEIROS, 1971).

Com relação ao carbono orgânico, a equação permite inferir um acréscimo de 6,2 eq.mg/1% de C (ou 360 eq.mg/100 g de matéria orgânica), o qual é semelhante ao valor obtido por VELIOSO (1976) para alguns solos da região amazônica (5 eq.mg/1 g de C, ou 290 eq.mg/100 g de matéria orgânica) e por VAN RAIJ (1969) para solos do Estado de São Paulo (190 a 400 eq.mg/100 g de matéria orgânica).

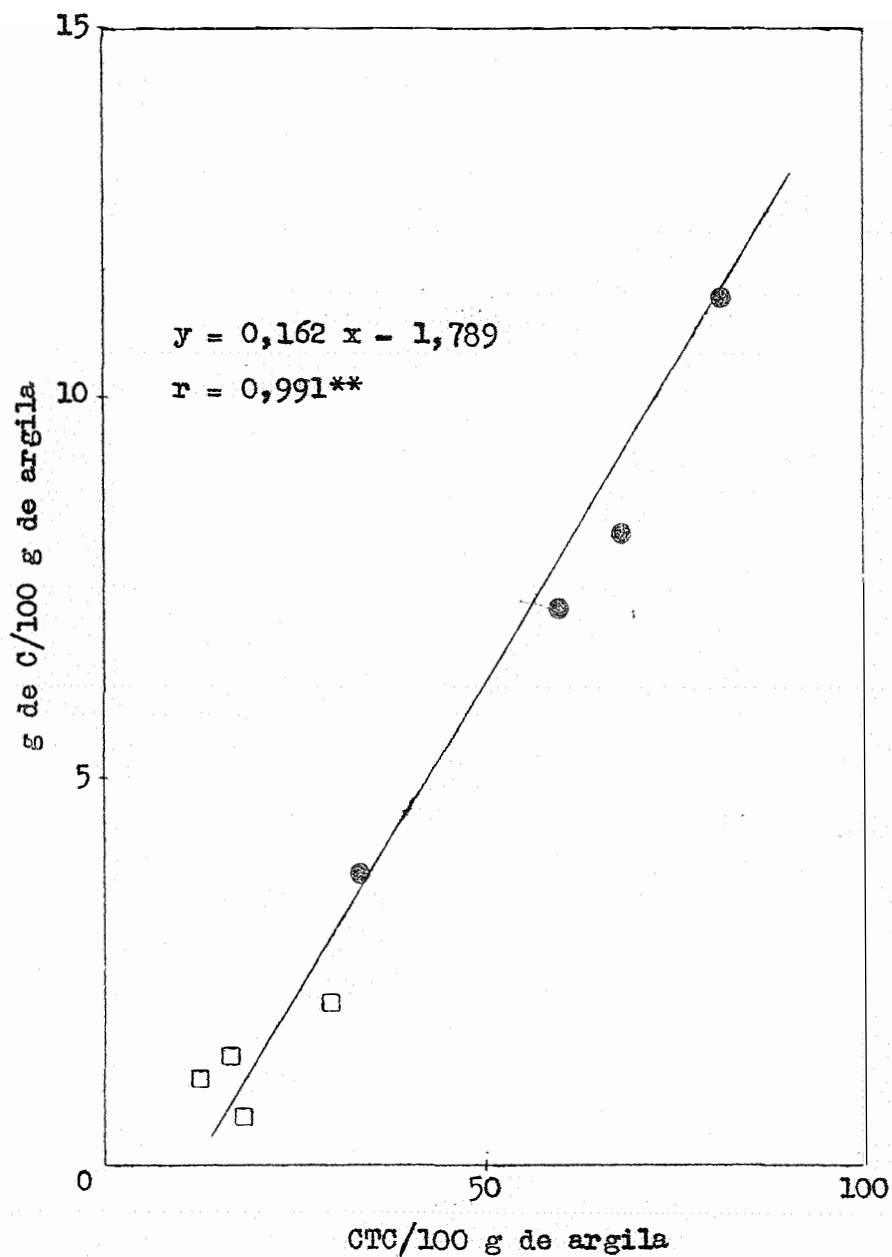


Figura 4 - Relação existente entre CTC/100 g de argila e C/100 g de argila. ○ pontos observados no horizonte A; □ pontos observados no horizonte B.



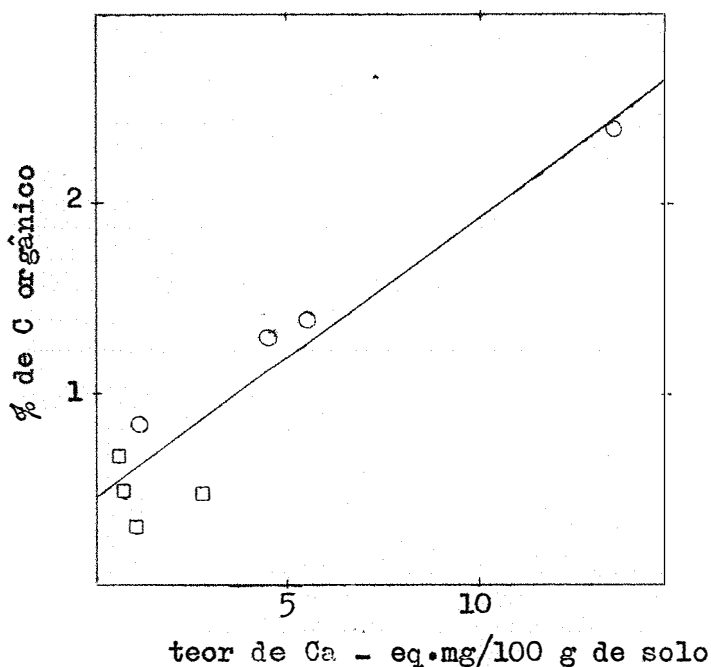


Figura 5 - Relação entre o teor de Ca - eq.mg/100 g de solo e a porcentagem de C orgânico. ○ pontos observados no horizonte A; □ pontos observados no horizonte B.

C) Dois solos, LR e PVA, ambos no horizonte B, apresentam maiores teores de magnésio, comparativamente ao cálcio e ao potássio. Nos demais, é marcante a dominância do cálcio.

A figura 5, uma correlação entre o teor de cálcio e a porcentagem de C, permite visualizar a adaptação dos dados à equação:

$$Y = 0,146 x + 0,479 \quad r = 0,948^{++} .$$

A mesma correlação para os teores de magnésio apresenta um coeficiente de correlação,  $r = 0,469$  n.s.

A reciclagem biológica, portanto, poderia ser responsável pela presença de teores mais elevados de cálcio e de magnésio na camada arável, havendo uma lixiviação mais intensa de magnésio. SALMON (1964), por exemplo, menciona que o magnésio é fracamente adsorvido à matéria orgânica; aumentando-se a porcentagem de C orgânico, aumenta-se a lixiviação do elemento. De conformidade com os dados obtidos por BRAY (1942), BECKETT (1965) e HUNSAKER e PRATT(1971), a matéria orgânica é responsável pela retenção preferencial do cálcio.

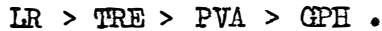
Nesta situação, as camadas mais profundas deveriam apresentar maiores teores de magnésio. Entretanto, apenas dois solos possuem esta característica, LR e PVA.

A maior concentração de Mg no horizonte B do solo PVA pode ser explicada pela intemperização de minerais (primários e secundários), ricos em magnésio, conforme sugerem BARSHAD (1960a;1960b); PETERSON et alii (1965).

D) Os maiores valores de ferro, extraído por oxalato e por ditionito, foram obtidos nos solos TRE e LR, indicando a contribuição do basalto como material de origem.

Em todos os solos houve predominância de Fe extraído com ditionito de sódio. Como consequência, as relações Fe oxalato/Fe ditionito são sempre menores do que a unidade.

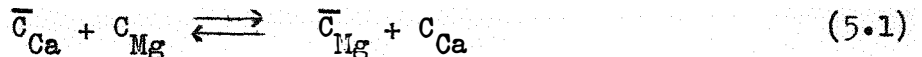
Os constituintes ferrosos dos solos, tomando por base o total extraído, podem ser classificados na seguinte ordem de reatividades:



#### 4.2 - Equilíbrio Iônico Entre o Cálcio e o Magnésio.

##### 4.2.1 - Isotermas de troca

Os resultados médios obtidos para o equilíbrio da reação:



estão demonstrados na Tabela 4.

Os símbolos usados para maiores esclarecimentos são discriminados como segue:  $\bar{C}_{Ca}$  e  $\bar{C}_{Mg}$  representam a concentração de cálcio e de magnésio na superfície trocadora, em eq.mg/100 g de solo-TFSE, 105°C;  $C_{Ca}$  e  $C_{Mg}$ , a concentração de cálcio e de magnésio na solução de equilíbrio; CTC, a concentração de cálcio + magnésio na superfície trocadora;  $\bar{X}_{Mg}$ , a fração equivalente do magnésio na argila e calculada pela relação  $\bar{C}_{Mg}/CTC$ ;  $X_{Mg}$ , a fração equivalente de magnésio na solução de equilíbrio e calculada pela relação  $C_{Mg}/C_o$ , sendo  $C_o$  a concentração de cálcio + magnésio na solução de equilíbrio.

Nota-se, através destes dados, uma variação da CTC em função do grau de saturação da superfície trocadora com magnésio,

Tabela 4 - Relações entre a fração de Magnésio na superfície procedente em função de sua fração na solução de equilíbrio. Média de três repetições. (Temperatura de 25°C).

X Mg	GPH Horizonte A			TRE Horizonte C			TRE Horizonte A			TRE Horizonte B			LR Horizonte A			LR Horizonte B			FVA Horizonte A <sup>++</sup>			FVA Horizonte B <sup>++</sup>		
	$\bar{x}$ Mg	CTC	$\bar{x}$ Mg	$\bar{x}$ Mg	CTC	$\bar{x}$ Mg	$\bar{x}$ Mg	CTC	$\bar{x}$ Mg	$\bar{x}$ Mg	CTC	$\bar{x}$ Mg	$\bar{x}$ Mg	CTC	$\bar{x}$ Mg	$\bar{x}$ Mg	CTC	$\bar{x}$ Mg	$\bar{x}$ Mg	CTC	$\bar{x}$ Mg	$\bar{x}$ Mg	CTC	
	CONCENTRAÇÃO 0,02 M																							
	$\bar{pH}$ 3,2		$\bar{pH}$ 3,2		$\bar{pH}$ 5,1		$\bar{pH}$ 3,5		$\bar{pH}$ 4,3		$\bar{pH}$ 3,8		$\bar{pH}$ 4,0		$\bar{pH}$ 3,8		$\bar{pH}$ 4,0		$\bar{pH}$ 4,0		$\bar{pH}$ 3,8		$\bar{pH}$ 4,0	
0,005	0,000	1,421	0,000	2,383	0,007	12,113	0,000	3,652	0,000	7,752	0,000	2,153	0,000	5,236	0,000	5,236	0,000	5,236	0,000	5,236	0,000	5,236	0,000	5,236
0,237	0,551	2,435	0,254	2,499	0,184	12,499	0,265	4,226	0,223	8,057	0,374	2,728	0,280	6,060	0,282	5,930	0,280	6,060	0,282	6,060	0,282	5,930	0,282	5,930
0,470	0,580	2,015	0,458	2,688	0,331	12,722	0,493	4,275	0,396	8,160	0,522	2,835	0,376	5,515	0,438	5,289	0,376	5,515	0,438	5,515	0,438	5,289	0,438	5,289
0,744	0,750	2,120	0,681	2,698	0,544	13,099	0,637	4,046	0,553	8,004	0,691	2,534	0,600	5,830	0,652	5,488	0,600	5,830	0,652	5,830	0,652	5,488	0,652	5,488
0,990	0,998	1,825	0,802	2,585	0,840	13,637	0,923	4,122	0,882	8,298	0,927	2,488	0,925	5,790	0,898	5,214	0,925	5,790	0,898	5,790	0,898	5,214	0,898	5,214
+++ A 5%	0,303		n.s.			0,847						0,580		0,370		0,314		0,370		0,314		0,314		0,314
	CONCENTRAÇÃO 0,2 M																							
	$\bar{pH}$ 5,1		$\bar{pH}$ 5,5		$\bar{pH}$ 6,1		$\bar{pH}$ 6,0		$\bar{pH}$ 6,0		$\bar{pH}$ 5,3		$\bar{pH}$ 6,0		$\bar{pH}$ 5,0		$\bar{pH}$ 6,0		$\bar{pH}$ 6,0		$\bar{pH}$ 5,0		$\bar{pH}$ 6,0	
0,007	0,000	3,664	0,000	5,548	0,000	13,217	0,000	9,930	0,000	12,417	0,000	7,832	0,000	8,867	0,000	12,038	0,000	8,867	0,000	8,867	0,000	12,038	0,000	12,038
0,277	0,137	2,988	0,325	5,351	0,342	12,382	0,227	8,759	0,200	12,068	0,280	7,889	0,232	8,771	0,255	12,345	0,232	8,771	0,255	8,771	0,255	12,345	0,255	12,345
0,506	0,388	2,831	0,409	5,101	0,349	12,861	0,466	9,973	0,399	12,345	0,456	7,996	0,438	9,295	0,434	12,385	0,438	9,295	0,434	9,295	0,434	12,385	0,434	12,385
0,745	0,718	3,059	0,699	5,123	0,585	12,802	0,684	9,398	0,656	12,442	0,722	7,118	0,639	9,703	0,696	12,403	0,639	9,703	0,696	9,703	0,696	12,403	0,696	12,403
0,976	1,000	3,175	1,000	4,781	0,948	14,456	1,000	9,548	0,993	12,874	1,000	7,453	0,997	9,233	0,999	13,252	0,997	9,233	0,999	9,233	0,999	13,252	0,999	13,252
+++ A 5%	0,729		n.s.			0,509						n.s.		0,520		n.s.		0,520		n.s.		n.s.		n.s.

+ pH de equilíbrio entre solo e solução.

++ Na concentração 0,2 M, as frações X Mg foram 0,000; 0,239; 0,479; 0,762; 1,000.

+++ Teste de Tukey a 5% aplicado à análise dos dados totais para CTC; n.s. = teste de F não significativo.

principalmente na concentração 0,02 M e pH mais ácido, onde a CTC aumenta com o grau de saturação de Mg.

Na concentração 0,2 M e pH mais elevado, somente os solos GPH e TRE, ambos no horizonte A, apresentaram diferenças significativas, com a CTC variando de maneira inversa ao caso anterior, ou seja, decrescendo de 0,7 a 74,5% de saturação com magnésio.

Estas variações obtidas no cálculo da CTC não podem, portanto, ser explicadas pela adsorção das formas de  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  e  $\text{Mg}(\text{OH})^+$  conforme salientado por BROWER e TRUOG (1940) e BABCOCK (1973).

Através dos resultados obtidos para a fração equivalente do magnésio na argila e na solução de equilíbrio, construiu-se as isotermas de troca apresentadas nas Figuras 6, 7, 8 e 9.

Para o equilíbrio entre íons homovalentes, como não há influência da valência e da força iônica da solução, a linha diagonal tracejada, apresentada nas isotermas de troca, pode ser considerada como a linha não preferencial (JENSEN e BABCOCK, 1973), permitindo observar-se a preferência do cálcio (ou do magnésio) em permanecer na superfície trocadora ou na solução. Assim, as principais diferenças encontradas podem ser caracterizadas como efeito da presença e ausência das cargas permanentes e pH dependentes, desde que se situe dentro de uma faixa de pH ideal para a manifestação destas cargas.

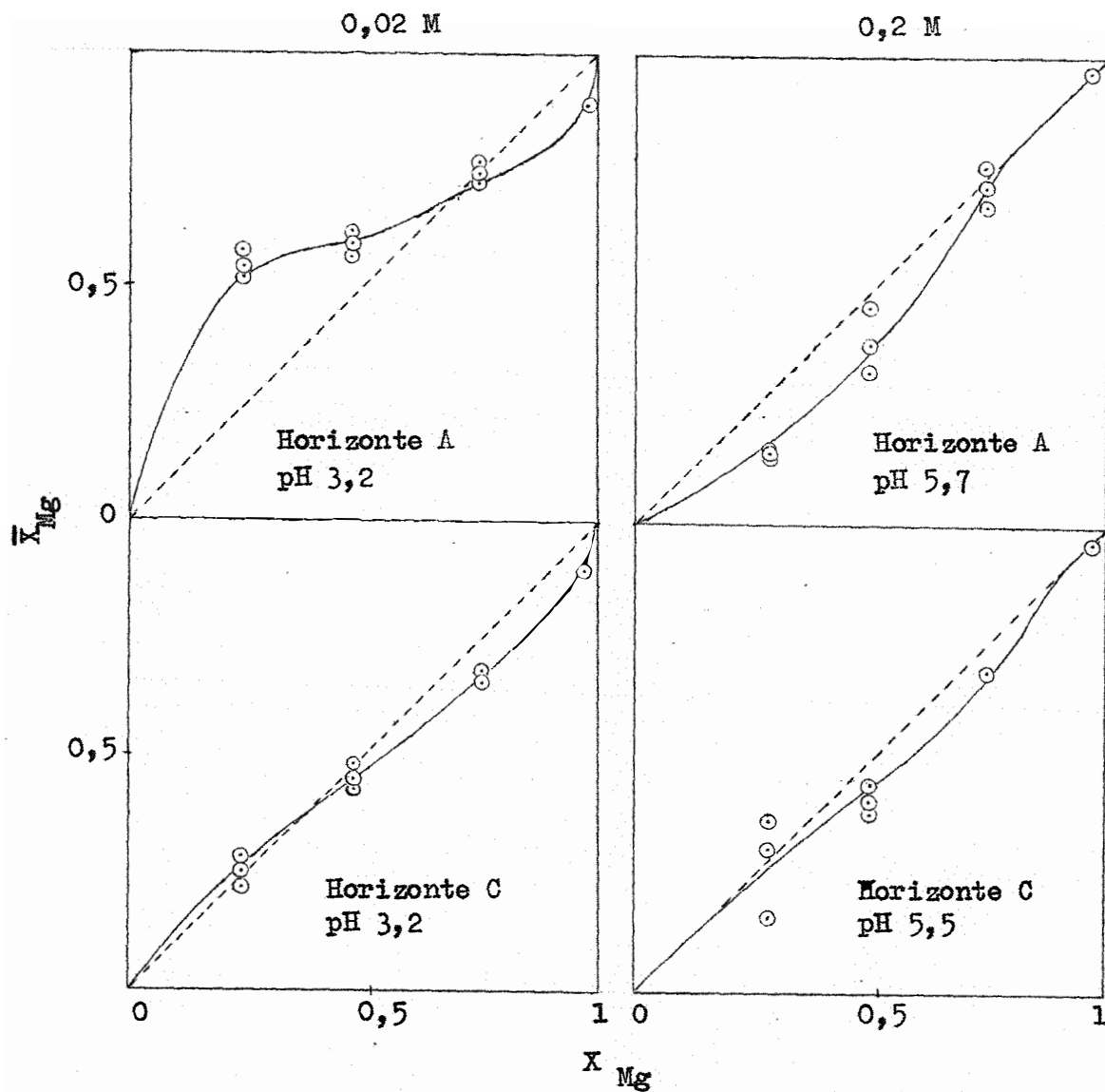


Figura 6 - Isothermas de troca para o equilibrio entre Ca e Mg no solo GPH.

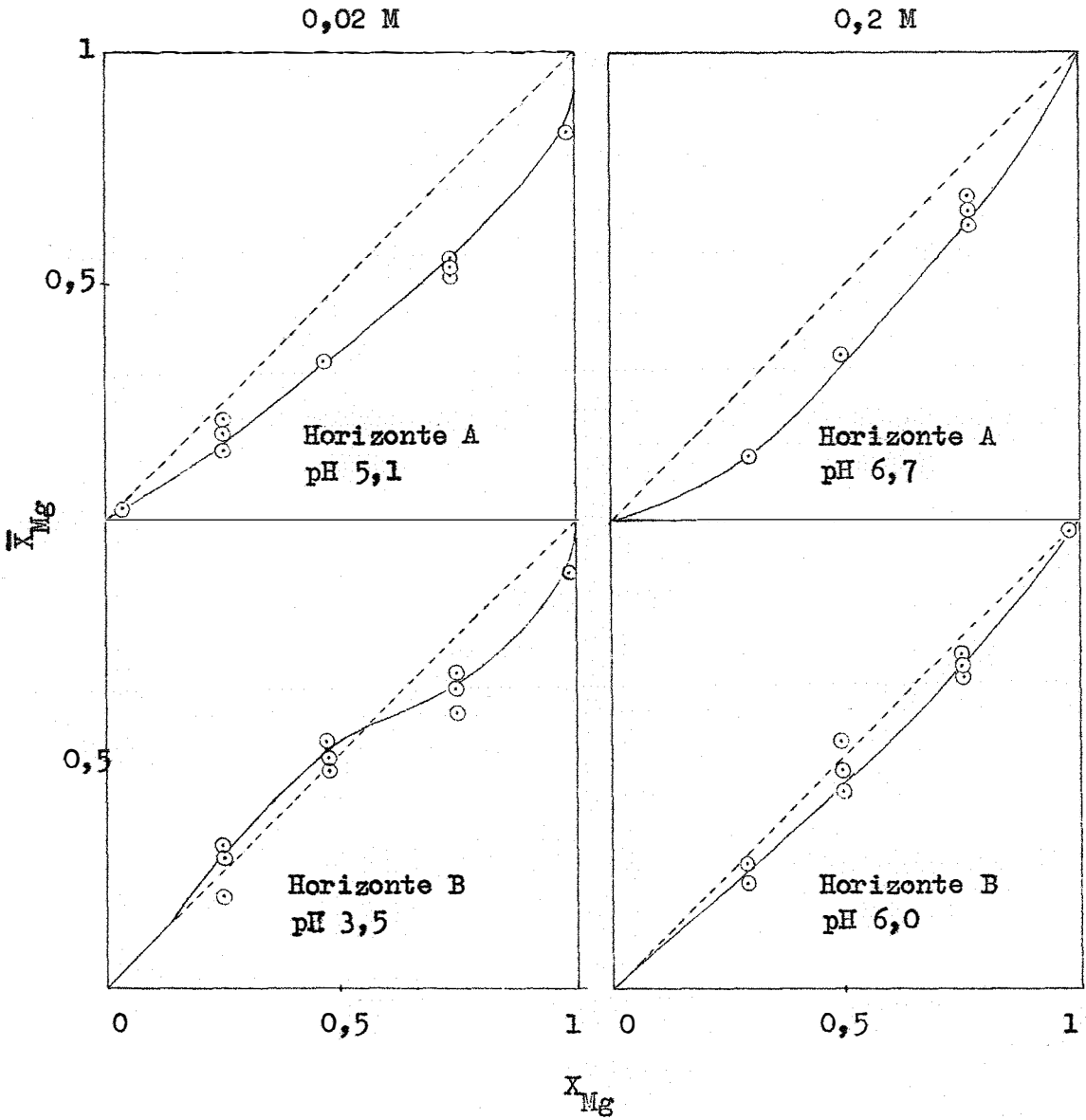


Figura 7 - Isothermas de troca para o equilibrio entre Ca e Mg no solo TRE.

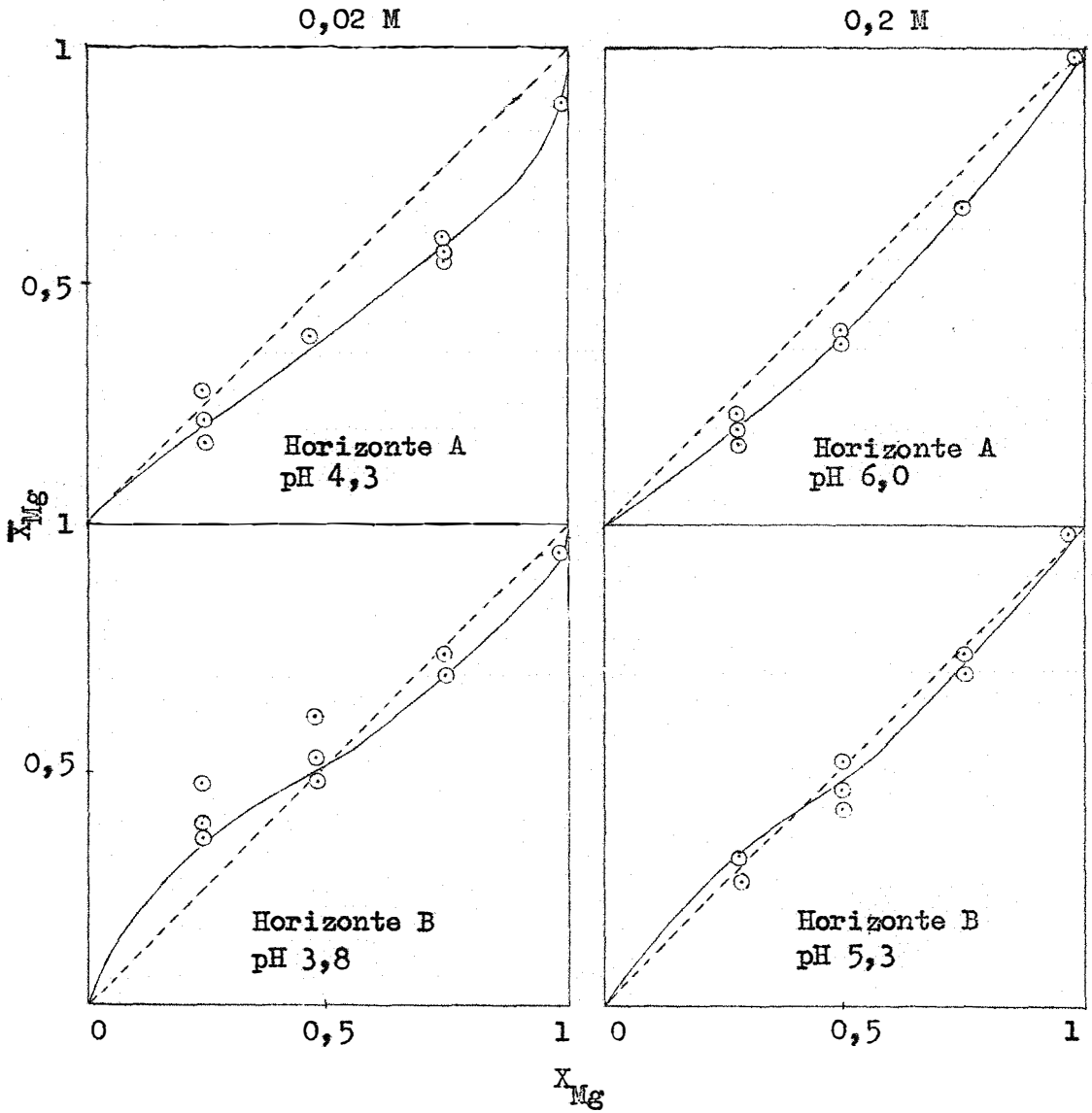


Figura 8 - Isothermas de troca para o equilibrio entre o Ca e o Mg no solo LR.



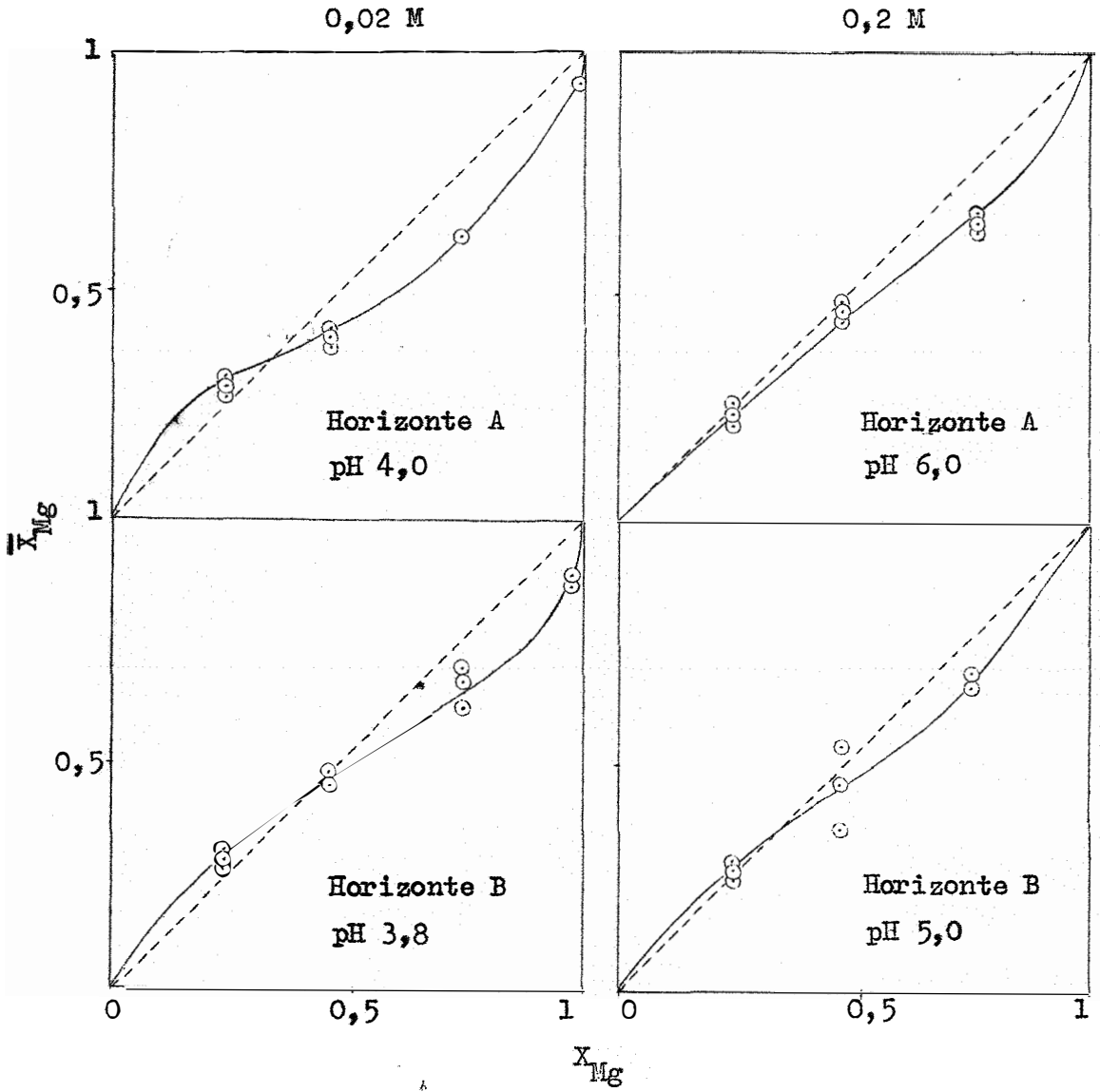


Figura 9 - Isothermas de troca para o equilibrio entre o Ca e o Mg no solo PVA.

KINJO (1967), por exemplo, trabalhando com solos similares aos do presente trabalho, demonstrou que as cargas permanentes podem ser consideradas entre pH 4 e 5, resultados que estão dentro dos limites apresentados por SCHOFIELD (1949), ou seja, 2,5 a 5.

Pelas isotermas de troca, verifica-se que somente os solos LR, horizonte A, e PVA, horizonte B, apresentam uma ligeira preferência pelo íon magnésio até uma saturação de 30 a 40%, quando em pH mais elevado. Posteriormente, evidencia-se a preferência pelo íon cálcio em permanecer adsorvido à superfície trocadora, isto é, a preferência do íon magnésio em permanecer na solução.

O comportamento idêntico destes dois solos, distintos quanto ao processo de formação, fica difícil de ser explicado. Contudo, é provável que a distinção entre a adsorção preferencial de cálcio e de magnésio possa ser feita pelas cargas permanentes e pH-dependentes, respectivamente.

Parece pouco provável haver uma dependência desta adsorção preferencial com as formas de ferro. Conforme pode ser visto nas Figuras 6, 7, 8 e 9 ao pH mais baixo, portanto, com favorecimento das cargas positivas na superfície dos óxidos, houve manifestação de pontos preferenciais para magnésio nos solos GPH - horizontes A e C; TRE - horizonte B; LR - horizonte B; e PVA - horizontes A e B.

Por outro lado, o solo GPH - horizonte A, cuja razão  $\text{Fe-oxalato}/\text{Fe-ditionito}$  é maior, é mais promissor em requerer o magnésio em comparação com o íon cálcio. Semelhantes conclusões pode-

riam ser feitas ao observar-se que este solo não apresenta gibsita, conforme mencionado por ANDRADE (1971).

#### 4.2.2 - Coeficiente de seletividade

Para o cálculo do coeficiente de seletividade,  $K_v$ , diversos valores de  $\bar{X}_{Mg}$  foram selecionados. Em função destes valores, determinou-se, graficamente, as respectivas frações de  $\bar{X}_{Mg}$  em cada isoterma de troca. Posteriormente, empregou-se a seguinte fórmula:

$$K_v = \frac{\bar{X}_{Mg} \cdot X_{Ca}}{\bar{X}_{Ca} \cdot X_{Mg}} \quad (5.2)$$

ou,

$$K_v = \frac{\bar{X}_{Mg} (1 - X_{Mg})}{X_{Mg} (1 - \bar{X}_{Mg})} \quad (5.3)$$

A correção da atividade iônica da solução, ( $a_{Ca}/a_{Mg}$ ), não é necessária ao sistema em face dos dois íons apresentarem a mesma valência e, praticamente, o mesmo tamanho ( $Ca = 6 \text{ \AA}$  e  $Mg = 8 \text{ \AA}$ , GUENTHER, 1972).

Os coeficientes de seletividade obtidos, Tabela 5, quando maiores do que 1, indicam a preferência pelo íon magnésio; quando menores, preferência pelo íon cálcio; quando igual, não há preferência. Assim, novamente, caracteriza-se a predominância do íon cálcio em permanecer na superfície trocadora quando em pH mais elevado (concentração 0,2 M).

Tabela 3 - Coeficiente de seletividade para o equilíbrio entre cálcio e magnésio à temperatura de 25°C.

X Mg	CFR Horizonte A		CFR Horizonte B		TRE Horizonte A		TRE Horizonte B		IR Horizonte A		IR Horizonte B		FVA Horizonte A		FVA Horizonte B	
	X Mg	Kv	X Mg	Kv	X Mg	Kv	X Mg	Kv	X Mg	Kv	X Mg	Kv	X Mg	Kv	X Mg	Kv
0,1	0,30	3,857	0,11	1,132	0,06	0,574	0,10	1,000	0,09	0,890	0,18	1,976	0,13	1,345	0,12	1,227
0,2	0,48	3,692	0,22	1,128	0,13	0,598	0,21	1,060	0,17	0,819	0,29	1,634	0,24	1,263	0,24	1,263
0,3	0,56	2,970	0,31	1,048	0,20	0,593	0,32	1,098	0,25	0,778	0,37	1,370	0,30	1,000	0,32	1,098
0,4	0,59	2,158	0,39	0,959	0,28	0,583	0,43	1,132	0,33	0,739	0,44	1,178	0,35	0,808	0,39	0,959
0,5	0,61	1,564	0,47	0,887	0,36	0,562	0,50	1,000	0,40	0,667	0,50	1,000	0,41	0,695	0,46	0,852
0,6	0,64	1,422	0,55	0,815	0,44	0,584	0,56	0,848	0,47	0,591	0,57	0,884	0,47	0,591	0,53	0,752
0,7	0,70	1,000	0,63	0,730	0,53	0,483	0,61	0,670	0,54	0,503	0,65	0,796	0,55	0,524	0,60	0,613
0,8	0,77	0,837	0,72	0,642	0,61	0,391	0,67	0,507	0,60	0,375	0,73	0,676	0,66	0,485	0,67	0,508
0,9	0,84	0,583	0,81	0,474	0,72	0,286	0,77	0,372	0,73	0,300	0,83	0,542	0,79	0,418	0,76	0,352
CONCENTRAÇÃO 0,02 N																
0,1	0,05	0,474	0,10	1,000	0,04	0,375	0,08	0,783	0,07	0,677	0,11	1,112	0,10	1,000	0,13	1,345
0,2	0,12	0,545	0,19	0,938	0,09	0,395	0,16	0,762	0,14	0,651	0,23	1,195	0,19	0,938	0,23	1,195
0,3	0,19	0,547	0,27	0,863	0,15	0,412	0,24	0,737	0,22	0,658	0,32	1,098	0,28	0,907	0,30	1,000
0,4	0,27	0,555	0,35	0,808	0,23	0,448	0,35	0,808	0,30	0,643	0,40	1,000	0,37	0,895	0,38	0,919
0,5	0,38	0,613	0,43	0,754	0,32	0,471	0,45	0,818	0,40	0,667	0,48	0,953	0,46	0,852	0,45	0,818
0,6	0,51	0,694	0,52	0,722	0,42	0,483	0,54	0,783	0,50	0,667	0,56	0,848	0,54	0,783	0,53	0,752
0,7	0,65	0,796	0,64	0,762	0,54	0,503	0,64	0,762	0,60	0,642	0,65	0,796	0,62	0,699	0,62	0,699
0,8	0,80	1,000	0,76	0,792	0,66	0,485	0,74	0,711	0,72	0,643	0,76	0,792	0,70	0,583	0,74	0,711
0,9	0,90	1,000	0,89	0,899	0,80	0,444	0,86	0,682	0,85	0,630	0,88	0,815	0,81	0,474	0,87	0,743
CONCENTRAÇÃO 0,2 N																

Apenas os solos LR e PVA, ambos no horizonte B, apresentam uma tendência a possuírem maiores teores de magnésio até uma saturação de 30-40% em magnésio. A situação é inversa quando em pH mais baixo. Apenas os solos TRE e LR, ambos no horizonte B, continuam a demonstrar que o cálcio permanece adsorvido preferencialmente ao magnésio. Nos demais solos, somente a partir de 50% de saturação de magnésio, nota-se o predomínio da adsorção de cálcio.

Por outro lado, definindo-se um sistema ideal pela completa uniformidade das forças coesivas, (MOORE, 1968), nota-se que os solos TRE - horizonte B, e LR - horizonte A, na concentração 0,2 M, possuem esta característica face à pequena variabilidade do coeficiente de seletividade. Portanto, nestas condições de pH, tais solos podem ser considerados como trocadores ideais.

Nos solos GPH e TRE, ambos no horizonte A e em presença de pH mais elevado, acima de 5,5, o coeficiente de seletividade aumenta até uma determinada saturação com magnésio. Nos demais casos, o coeficiente de seletividade tende a decrescer com o aumento da saturação.

JENSEN e BABCOCK (1973) verificaram que o coeficiente de seletividade decrescia em função da saturação com potássio tanto no sistema potássio/sódio como no potássio/magnésio. Entretanto, permanecia constante quando o sistema era composto por cálcio e magnésio. Desta forma, os autores concluem que o conceito de sistema não ideal está associado à natureza da superfície trocadora e à natureza

do íon envolvido neste sistema. Todavia, pelos resultados obtidos, infer-se uma associação mais intensa às cargas permanentes e pH-dependentes do que à natureza do íon.

#### 4.2.3 - Estudos termodinâmicos

A relação entre  $\ln K_v$  e  $\bar{X}_{Mg}$ , Figuras 10, 11, 12 e 13, permitem calcular a constante de troca, K, e a energia livre de Gibbs através das seguintes igualdades:

$$\ln K = \int_0^1 \ln K_v d \bar{X}_{Mg} \quad (5.4)$$

$$\Delta G^0 = - R T \ln K \quad (5.5)$$

O valor da integral foi obtido graficamente, calculando-se a área de figuras planas, (triângulos e retângulos), com base variável de 0,05 a 0,1.

O cálculo destas constantes apresenta certas limitações que impedem uma precisão adequada, principalmente no que se refere à extrapolação das curvas nos pontos  $\bar{X}_{Mg} = 0$  e  $\bar{X}_{Mg} = 1$ , fornecendo valores finitos de  $\ln K_v$ . Tais extrapolações indicam que o excesso de energia do íon presente em menor concentração é finita, (GAINES e THOMAS, 1955; DEIST e TALIBUDEEN, 1967b). Por outro lado, é difícil quantificar-se as concentrações mínimas através da metodologia do presente trabalho.

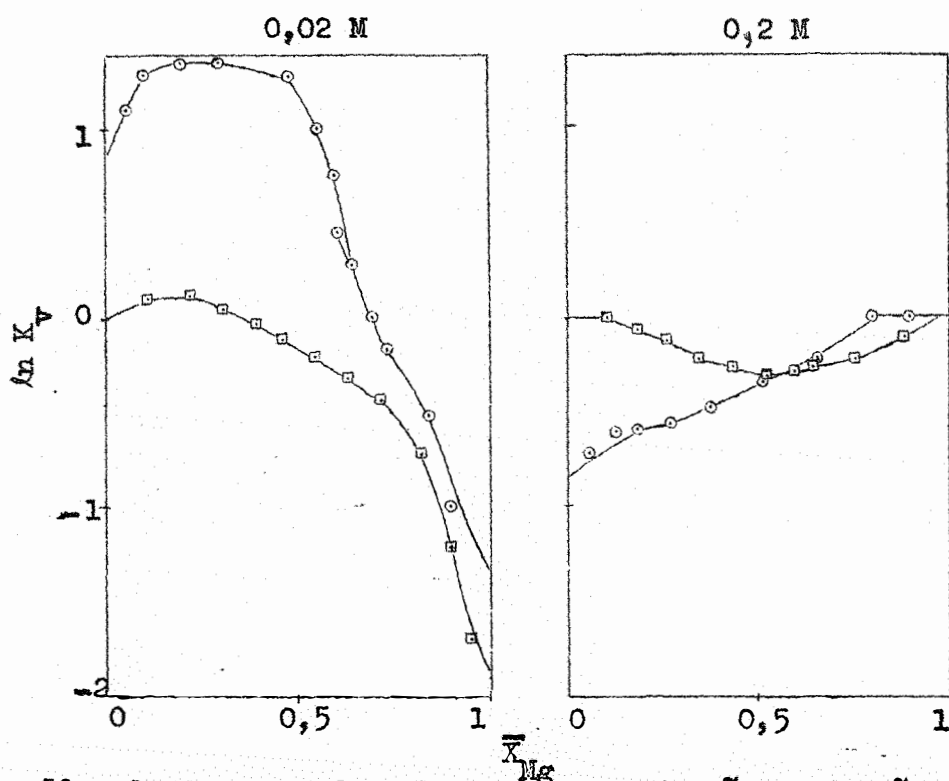


Figura 10 - Coeficiente de seletividade em função da fração equivalente do Mg na superfície trocadora. Solo GPH. ○ Horizonte A; □ Horizonte B.

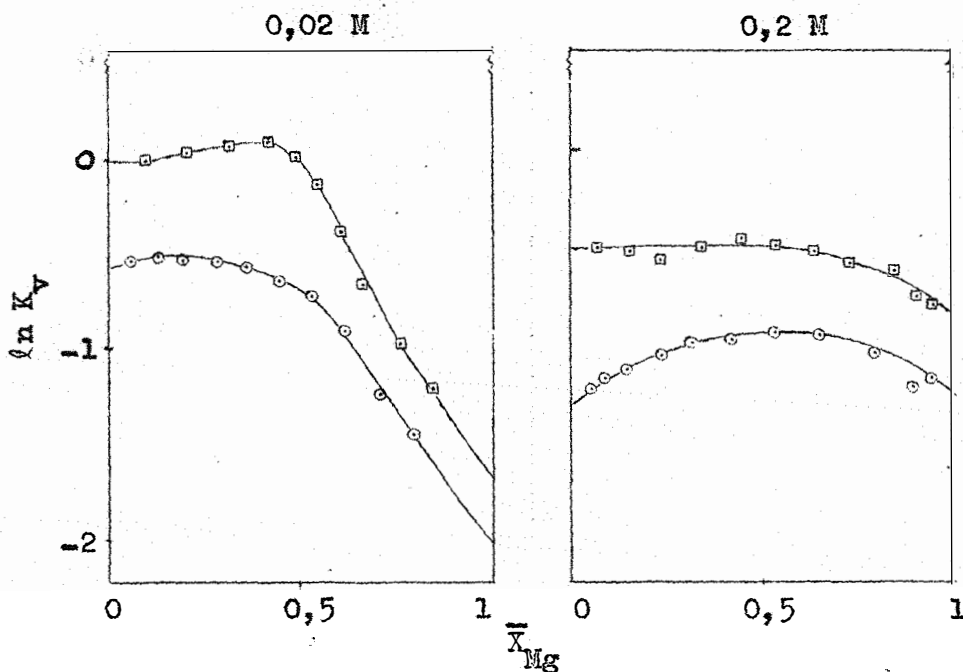


Figura 11 - Coeficiente de seletividade em função da fração equivalente do Mg na superfície trocadora. Solo TRE. ○ Horizonte A; □ Horizonte B.

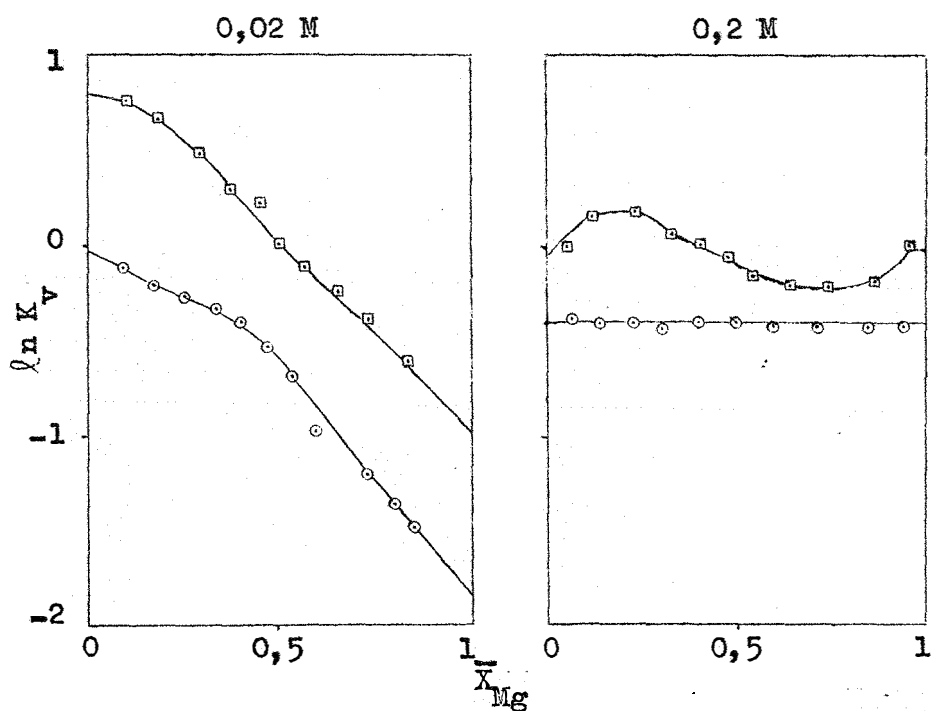


Figura 12 - Coeficiente de seletividade em função da fração equivalente do Mg na superfície trocadora. Solo IR.  $\circ$  horizonte A;  $\square$  horizonte B.

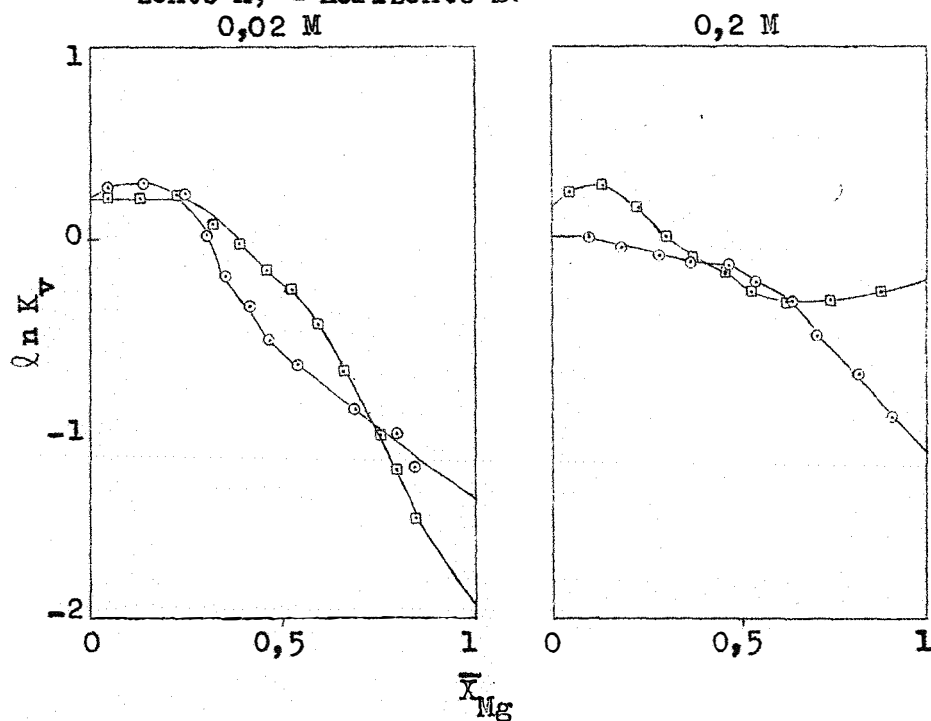


Figura 13 - Coeficiente de seletividade em função da fração equivalente do Mg na superfície trocadora. Solo PVA.  $\circ$  horizonte A;  $\square$  horizonte B.



Os valores da energia livre, Tabela 6, quando positivos, sugerem que a equação 5.1 se processa, em termos médios, da direita para a esquerda, ou seja, com adsorção preferencial de cálcio. Quando negativos, sugerem que o sistema é espontâneo. Portanto, a reação ocorre para a formação de argila-Mg a partir da argila-Ca. ?

Os coeficientes de atividade dos íons adsorvidos foram calculados pela integração das equações 5.6 e 5.7. Os resultados estão apresentados nas Figuras 14, 15, 16 e 17 e na Tabela 7.

$$\ln f_{Ca} = \bar{X}_{Mg} \ln K_v - \int_0^{\bar{X}_{Mg}} \ln K_v d \bar{X}_{Mg} \quad (5.6)$$

$$\ln f_{Mg} = (\bar{X}_{Mg} - 1) \ln K_v - \int_1^{\bar{X}_{Mg}} \ln K_v d \bar{X}_{Mg} \quad (5.7)$$

Os valores absolutos dos coeficientes de atividade não são significativos porque são calculados em função de um estado padrão mono-iônico na superfície trocadora (MOORE, 1968; DEIST e TALLBUDEN, 1967a). Entretanto, o seu comportamento é importante porque pode demonstrar a atração de cada solo na adsorção e na mobilidade dos íons em função do grau de saturação com magnésio e do pH.

Tabela 6 - Constante de equilíbrio e energia livre de Gibbs em diversos solos e, principalmente, em função do pH.

SOLO	Horizonte	< pH		> pH	
		Concentração 0,02 M		Concentração 0,2 M	
		K	$\Delta G^{\circ}$ Cal/mol	K	$\Delta G^{\circ}$ Cal/mol
GPH	A	1,66	-300,3	0,696	214,4
	C	0,504	405,6	0,842	101,8
TRE	A	0,393	551,9	0,415	520,5
	B	0,661	245,0	0,722	192,8
LR	A	0,479	435,8	0,670	236,9
	B	1,010	-5,9	0,951	29,7
	A	0,621	282,1	0,693	216,7
	B	0,645	259,4	0,877	77,6

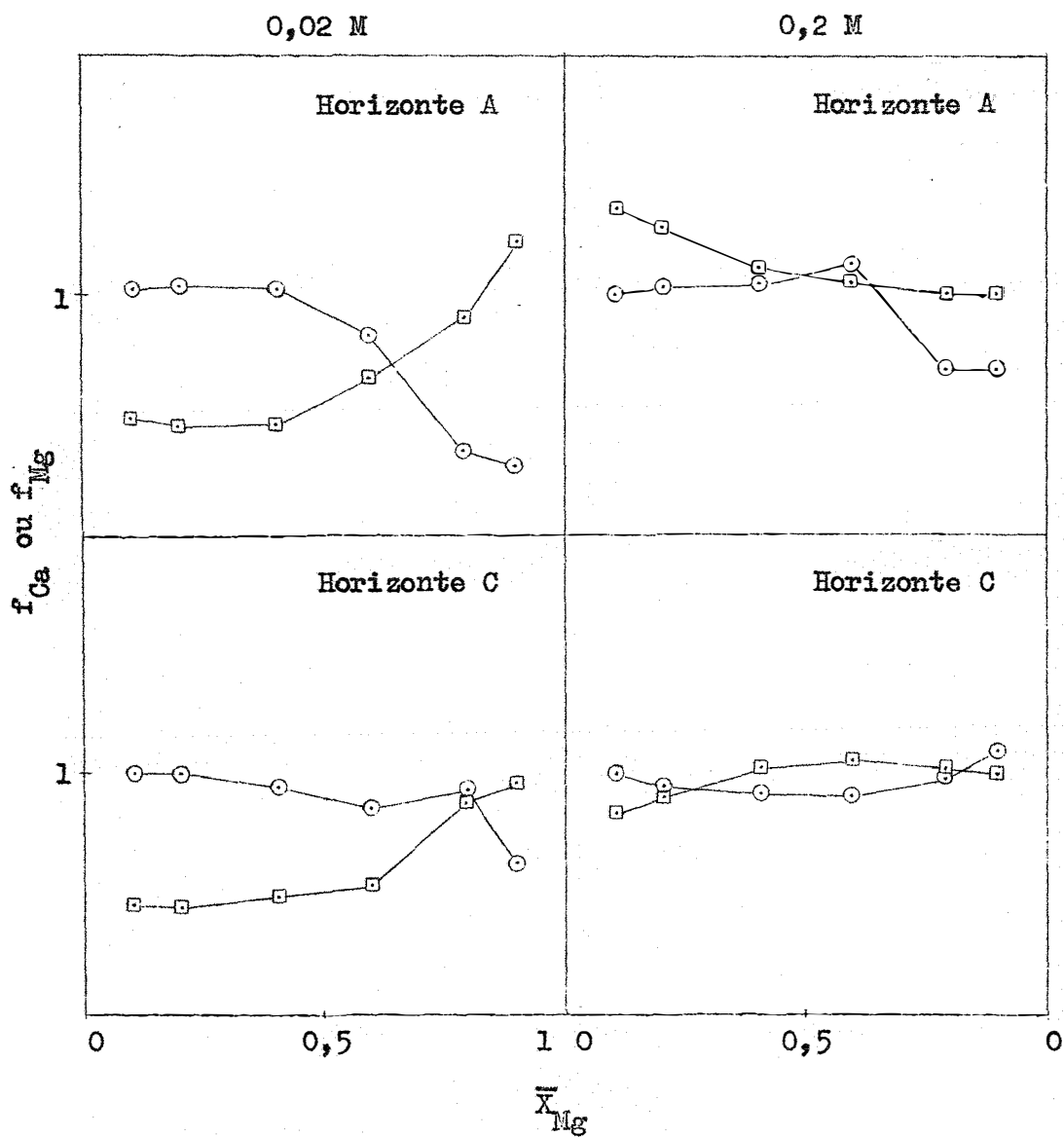


Figura 14 - Coeficiente de atividade dos íons adsorvidos em função da fração equivalente do magnésio adsorvido. Solo GPH.

○—○ f<sub>Ca</sub>; □—□ f<sub>Mg</sub>.

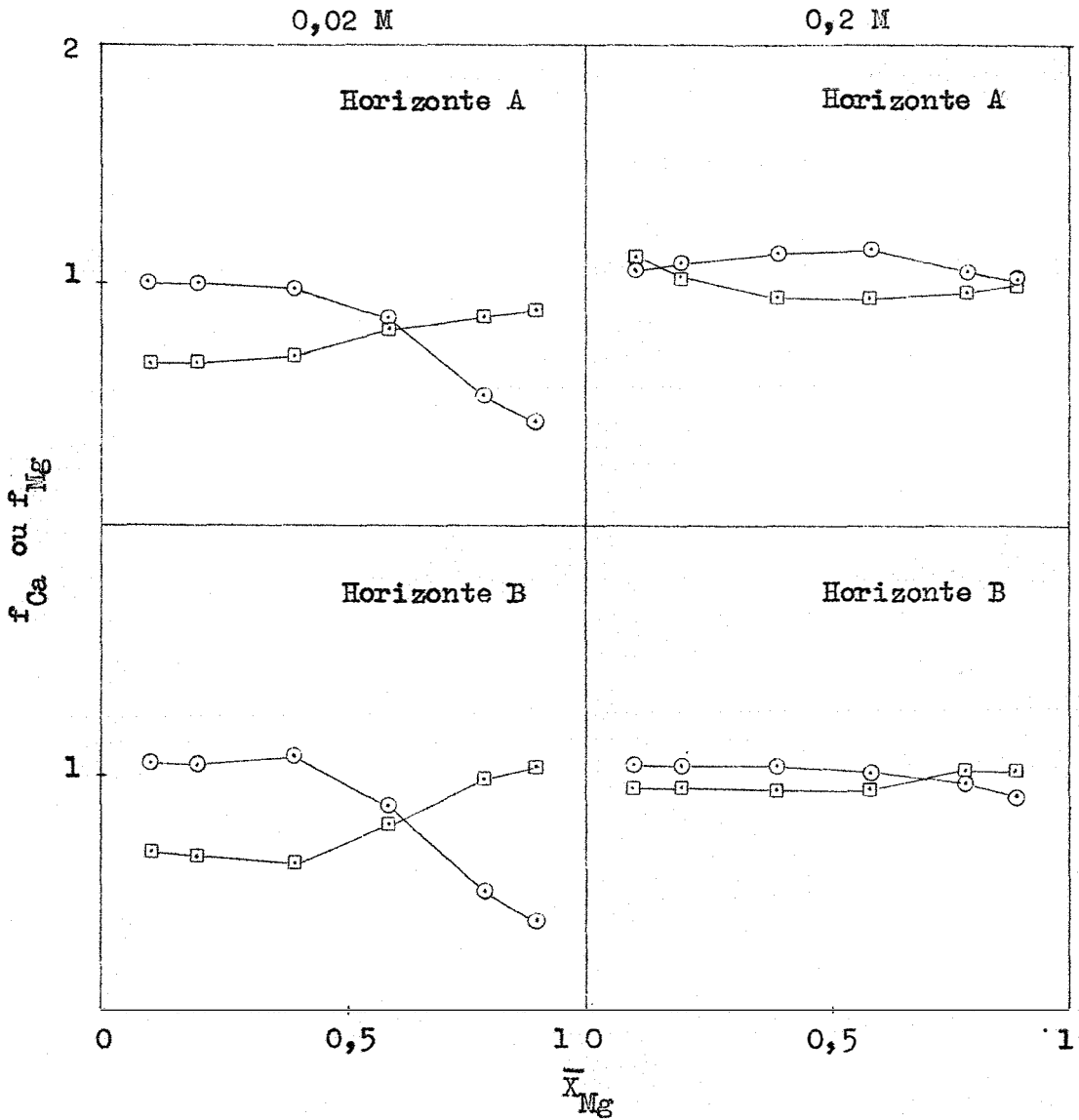


Figura 15 - Coeficiente de atividade dos íons adsorvidos em função da fração equivalente do magnésio na superfície trocadora.

Solo TRE.  $\circ - \circ f_{Ca}$ ;  $\square - \square f_{Mg}$ .

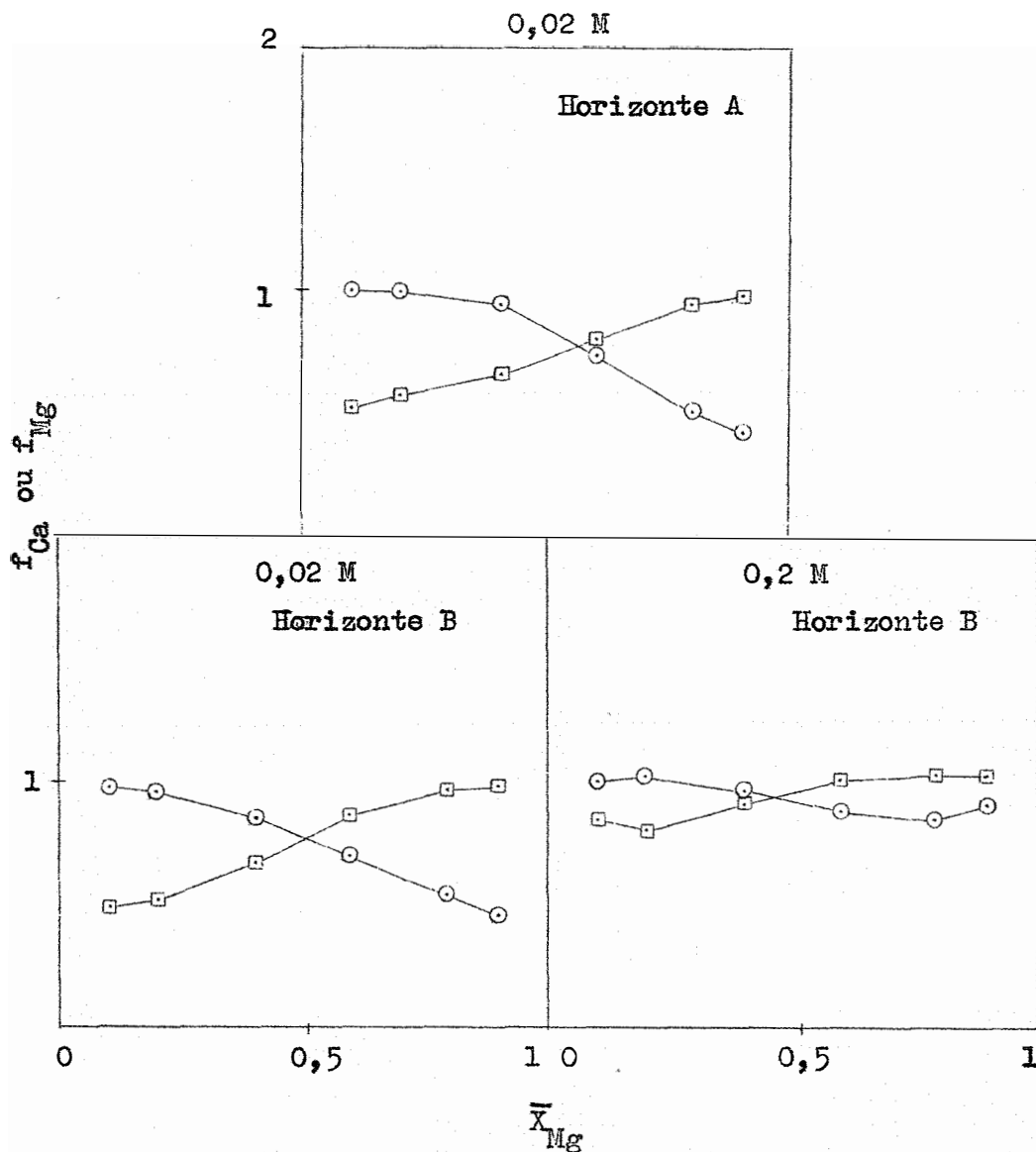


Figura 16 - Coeficiente de atividade dos íons adsorvidos em função da fração equivalente do magnésio adsorvido. Solo LR.

○—○  $f_{Ca}$ ; □—□  $f_{Mg}$

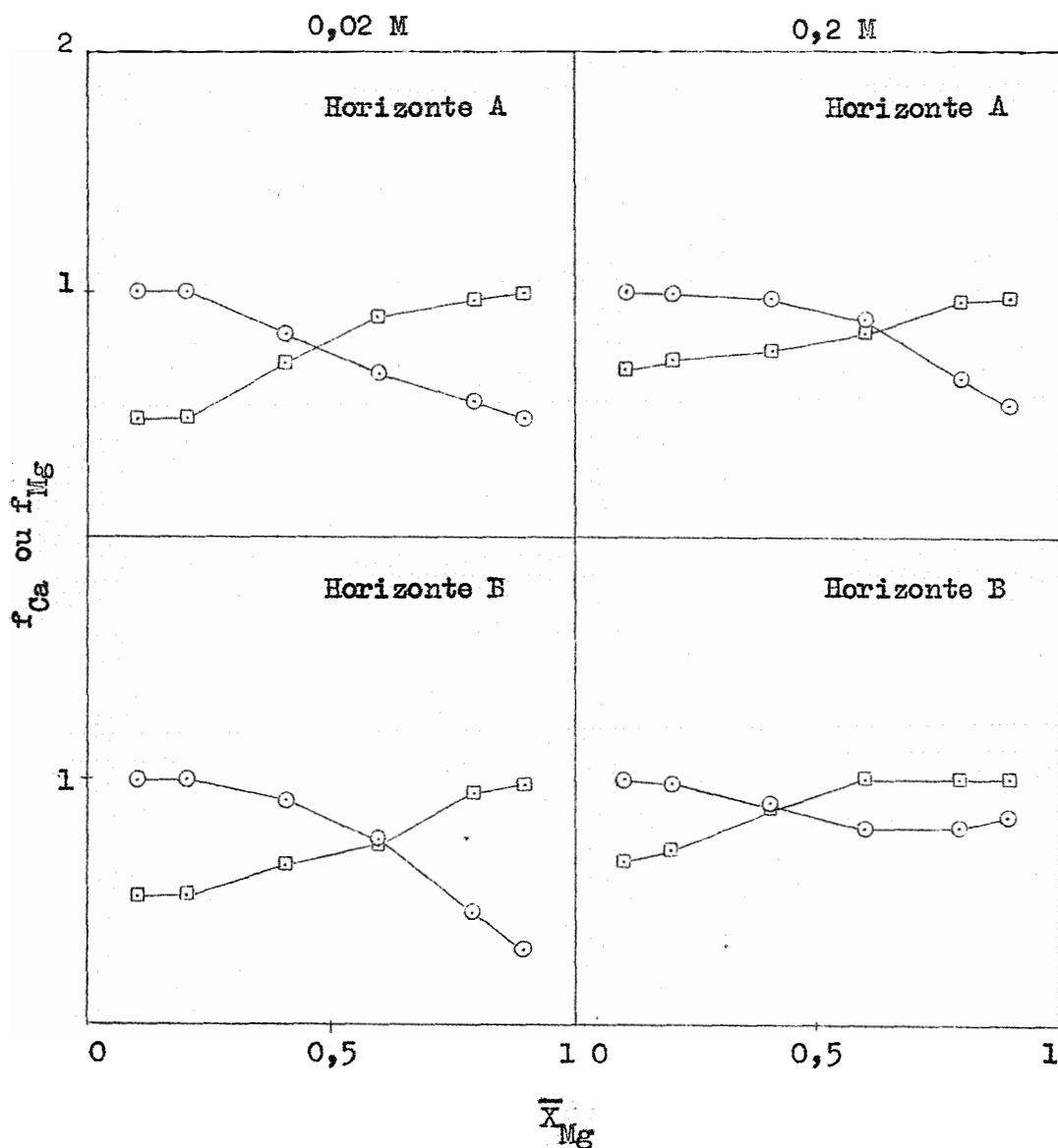


Figura 17 - Coeficiente de atividade dos íons adsorvidos em função da fração equivalente do magnésio adsorvido. Solo PVA.

○—○ f<sub>Ca</sub>; □—□ f<sub>Mg</sub>.

Tabela 7 - Coeficiente de Atividade dos Ions Adsorvidos como uma função da fração do magnésio na superfície trocadora.

X Mg	GH Horizonte A			GH Horizonte C			THE Horizonte A			THE Horizonte B			IR Horizonte A			IR Horizonte B			FVA Horizonte A			FVA Horizonte B		
	Kv	f Ca	f Mg	Kv	f Ca	f Mg	Kv	f Ca	f Mg	Kv	f Ca	f Mg	Kv	f Ca	f Mg	Kv	f Ca	f Mg	Kv	f Ca	f Mg	Kv	f Ca	f Mg
0,1	3,802	1,020	0,470	1,106	1,006	0,462	0,594	1,004	0,665	1,000	0,661	0,887	0,994	0,536	2,140	0,998	0,471	1,324	1,004	0,471	1,222	1,000	0,528	
0,2	3,902	1,032	0,439	1,106	1,006	0,458	0,594	1,004	0,665	1,062	1,010	0,629	0,818	0,981	0,574	1,898	0,979	0,521	1,297	1,000	0,478	1,222	1,000	0,528
0,4	3,768	1,019	0,449	0,961	0,964	0,505	0,548	0,977	0,701	1,128	1,030	0,604	0,670	0,924	0,660	1,284	0,869	0,683	0,719	0,831	0,718	0,942	0,915	0,627
0,6	2,140	0,830	0,644	0,771	0,856	0,559	0,406	0,837	0,810	0,726	0,818	0,745	0,449	0,756	0,806	0,835	0,704	0,852	0,472	0,676	0,889	0,644	0,756	0,758
0,8	0,683	0,372	0,903	0,527	0,936	0,895	0,227	0,547	0,946	0,339	0,482	0,940	0,256	0,511	0,955	0,565	0,536	0,959	0,353	0,552	0,971	0,301	0,443	0,951
0,9	0,406	0,300	1,227	0,326	0,622	0,962	0,170	0,427	0,989	0,246	0,368	0,987	0,206	0,424	0,988	0,467	0,456	0,986	0,301	0,481	0,993	0,206	0,344	0,985
CONCENTRAÇÃO 0,02 M																								
0,1	0,506	1,009	1,387	1,000	1,000	0,842	0,398	1,083	1,129	0,786	1,000	0,918	0,670	1,000	1,000	1,127	1,005	0,848	1,000	1,000	0,693	1,324	1,009	0,669
0,2	0,548	1,022	1,297	0,905	0,985	0,917	0,436	1,097	1,045	0,786	1,000	0,918	-	-	-	1,198	1,020	0,810	0,961	0,994	0,717	1,222	0,997	0,716
0,4	0,625	1,047	1,166	0,770	0,939	1,025	0,486	1,130	0,964	0,802	1,006	0,905	-	-	-	1,000	0,966	0,918	0,887	0,972	0,760	0,887	0,909	0,899
0,6	0,741	1,153	1,064	0,741	0,924	1,050	0,501	1,146	0,948	0,771	0,984	0,921	-	-	-	0,835	0,879	1,000	0,719	0,873	0,842	0,719	0,822	1,003
0,8	1,000	0,696	1,000	0,819	0,992	1,020	0,440	1,044	0,984	0,697	0,946	0,979	-	-	-	0,786	0,845	1,022	0,472	0,650	0,955	0,711	0,817	1,007
0,9	1,000	0,696	1,000	0,905	1,080	1,005	0,406	0,974	0,995	0,644	0,885	0,992	-	-	-	0,852	0,906	1,012	0,375	0,534	0,988	0,741	0,844	1,000
CONCENTRAÇÃO 0,2 M																								

Parece claro, através dos resultados obtidos, a caracterização de pontos específicos na adsorção do cálcio e do magnésio. Desta forma, conforme se verifica nas Figuras 14, 15, 16 e 17, principalmente em pH mais baixo, os coeficientes de atividade do íon cálcio decrescem e os do magnésio aumentam com a saturação da superfície trocadora com magnésio. Ora, com o aumento desta saturação, aumenta-se a possibilidade do magnésio substituir o cálcio na dupla camada de Stern e de Gouy. Como o magnésio apresenta maior tamanho iônico do que o cálcio (8 e 6 Å, respectivamente), há possibilidade do magnésio aumentar o potencial elétrico e a distância à superfície trocadora. Os íons estariam mais distribuídos na camada de Gouy e, portanto, com maior mobilidade (GAST, 1962) e de mais fácil substituição por potássio. Este fato, inclusive, justifica a obtenção de uma CTC mais elevada quando em presença de maiores teores de magnésio.

Com o aumento do pH (e da concentração), estas diferenças diminuem consideravelmente, chegando a ser nula no solo IR - horizonte A, evidenciando maior estabilidade (ou aumento) nos sítios onde ocorre a adsorção de cálcio. Assim, a camada de Gouy e a de Stern estariam estáveis e as variações da CTC seriam mínimas, como obtido linhas atrás.

Conforme ANDREWS e KOKES (1968, p. 607), ao se relacionar a energia livre de formação,  $\Delta G^{\circ}$  de óxidos, cloretos e carbonatos, verifica-se haver uma queda bem delineada em  $\Delta G^{\circ}$ , ao passar de Mg para Ca, e um aumento correspondente em estabilidade dos com-



postos.

O aumento dos coeficientes de atividade do íon magnésio com o aumento do pH evidencia que este íon torna-se menos adsorvido, ou seja, mais facilmente liberado. Entretanto, fica difícil afirmar se haverá uma ausência completa deste íon na superfície trocadora. Provavelmente, apenas os íons constantes na dupla camada de Gouy poderão ser liberados. GAST (1962), por exemplo, menciona que os íons na camada de Gouy são cerca de duas vezes mais livres do que os íons na camada de Stern.

Através dos coeficientes de atividade, ( $f_{Ca}$  e  $f_{Mg}$ ), e dos respectivos valores do coeficiente de seletividade,  $K_v$ , apresentados na Tabela 7, calculou-se a constante de equilíbrio K pelo emprego da igualdade:

$$K = K_v \cdot \frac{f_{Mg}}{f_{Ca}} \quad (5.8)$$

Em todos os casos houve uma concordância adequada aos valores apresentados na Tabela 6, indicando a validade dos resultados apresentados.

#### 4.3 - CTC em Função do pH e da Concentração da Solução de Equilíbrio

O equilíbrio entre os solos estudados e as soluções de contato com a concentração e pH variáveis fornece, após extração dos íons adsorvidos em  $KNO_3$  0,2 M, uma idéia da variação das cargas

negativas e positivas, tanto em função do pH como da concentração. Estes dados, médias de três repetições, estão representados na Tabela 8. As Figuras 18, 19, 20 e 21 expressam a variação das cargas negativas.

Os resultados demonstram que cada solo constitui um caso específico na apresentação das cargas permanentes e pH dependentes. Assim, o solo GPH, tanto no horizonte A como no horizonte B, apresenta cargas permanentes perfeitamente caracterizadas entre pH 2,5 e 5. Esta observação também é válida para os solos LR - horizonte B e PVA - horizonte B, quando em concentração 0,2 M, exatamente os solos que apresentam preferência para magnésio em condições naturais e até uma saturação de 30 a 40% em magnésio, Figuras 8 e 9. Entretanto, deve-se ressaltar que a magnitude das cargas permanentes variam (aparentemente), em função da concentração de contato.

Nos demais solos, excetuando-se o solo TRE - horizonte A que apresenta maior variabilidade em função da concentração do que em função do pH, as cargas negativas aumentam dentro da faixa de pH empregado.

Outro ponto a considerar é a variação da carga negativa quando obtida em  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$  0,02 M. Como os tratamentos, adição de ácido e de base, foram idênticos, embora o pH apresentasse uma ligeira variação em alguns solos, efetuou-se uma análise estatística procurando evidenciar a significância destas diferenças, de acordo com a metodologia descrita por PIMENTEL GOMES (1970). Os resultados estão expressos na Tabela 9.

Tabela 8 - Cargas negativas e positivas obtidas em função da concentração, do pH e do íon da solução de equilíbrio.  
Média de três repetições em eq.mg/100 g de TFSE.

SOLO	Horizonte	CaCl <sub>2</sub>						MgCl <sub>2</sub>					
		0,002 N			0,02 N			0,2 N		0,02 N			
		pH	Negativa	Positiva	pH	Negativa	Positiva	pH	Negativa	Positiva	pH	Negativa	Positiva
GPH	A	2,8	0,4	-0,10	2,6	1,2	0,21	2,4	2,4	1,60	2,6	1,6	0,11
		3,3	0,5	-0,09	3,2	1,4	0,28	3,1	3,0	1,80	3,2	1,6	0,11
		4,8	1,2	-0,08	4,5	2,0	0,07	4,3	3,1	1,40	6,2	3,0	0,04
		6,9	3,0	-0,10	6,0	2,7	0,04	5,7	3,6	-1,00	8,3	5,6	-0,04
		8,4	4,4	+0,01	8,0	4,6	-0,15	7,7	4,9	-0,60	-	-	-
		8,5	4,5	+0,02	8,3	4,6	-0,03	8,1	6,0	-0,60	-	-	-
GPH	O	2,8	0,7	-0,03	2,6	1,9	0,45	2,4	4,0	2,70	2,6	2,0	0,37
		3,3	0,7	-0,05	3,2	2,4	0,54	3,1	4,9	2,80	3,2	2,6	0,42
		4,5	1,1	-0,08	4,3	2,6	0,26	4,2	5,2	3,80	5,6	3,3	0,12
		6,5	2,9	-0,12	5,5	3,2	0,20	5,5	5,5	1,50	8,2	6,9	0,11
		8,2	5,4	-0,02	7,9	5,8	0,13	7,6	7,6	1,00	-	-	-
		8,4	5,4	-0,01	8,2	6,0	0,14	7,9	8,5	2,10	-	-	-
TRH	A	4,3	9,9	-0,13	4,3	11,0	0,18	3,6	12,5	0,70	4,3	12,4	0,12
		5,3	11,5	-0,09	5,1	11,9	0,36	5,0	13,6	2,30	5,1	13,6	0,22
		6,5	11,1	-0,12	6,2	11,8	0,06	5,7	14,3	3,00	7,2	14,4	-0,18
		7,6	11,5	-0,14	7,2	12,3	0,08	6,7	13,2	1,10	8,3	15,0	-0,07
		8,4	12,1	-0,03	8,1	12,8	-0,04	7,7	13,7	1,20	-	-	-
		8,5	12,2	-0,02	8,3	12,7	-0,04	8,0	14,7	2,10	-	-	-
TRH	B	2,9	0,9	0,61	2,8	3,1	1,73	2,6	7,5	4,80	2,8	3,2	1,66
		3,5	1,7	0,45	3,5	3,6	1,30	3,7	8,6	6,40	3,5	4,1	1,42
		5,3	3,6	0,06	5,0	4,6	0,94	4,7	9,0	6,80	6,5	6,3	0,60
		7,0	4,6	-0,10	6,3	5,3	0,74	6,0	9,9	5,00	8,2	10,0	0,44
		8,2	7,1	0,03	7,9	7,8	0,49	7,5	12,9	4,80	-	-	-
		8,4	7,6	0,04	8,2	8,4	0,59	7,8	13,8	6,00	-	-	-
LR	A	3,3	3,7	0,02	3,3	5,6	0,75	2,9	10,1	5,40	3,3	5,5	0,60
		4,5	6,1	-0,08	4,3	7,7	0,69	4,0	12,1	5,50	4,3	8,3	0,50
		5,9	7,0	-0,09	5,5	8,2	0,41	5,0	12,2	3,60	6,7	9,4	0,24
		7,1	7,6	-0,11	6,5	9,0	0,38	6,0	12,4	3,60	8,1	11,9	0,26
		8,1	9,4	0,02	7,9	10,1	0,22	7,4	14,3	3,60	-	-	-
		8,3	9,1	0,01	8,1	10,2	0,35	7,7	15,1	4,50	-	-	-
LR	B	3,0	0,4	0,85	2,9	2,0	1,83	2,7	7,0	6,00	2,9	2,1	1,83
		3,6	0,2	0,50	3,8	2,1	1,60	3,9	7,8	6,60	3,8	2,5	1,50
		4,7	1,2	0,23	4,6	2,6	1,14	4,3	7,8	6,40	5,8	3,9	0,81
		6,3	2,8	-0,06	5,5	3,5	0,94	5,3	7,8	5,70	7,9	9,2	0,46
		8,0	6,2	0,03	7,6	6,6	0,57	7,1	11,3	5,50	-	-	-
		8,2	6,7	0,03	8,0	7,1	0,60	7,6	12,5	5,90	-	-	-
PVA	A	2,9	1,7	-0,05	2,8	3,7	0,46	2,6	6,8	4,50	2,8	3,3	1,89
		3,8	3,5	-0,08	4,0	5,2	0,42	3,5	7,9	2,60	4,0	5,8	0,36
		5,7	5,3	-0,08	5,1	6,1	0,23	4,6	8,3	2,50	6,7	7,4	0,03
		7,1	6,2	-0,13	6,4	6,8	0,20	6,0	8,7	2,10	8,2	9,8	0,09
		8,2	7,5	-0,01	7,9	8,6	0,13	7,6	10,5	2,20	-	-	-
		8,4	7,6	-0,01	8,3	8,7	0,19	7,9	11,4	1,70	-	-	-
PVA	B	2,9	1,3	1,30	2,8	4,5	2,50	2,7	11,5	4,90	2,8	4,5	2,70
		3,6	1,4	0,90	3,8	5,3	2,15	3,9	12,4	4,70	3,8	5,2	1,97
		4,5	3,1	0,61	4,4	5,7	1,81	4,3	12,0	8,20	4,8	6,6	1,01
		5,3	4,9	0,35	4,7	6,4	1,59	5,0	12,0	7,00	7,8	11,8	0,64
		7,9	9,1	0,03	7,5	9,9	0,74	7,0	16,3	6,70	-	-	-
		8,1	9,8	0,01	7,9	11,1	0,75	7,5	18,7	6,50	-	-	-

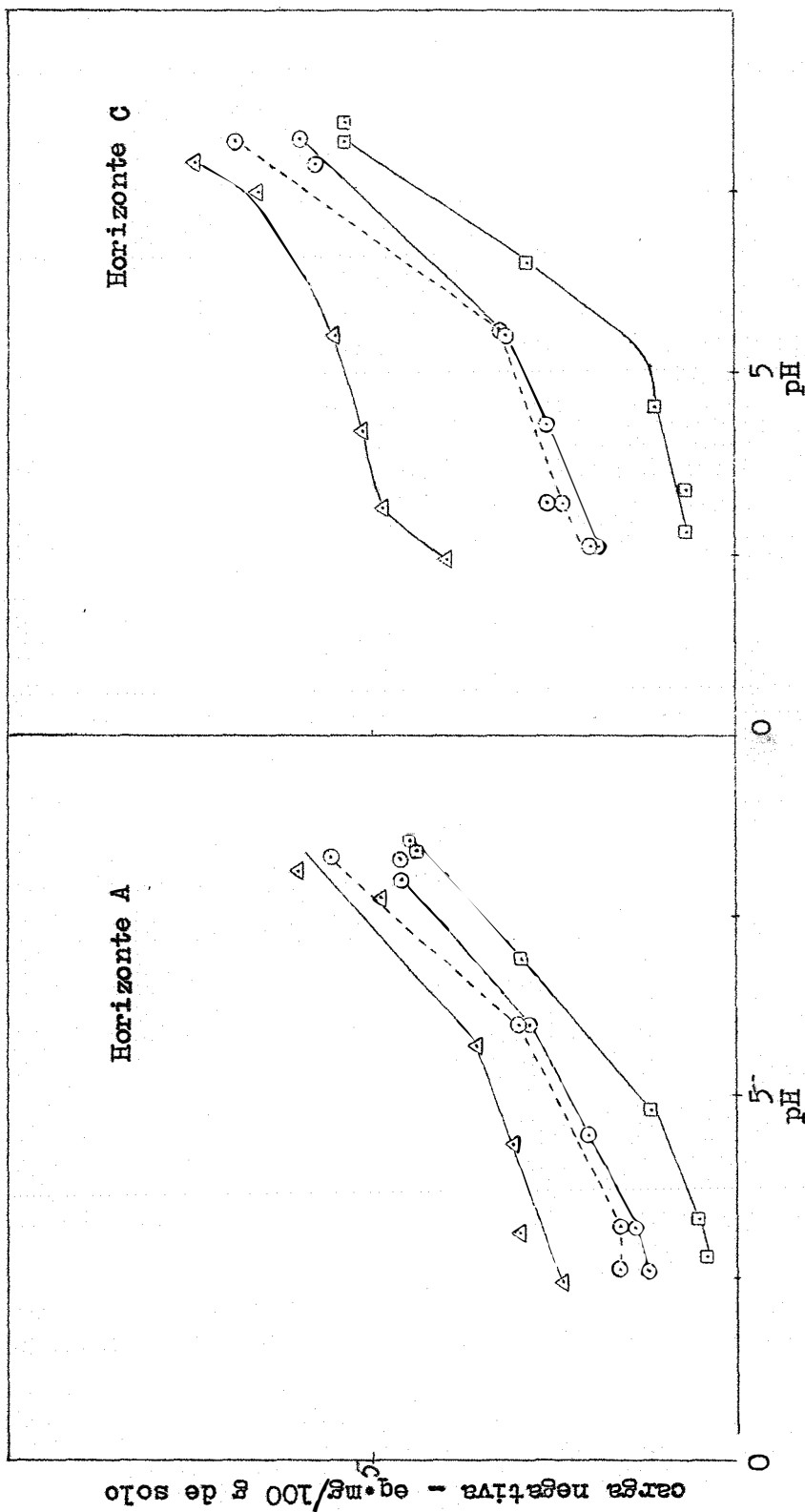


Figura 18 - Variação da CTC em função do pH e da concentração de equilíbrio para o solo GPH. Horizontes A e C. □ 0,002M; ○ 0,02M; △ 0,2 M em CaCl<sub>2</sub>;

○ --- ○ 0,02 M em MgCl<sub>2</sub>.

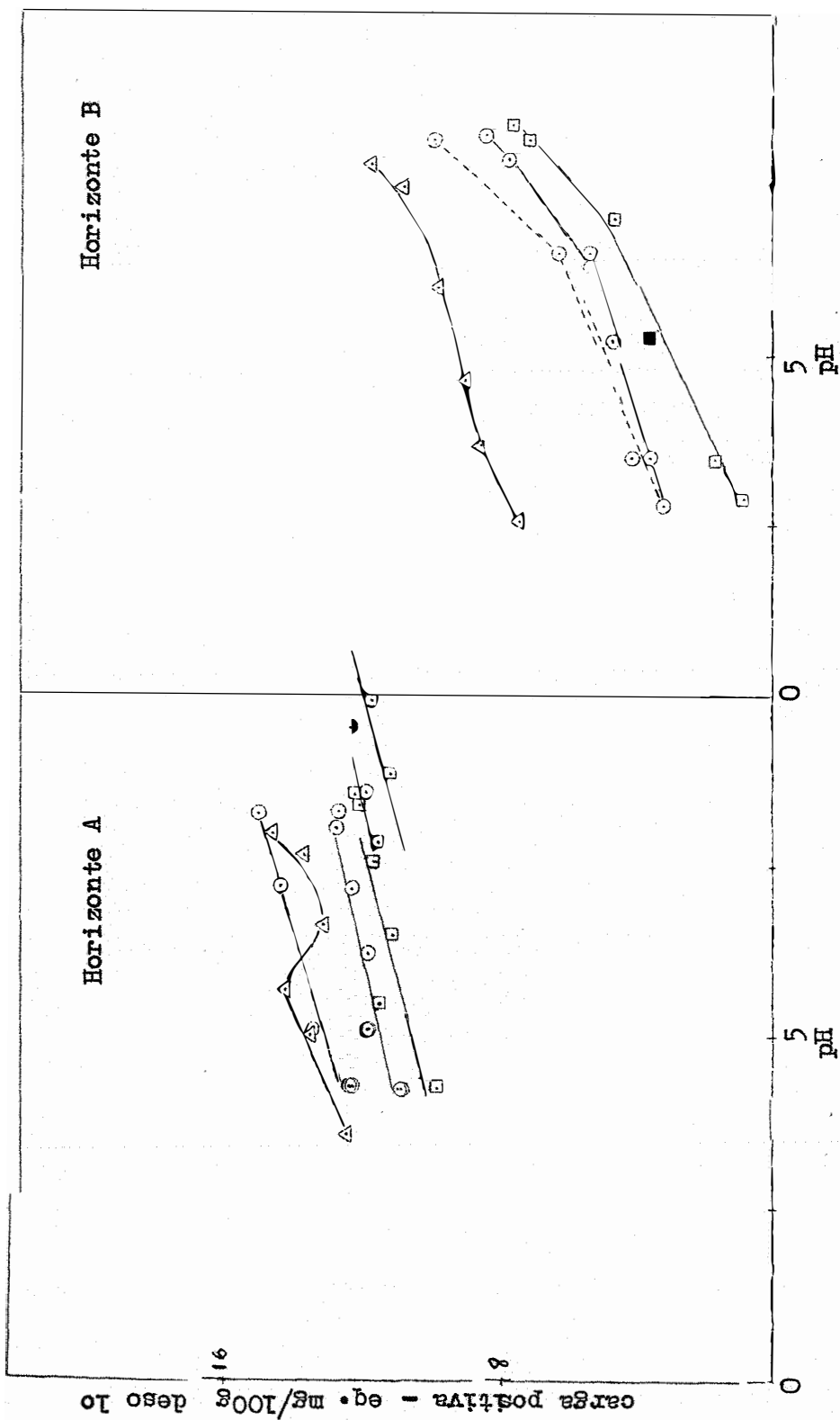


Figura 19 - Variação da CTC em função do pH e da concentração de equilíbrio para o solo TRE. Horizontes A e B. □ 0,02 M; △ 0,02 M; ○ 0,002 M; ○ 0,02 M em  $\text{CaCl}_2$ ; ○ 0,02 M em  $\text{MgCl}_2$ .

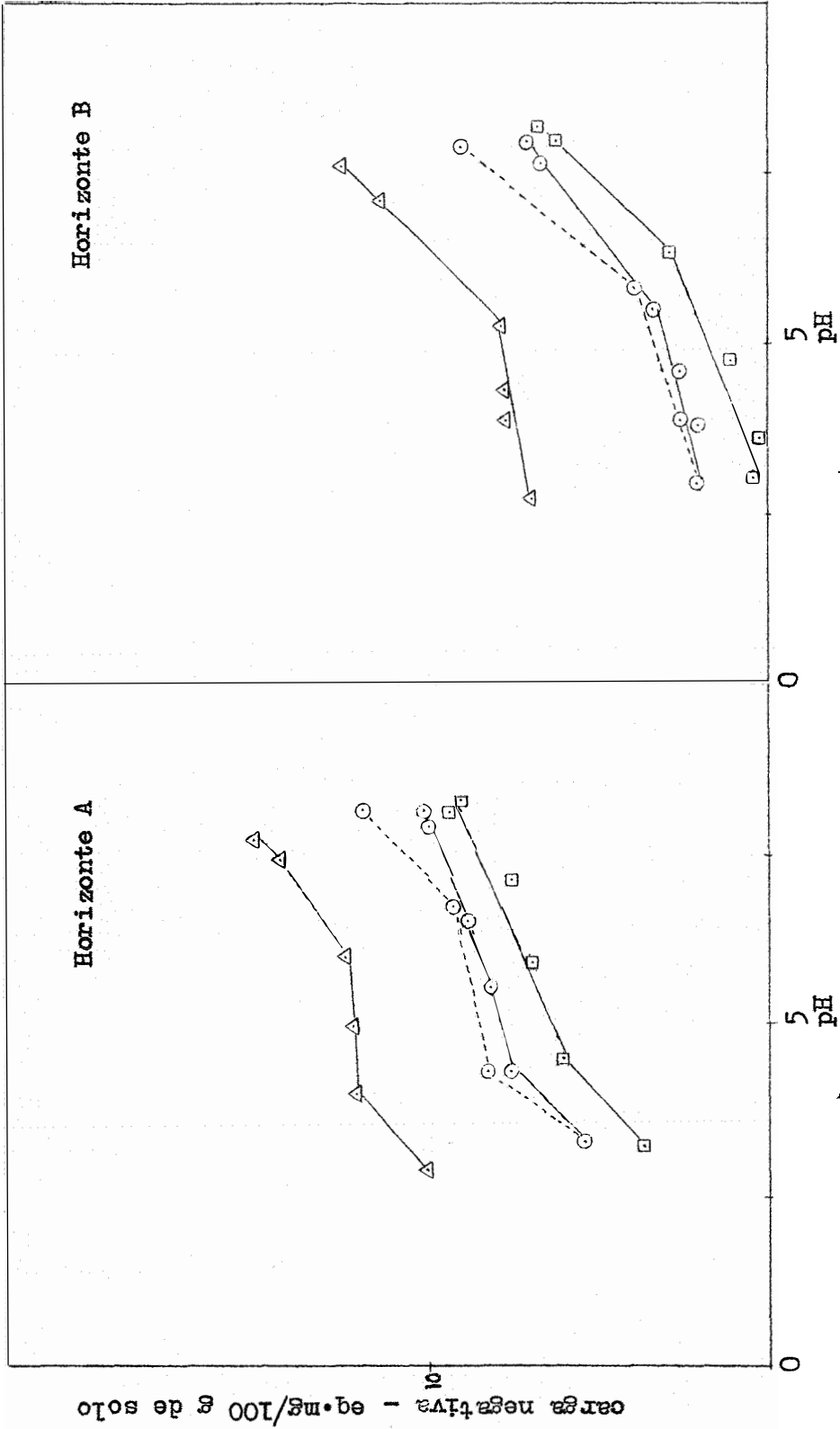


Figura 20 - Variação da CTC em função do pH e da concentração de equilíbrio para o solo  
 LR. Horizontes A e B. □—□ 0,002 M; ○—○ 0,02 M; △—△ 0,2 M em CaCl<sub>2</sub>;  
 ◇—◇ 0,002 M em MgCl<sub>2</sub>.

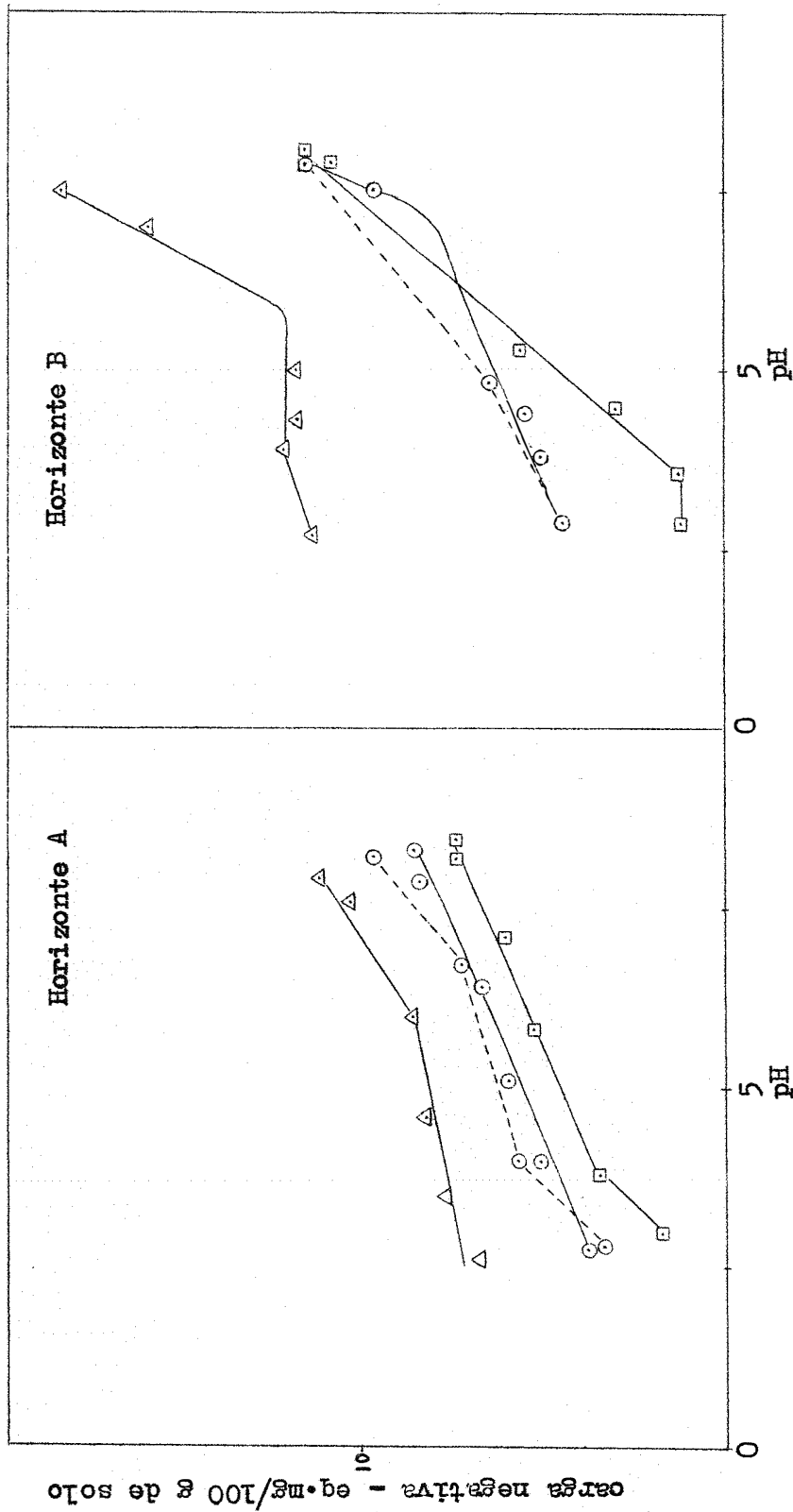


Figura 21 - Variação da CTC em função do pH e da concentração de equilíbrio para o solo PVA. Horizontes A e B. □ 0,02 M; ○ 0,02 M; △ 0,002 M em CaCl<sub>2</sub>; ○---○ 0,02 M em MgCl<sub>2</sub>.

Tabela 9 - Análise estatística para os tratamentos comuns entre  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$  a 0,02 M.

SOLO	Horizonte	Teste <sup>1/</sup>	Fonte de Variação				Teste Tukey 5% <sup>3/</sup>	C.V. %
			pH	Elemento	pH x Elemento	Resíduo		
GPH	A	SQ	52,21	1,31	0,52	0,14	0,24	0,37
		F <sup>2/</sup>	1740,00	1,31	17,50	-		
	C	SQ	71,65	0,67	0,66	0,07	0,17	2,00
		F	4777,00	133,00	44,20	-		
TRE	A	SQ	15,32	20,35	0,74	9,26	1,90	6,30
		F	7,72	30,79	n.s.	-		
	B	SQ	130,85	3,68	1,75	0,66	0,50	3,80
		F	1308,00	77,70	12,30	-		
LR	A	SQ	94,56	2,47	2,68	0,19	0,28	1,40
		F	2251,00	176,43	63,79	-		
	B	SQ	145,69	3,15	3,91	0,14	0,24	2,50
		F	4856,00	315,00	130,00	-		
PVA	A	SQ	105,00	1,30	2,04	0,44	0,43	2,84
		F	1131,00	41,90	21,90	-		
	B	SQ	174,36	0,22	0,57	0,139	0,24	1,40
		F	5812,00	221,00	191,00	-		

<sup>1/</sup> Soma de Quadrado Total (SQ); Teste F de Snedecor.

<sup>2/</sup> Ausência de asterisco, significância a 1%; n.s. não significativo.

<sup>3/</sup> Diferença mínima significativa para médias de  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{CaCl}_2$  em um mesmo pH (Tabela 7).



A significância para o componente pH pode perfeitamente ser caracterizada como o aumento das cargas negativas a partir da dissociação de prótons dos grupos carboxílicos situados nos bordos quebrados dos minerais de argila, dos grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica.

A interação significativa, pH x elemento (Ca ou Mg), indica que cada elemento se comporta de modo distinto nos pH estudados. Com efeito, isto se verifica pela representação gráfica das médias, Figuras 18, 19, 20 e 21.

A comparação entre os valores de cargas negativas, obtidas em sistema mono-iônico de cálcio e magnésio, indica valores mais elevados para o íon magnésio, principalmente em pH acima de 7. Em pH abaixo de 7, estas diferenças tanto podem permanecer como se anular. Assim, fica difícil a compreensão da adsorção das formas de  $Mg(OH)^+$  (ou de precipitação), como explicação plausível para o aumento das cargas negativas quando determinadas com o íon magnésio.

Assumindo-se, entretanto, a importância da natureza do próprio íon, como discutido no item 4.2.3, estes fatos podem ser explicados, ou seja, o magnésio, com maior raio iônico hidratado, apresenta-se mais livre do que o cálcio. Provavelmente, o cálcio esteja mais distribuído na camada de Stern e o magnésio na camada de Gouy.

As variações das cargas negativas (e positivas) com a concentração (Tabela 8, Figuras 18, 19, 20 e 21), em todos os pH es-

tudados, podem ser explicadas de conformidade com BARBER e ROWELL (1972), ou mesmo pela teoria da dupla camada difusa que prevê estas variações (vide fórmulas 3.2a e 3.3a) (VAN OLPHEN, 1968 e VAN RAIJ, 1971).

Ao nível de detalhe, dois mecanismos interagem de maneira a modificarem as cargas negativas e positivas:

1ª) As cargas da superfície trocadora, dependentes da concentração dos íons determinantes de potencial,  $H^+$  e  $OH^+$ , também dependem da concentração dos íons indiferentes;

2ª) Em concentrações eletrolíticas mais baixas (0,002 M), as áreas responsáveis pela repulsão de íons positivos e negativos, Figura 3, sobrepõem-se e se anulam, com conseqüente diminuição das cargas (BARBER e ROWELL, 1972).

Aumentando-se a concentração salina, diminui-se este cancelamento, já que a extensão da influência da carga elétrica da dupla camada no interior da fase líquida diminui com o aumento da concentração da solução (vide Figura 3) (VAN RAIJ, 1973).

A variação das cargas permanentes e pH-dependentes, em função da concentração eletrolítica, pode ser visualizada nas Figuras 22 e 23. As cargas permanentes foram consideradas como as obtidas a pH mais baixo; como carga negativa total, as obtidas a pH mais elevado. Os cálculos para o estabelecimento das equações foram efetuados levando-se em consideração as três repetições por tratamento.

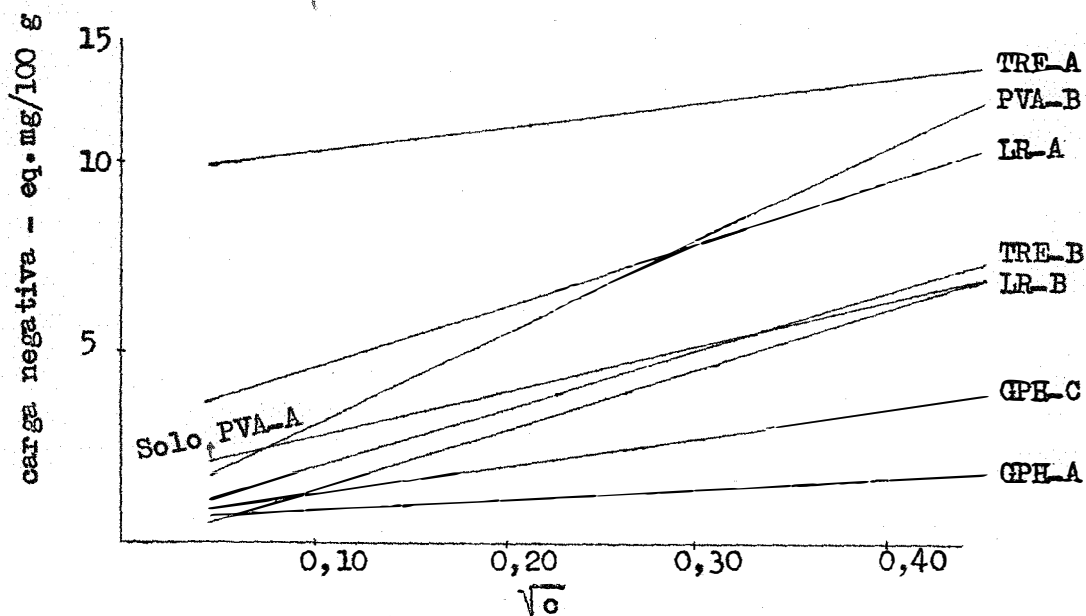


Figura 22 - Variação das cargas negativas permanentes em função da raiz quadrada da concentração. GPH-A,  $r = 0,975$ ; GPH-C,  $r = 0,987$ ; TRE-A,  $r = 0,974$ ; TRE-B,  $r = 0,995$ ; LR-A,  $r = 0,998$ ; LR-B,  $r = 1,000$ ; PVA-A,  $r = 0,984$ ; PVA-B,  $r = 0,996$ .

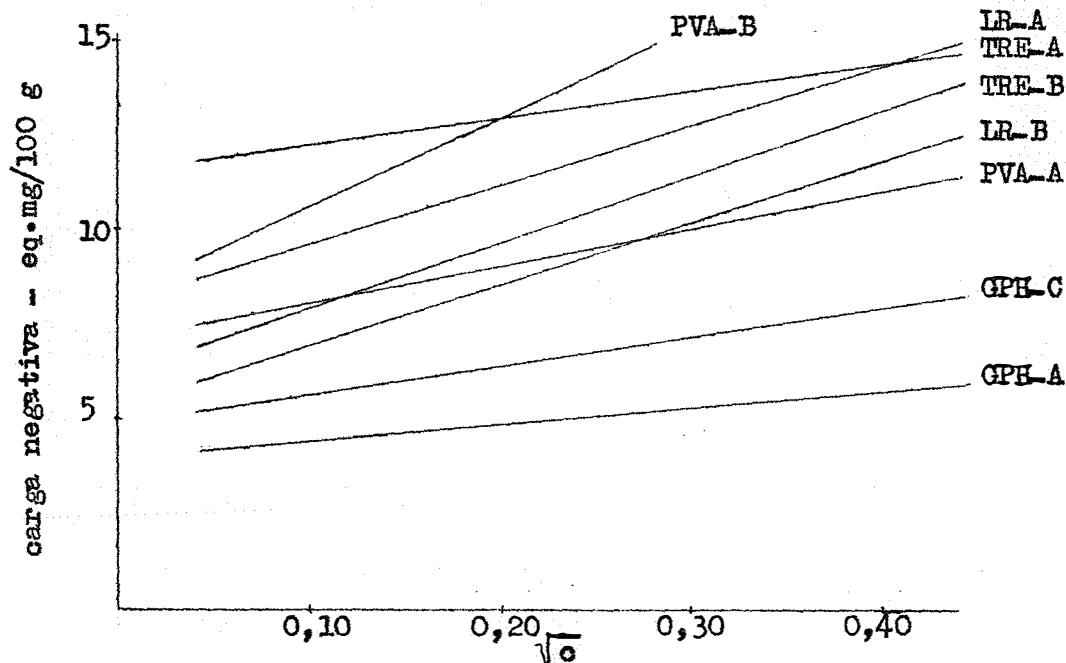


Figura 23 - Variação da carga negativa total, (permanente + dependente), em função da raiz quadrada da concentração, GPH-A,  $r = 0,938$ ; GPH-C,  $r = 0,996$ ; TRE-A,  $r = 0,998$ ; TRE-B,  $r = 0,995$ ; LR-A,  $r = 0,996$ ; LR-B,  $r = 0,987$ ; PVA-A,  $r = 0,998$ ; PVA-B,  $r = 0,996$ .

O ajustamento dos dados levam a considerar, da mesma forma que VAN RAIJ (1971) e BARBER e ROWELL (1972), sobre a maneira inadequada de se determinar a capacidade de troca de cátions em solos de regiões tropicais e sub-tropicais, comumente efetuada com concentrações eletrolíticas acima de 0,5 N.

Observa-se, através dos dados apresentados na Tabela 8, que, quando se eleva o pH, há um decréscimo (em linhas gerais) das cargas positivas enquanto as negativas aumentam. Isto indica que o solo se comporta como um sistema de interface reversível, isto é, superfície de potencial constante (VAN OLPHEN, 1966). Nesse caso, tanto os íons determinantes de potencial,  $H^+$  e  $OH^-$ , como a natureza e concentração da solução de equilíbrio são importantes no estabelecimento das cargas elétricas dos solos.

Estes fatos levam a considerar a necessidade de estudos que indiquem uma metodologia para melhor caracterizar a habilidade destes solos em reter cátions em condições de campo.

#### 4.4 - Cargas Elétricas dos Solos - Ponto de Carga Zero.

Ao se estabelecer o equilíbrio entre o solo e a solução de  $CaCl_2$  a pH 3,00, tanto o cálcio como os íons  $H^+$  estarão presentes nas superfícies trocadoras. A adsorção (ou dessorção) dos íons  $H^+$  na superfície, conforme ATKINSON et alii (1967), é rápida, no início, e lenta, por longo período, dificultando o equilíbrio total. Quantificar o íon  $H^+$ , adsorvido à superfície trocadora, através de ti-

tulação do extrato de  $\text{KNO}_3$  0,2 M, empregado para deslocar os íons adsorvidos, não fornece, necessariamente, o teor de  $\text{H}^+$  trocável, face à característica dos óxidos de liberar prótons com a elevação do pH (SCHOFIELD, 1949).

Em face do exposto, optou-se por quantificar o  $\text{H}^+$  adsorvido em função do pH final da solução de equilíbrio, de maneira análoga à proposta por RILEY e ARNOLD (1969). Estes cálculos, entretanto, fornecem valores baixos e desprezíveis. A pH 3, por exemplo, com adsorção de 12 eq.mg de cálcio/100 g de solo, obtidos com uma solução de equilíbrio 0,002 M, fornecem uma adsorção de  $\text{H}^+$  equivalente a  $3 \cdot 10^{-3}$  eq.mg/100 g de solo.

De maneira análoga, levando-se em consideração a proporção de  $\text{Cl}^-$  na solução de equilíbrio e adsorvido à superfície trocadora, obteve-se valores desprezíveis para a correção das cargas positivas, ou seja, adição de  $\text{OH}^-$ .

Por outro lado, de maneira análoga a VAN RAIJ (1971), não foi feita correção para a adsorção positiva e negativa de cátions e ânions, respectivamente. Esta correção poderia aumentar tanto as cargas negativas quanto as positivas, entretanto, não afetaria o valor da carga líquida.

Nas Figuras 24, 25, 26 e 27 estão apresentadas as determinações gráficas do PCZ a partir da carga líquida dos solos, determinadas com soluções de  $\text{CaCl}_2$  0,002, 0,02 e 0,2 M.

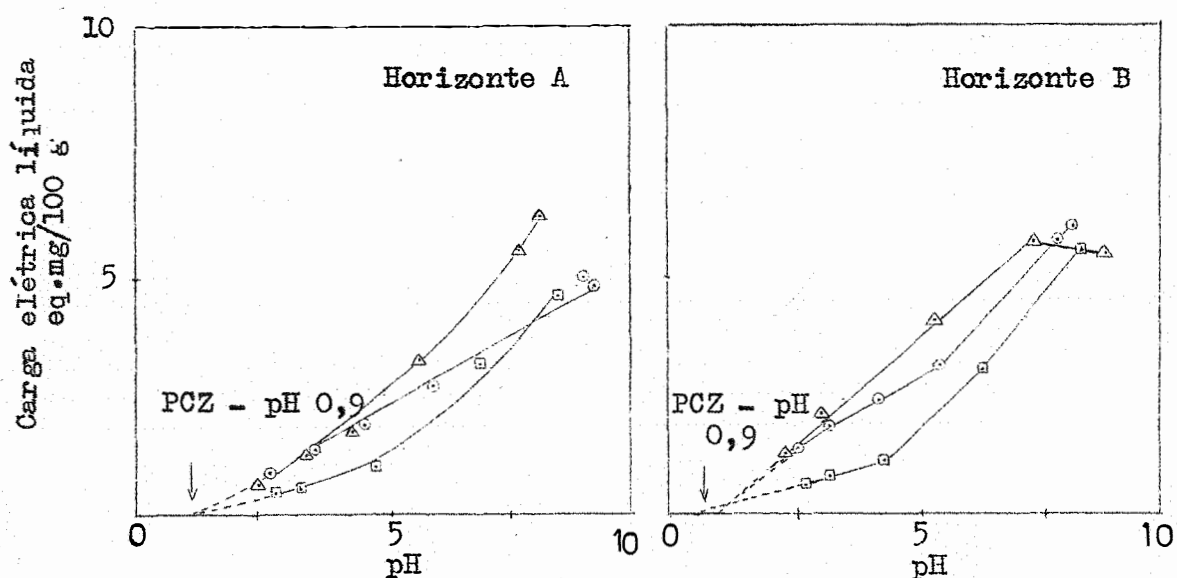


Figura 24 - Carga elétrica líquida do solo GPH, medida em soluções de  $\text{CaCl}_2$  e a determinação do ponto de carga zero.  $\square$ - $\square$  0,002M;  $\circ$ - $\circ$  0,02 M;  $\triangle$ - $\triangle$  0,2 M.

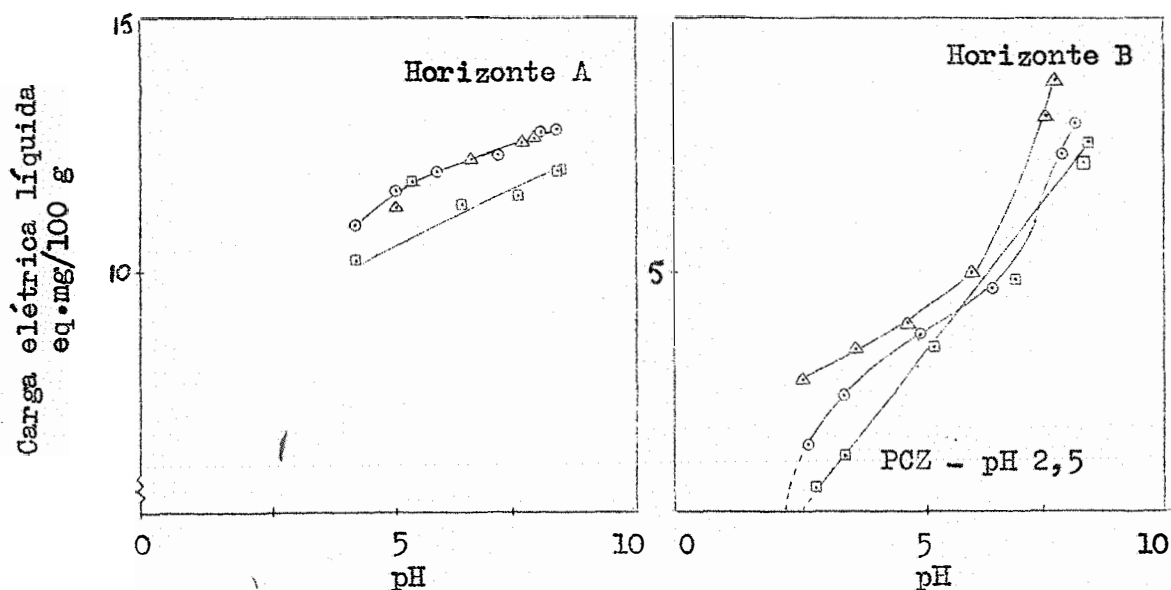


Figura 25 - Carga elétrica líquida do solo TRE, medida em soluções de  $\text{CaCl}_2$  e a determinação do ponto de carga zero.  $\square$ - $\square$  0,002M;  $\circ$ - $\circ$  0,02 M;  $\triangle$ - $\triangle$  0,2 M.

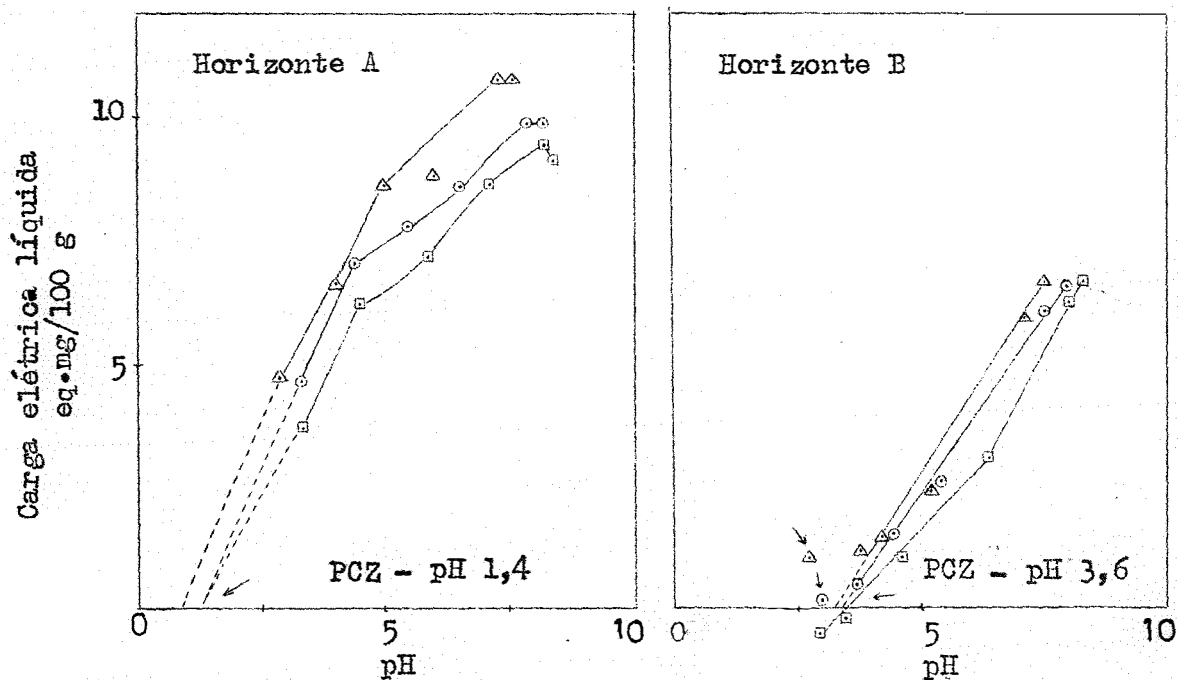


Figura 26 - Carga elétrica do solo IR, medida em soluções de  $\text{CaCl}_2$  e a determinação do ponto zero de carga.  $\square$  -  $0,002 \text{ M}$ ;  $\circ$  -  $0,02 \text{ M}$ ;  $\triangle$  -  $0,2 \text{ M}$ .

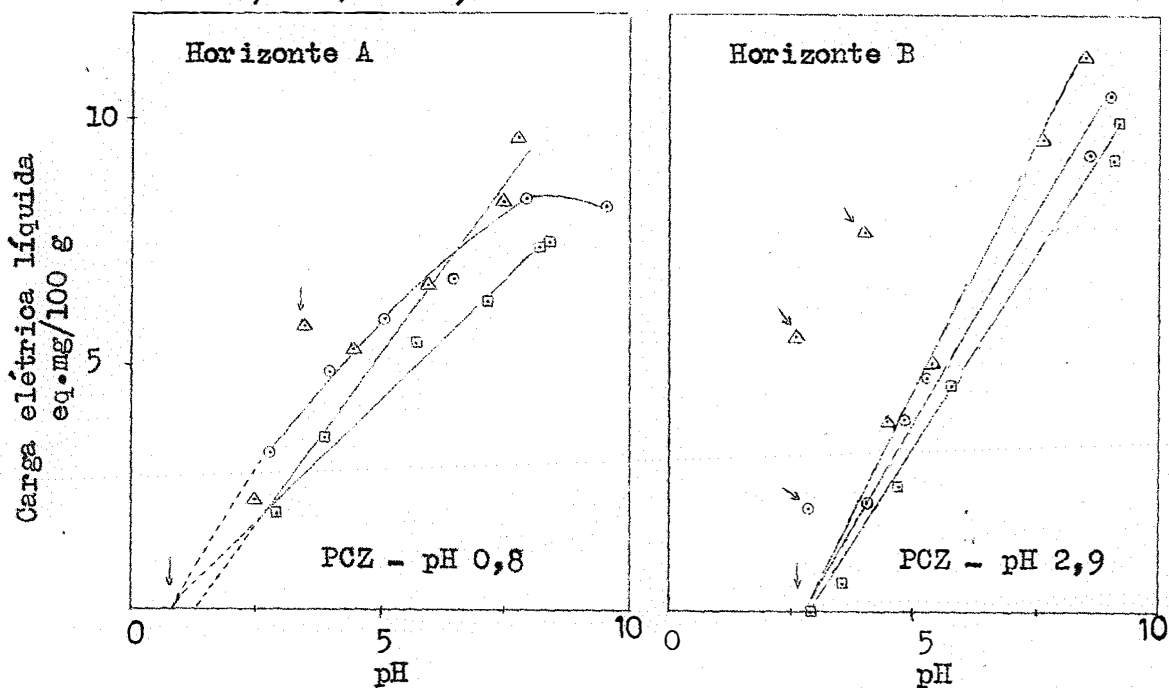


Figura 27 - Carga elétrica do solo LR, medida em soluções de  $\text{CaCl}_2$  e a determinação do ponto zero de carga.  $\square$  -  $0,002 \text{ M}$ ;  $\circ$  -  $0,02 \text{ M}$ ;  $\triangle$  -  $0,2 \text{ M}$ .

A carga líquida determinada em  $MgCl_2$  0,02 M não forneceu condições apropriadas para a determinação exata do PCZ, exceto para o solo LR - horizonte B, no qual encontrou-se o PCZ em pH 2,6. O solo TRE - horizonte B, por extrapolação, forneceu um PCZ a pH 2,3; igualmente por extrapolação, encontra-se o PCZ para o solo PVA, pH 2,4 e 2,0, horizontes A e B, respectivamente (Figura 28).

Há alguma incerteza na determinação exata do PCZ dentro de alguns décimos de pH, entre o cruzamento das curvas obtidas em soluções salinas mais concentradas e o cruzamento das curvas de titulação em soluções salinas mais diluídas. Fato semelhante foi mencionado por ATKINSON et alii (1967) e VAN RAIJ (1973b).

Alguns pontos obtidos acima de pH 5, principalmente no solo PVA e na concentração 0,2 M, não seguiram a tendência dos demais, fato que poderia ser decorrente de erro analítico. Deve-se notar que apenas na concentração 0,002 M, em pH acima de 7, e em amostras do horizonte A dos solos estudados, ocorreu dispersão das argilas. Neste caso, utilizou-se acetona para re-precipitação. Mudando-se a constante dielétrica da solução de equilíbrio, poderá haver variação dos resultados, conforme prevê as teorias de Gouy e de Stern, e conforme demonstrado por VAN RAIJ (1973a) para solos do Estado de São Paulo.

O comportamento das curvas obtidas para o solo TRE - horizonte A, Figura 25, leva a considerar duas hipóteses com relação à carga negativa permanente: ou não existe ou é neutralizada pe-



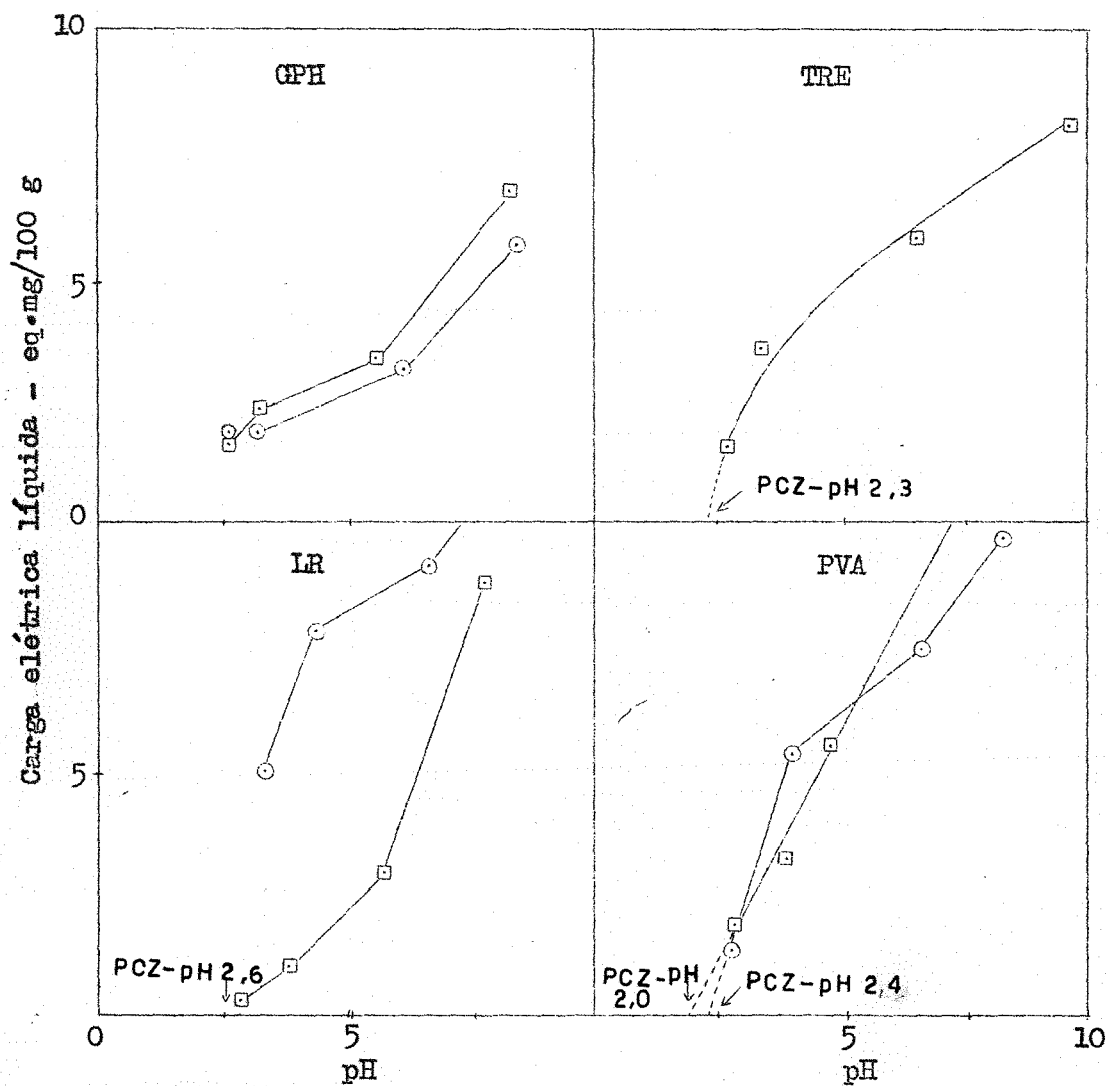


Figura 28 - Carga elétrica dos solos, medida em solução de  $MgCl_2$  0,02 M. ○ Horizonte A; □ Horizonte B.

lo aumento de carga positiva ao se diminuir o pH do meio. A ausência das cargas negativas permanentes, inclusive, poderia explicar a acenuada preferência pelo íon cálcio, como determinado no item 4.2.

Nas demais amostras estudadas, a localização do PCZ foi estabelecida do lado ácido do ponto zero de titulação, isto é, do ponto onde o equilíbrio foi estabelecido ao pH natural do solo. Isto indica que os solos possuirão carga líquida negativa quando o pH estiver acima do pH correspondente ao ponto de carga zero. Nesta situação, o pH determinado em água será maior do que o medido em KCl 1 N. Quanto maior for esta diferença, maior será a diferença entre o pH do solo e o PCZ; sendo esta diferença, conforme VAN RAIJ e PEECH (1972), indicativo das cargas permanentes. Assim, em solos sob re-gião temperada, onde há predomínio das cargas permanentes, o PCZ, quando não existe, apresenta-se sob pH bastante baixo.

Quando o pH em água for próximo ao valor do pH em KCl 1 N, o solo possuirá carga líquida nas proximidades de zero, o que implicará em perdas por lixiviação, principalmente de íons com menor afinidade pela superfície trocadora (VELLOSO, 1976).

Analisando-se estes dados para a adsorção preferencial de magnésio pelos solos LR e PVA, ambos no horizonte B e em con-dições naturais, verifica-se que a magnitude da diferença entre o pH do solo e o PCZ é bem limitada (PCZ = 3,6 e  $pH_{\text{água}} = 5,0$ ; PCZ = 2,9 e  $pH_{\text{água}} = 4,9$ , respectivamente para o LR e o PVA), comparativamente aos demais solos estudados.

Desta forma, a presença de cargas negativas dependentes de pH são menores do que nos demais solos. Portanto, como já discutido anteriormente, pode-se inferir uma menor preferência pelo íon cálcio. Por outro lado, nestes dois solos, o PCZ determinado em  $MgCl_2$  foi menor do que aqueles obtidos em  $CaCl_2$ . Houve tendência a ser semelhante no solo TRE - horizonte B, e maior no PVA - horizonte A.

De acordo com a Teoria de Stern (vide equação 3.4), para um dado potencial e concentração eletrolítica, a carga da superfície trocadora aumenta com o decréscimo da espessura da camada de Stern,  $\delta$ . Assim, com os solos LR e PVA - horizontes B, ocorre exatamente o contrário do que deveria se esperar pelo aspecto do tamanho do íon. Entretanto, caso haja pontos de preferência específica para magnésio (como as cargas permanentes), ou maior distribuição deste íon na camada de Gouy, a situação fica mais clara.

Na camada de Gouy, onde os íons adsorvidos são mais livres, como o  $MgCl_2$  não é um sal simétrico, devido à diferença de valências, o íon magnésio será mais fortemente adsorvido pela superfície trocadora do que o  $Cl^-$ . Aumentando-se o teor de magnésio adsorvido, comparativamente ao teor de cálcio, dentro de um mesmo pH e concentração eletrolítica, haverá um menor teor de cloreto, como realmente se observa na Tabela 8 para todos os solos estudados.

Nota-se também, que apenas os solos GPH não apresentam diferença entre o PCZ determinado no horizonte A e B. Nos demais, o PCZ é sempre maior no horizonte B, indicando a participação de maio

res teores de óxidos de ferro e alumínio nos horizontes sub-superficiais.

## 5. CONCLUSÕES

Os dados discutidos permitem apresentar as seguintes conclusões referentes ao equilíbrio iônico entre os íons cálcio e magnésio e a importância destes dois íons na capacidade de troca de cátions:

5.1 - No equilíbrio natural dos solos, apenas o LR e o PVA, ambos no horizonte B, apresentam maiores teores de magnésio do que de cálcio e de potássio. Nos demais solos, há sempre marcante predominância pelo íon cálcio;

5.2 - Através do equilíbrio iônico, interpretado com base na Lei da Ação das Massas, conclui-se pela predominância da adsorção preferencial do íon cálcio pelas cargas pH dependentes e, do íon magnésio, pelas cargas permanentes;

5.3 - A adsorção preferencial do magnésio, dentro das cargas permanentes, é específica para determinados pontos (ou sítios) de troca.

Assim, ao se aumentar a saturação do magnésio na superfície trocadora, a adsorção preferencial tende a desaparecer;

5.4 - Os óxidos de ferro livre não apresentaram efeitos nessa adsorção preferencial entre os dois íons estudados;

5.5 - Os valores da constante de equilíbrio, energia livre de Gibbs e os respectivos coeficientes de atividade dos íons adsorvidos apresentaram-se dependentes do pH, ou seja, da magnitude das cargas permanentes e pH dependentes;

5.6 - Para o solo IR, Horizonte A, e TRE, Horizonte B, a constante de seletividade de Vanselow foi independente da composição catiônica da superfície trocadora. Em pH mais elevado, não apresentou variações com o aumento da saturação de magnésio, adaptando-se ao conceito de sistema ideal para a troca iônica;

5.7 - Ao se elevar o pH, houve decréscimo das cargas positivas e aumento das negativas. Por conseguinte, os solos comportaram-se como um sistema de interface reversível. Assim, tanto os íons determinantes do potencial,  $H^+$  e  $OH^-$ , como a natureza e a concentração da solução de equilíbrio são importantes no estabelecimento das cargas elétricas dos solos;

5.8 - A determinação das cargas negativas (capacidade de troca de cátions), através do íon magnésio, apresentou maiores resultados do que aqueles determinados com o íon cálcio.

## R E S U M O

Estudou-se o equilíbrio iônico entre o cálcio e o magnésio e as variações da CTC, em quatro unidades de solos do Estado de São Paulo.

A metodologia utilizada para a obtenção dos dados obedeceu ao critério de se estabelecer o equilíbrio entre o solo e a solução de contato, através de adições sucessivas de 25 ml de solução, agitados por um período de 15 minutos, centrifugando-se e descartando-se o líquido sobrenadante após a determinação do pH e do teor de potássio.

A extração dos íons adsorvidos à superfície trocadora foi efetuada por tratamentos sucessivos com 25 ml de  $\text{KNO}_3$  0,2 M e agitação contínua por 15 minutos. Posteriormente, o líquido sobrenadante foi separado por centrifugação. As operações foram repetidas por quatro vezes consecutivas. O cálcio e o magnésio foram determinados pelo método do EDTA 0,01 M, conforme proposto por GLÓRIA et alii

(1964), e o cloreto, pelo método colorimétrico do tiocianeto férrico, injetando-se alíquotas das amostras em fluxo contínuo de água e solução, conforme descrito por RUZITKA et alii (1976).

As concentrações da solução de equilíbrio foram 0,002, 0,02 e 0,2 M, com pH variável através da adição de HCl ou trietanolamina.

Os solos estudados apresentaram, na sua maioria, no equilíbrio natural, marcante predominância do íon cálcio, comparativamente ao potássio e ao magnésio. Apenas dois solos, o IR e o PVA, ambos no Horizonte B, apresentaram maiores teores de magnésio do que de cálcio e de potássio.

Ao se variar o pH, através do equilíbrio iônico, interpretado com base na Lei da Ação das Massas, verificou-se a predominância da adsorção preferencial do íon cálcio pelas cargas pH dependentes e, do íon magnésio, pelas cargas permanentes.

Os valores da constante de equilíbrio, da energia livre de Gibbs e dos respectivos coeficientes de atividade dos íons adsorvidos foram dependentes do pH da solução de equilíbrio.

Os solos estudados comportaram-se como um sistema de interface reversível, isto é, superfície de potencial constante. Assim, tanto os íons determinantes do potencial,  $H^+$  e  $OH^-$ , como a natureza e a concentração da solução de equilíbrio são importantes no estabelecimento das cargas elétricas dos solos.



A determinação da capacidade de troca de cátions, através do íon magnésio, apresentou maiores resultados do que aqueles determinados com o íon cálcio. Este fato foi explicado pela natureza do íon. O magnésio, com maior tamanho iônico, permanece na camada difusa e é mais fácil de ser deslocado do que os íons que se encontram na camada de Stern.

## S U M M A R Y

Four soils from São Paulo State were studied to explain the variation in the calcium-magnesium equilibrium and in the distribution of the electrical charge.

Five grams of a soil sample were put in a 50 ml centrifuge tube and 25 ml of  $\text{CaCl}_2$  and/or  $\text{MgCl}_2$  solution were added. The tube was shaken for 15 minutes and then centrifuged. The clear solution was sucked off. Another 25 ml of solution was added and the process was repeated for 4 to 6 times until the soil was in equilibrium with the solution.

After equilibrium, the soil was extracted with 25 ml of 0,2 M  $\text{KNO}_3$ . The process was repeated four times.

The chloride resulting in the extract was determined by potentiometric titration as described by RUZIKA et alii (1976) and the calcium and the magnesium by EDTA method as proposed by GLORIA et alii (1964).

The exchangeable ions were calculated considering a correction for the volume of the entrained solution present in the soil immediately after equilibrium and decantation. This correction was determined by weighing.

The results obtained from experiments support the following conclusions:

The values of the thermodynamic equilibrium constant, the standard free-energy change and the respective active coefficient of adsorbed calcium and magnesium were found to be dependent on the equilibrium solution.

It was shown that, in natural equilibrium, some soils have a specific affinity for magnesium and others for calcium. These differences were explained by the presence of permanent and pH dependent charges. Calcium was more preferentially adsorbed by pH dependent charge and magnesium by permanent charge.

Another point considered was the fact that the CEC was greater with magnesium than with calcium. The evidences suggest that exchangeable magnesium is easily displaced by  $\text{KNO}_3$  0,2 M. In this situation, magnesium tends to concentrate in the diffuse layer and calcium in the Stern layer.

The influence of the electrolyte concentration, the ion size and pH were considered to be responsible for the variation in the magnitude of the electrical charge and the CEC of the soils studied.

## BIBLIOGRAFIA CITADA

- AGUILERA, N.H. e M.L. JACKSON. 1953. Iron oxide removal from soil and clays. Soil Sc. Soc. Amr. Proc. Wisconsin, 17: 359-64.
- ANDRADE, S.S. 1971. Gênese e classificação de solos de três catenas nos Municípios de Piracicaba e Rio Claro. Piracicaba, ESALQ/USP, 74 p. (Dissertação de Mestrado).
- ANDREWS, D.H. e R.J. KOKES. 1968. Química Geral. Trad. SANTOS, O. F.; C.E. METELO NEVES; J.L.S. TRAVASSOS. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S.A./USP. 932 p.
- ATKINSON, R.J.; A.M. POSNER e J.P. QUIRK. 1967. Adsorption of potencial - determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. Journal of Physical Chemistry, Easton, 71: 550-8.
- BABCOCK, K.L. 1963. Theory of the chemical properties of soil colloidal systems at equilibrium. Hilgardia, California, 34: 417-542.

- BARBER, R.G. e D.L. ROWELL. 1972. Charge distribution and cation exchange capacity of an iron-rich kaolinitic soil. Journal of Soil Science, Oxford, 23: 135-45.
- BARIL, R. e G. BITTON. 1969. Teneurs elevees de fer libre et identification taxonomique de certains sols du Quebec contenant de la magnetite. Can. J. Soil Science, Ontario, 49: 1-9.
- BARSEAD, I. 1960a. Significance of presence of exchangeable magnesium ions in acidified clays. Science, New York, 131: 988-90.
- BARSHAD, I. 1960b. The effect of the total chemical composition and crystal structure of soil minerals on the nature of the exchangeable cations in acidified clays and in naturally occurring acid soil. 7th Intern. Congress of Soil Science, Wisconsin, 2: 435-443.
- BAWEJA, A.S. e E.O. MACLEAN. 1975. Bonding of calcium and potassium by vermiculite and kaolinite clays as affected by H-Clay addition. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Wisconsin, 39: 48-50.
- BECKETT, P.H.T. 1965. The cation exchange equilibria of calcium and magnesium. Soil Science, Baltimore, 100: 118-122.
- BECKETT, P.H.T. 1972. Critical cation activity ratios. Adv. in Agronomy, New York, 24: 379-412.
- BITTENCOURT, V.C. 1975. Propriedades do material coloidal do solo. Piracicaba. Disciplina de Química do solo. Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ/USP, 13 p. (Mimeografado).

- BITTENCOURT, V.C. e M.N.S. MONTANHEIRO. 1975. Caracterização das formas de óxidos de ferro dos solos tropicais através da extração química. CENA - Boletim Científico nº 30, Piracicaba, 23 p.
- BLACK, C.A. 1968. Soil-plant relationships. 2a. ed. London, John Wiley and Sons, Inc., 792 p.
- BRAUNER, J.L.; R.A. CATANI e V.C. BITTENCOURT. 1966. Extração e de terminação do alumínio trocável do solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 23: 54-73.
- BRAY, R.H. Ionic competition in base-exchange reactions. Journal of the Am. Chemical Society, Eaton, 64: 954-63.
- BROADBENT, F.E. 1953. The soil organic fraction. Adv. in Agronomy, New York, 5: 153-83.
- BROWER, C.A. e E. TRUOG. 1940. Base exchange capacity determination as influenced by nature of cation employed and formation of basic exchange salts. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Wisconsin, 5: 86-9.
- CATANI, R.A.; J.R. GALLO, H. GARGANTINI. 1955. Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Boletim nº 69, Instituto Agrônômico de Campinas, 29 p.
- COMISSÃO DE SOLOS. 1960. Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Boletim nº 12, 634 p.

- DEIST, J. e O. TALIBUDEEN. 1967a. Ion exchange in soils from the ion pairs K - Ca, K - Rb, and K - Na. Journal of Soil Science, Oxford, 18: 125-37.
- DEIST, J. e O. TALIBUDEEN. 1967b. Thermodynamic of K - Ca ion exchange in soil. Journal of Soil Science, Oxford, 18: 138-48.
- DEMATTE, J.L.I. 1970. Gênese e classificação de solos originados de sedimentos do grupo geológico Estrada Nova. Piracicaba, ESALQ/USP, 123 p. (Tese para Título de Livre Docente).
- DESHPANDE, T.L.; D.J. GREENLAND e J.P. QUIRK. 1964. Influence of iron and aluminium oxides on charges of soil and clay materials. Trans. 8 th. International Congress of Soil Science. Bucharest, 3: 1213-25.
- ENDREDY, A.S. e K.A. QUAGRAINE. 1960. A comprehensive study of cation exchange in tropical soils. 7 th. Intern. Congress of Soil Science, Wisconsin, 2: 312-20.
- ESCOBAR, E.H. 1969. Gênese e classificação de alguns solos da Baía do Ribeirão Tijuco Preto. Município de Rio das Pedras. Piracicaba, ESALQ/USP, 59 p. (Dissertação de Mestrado).
- GAINES, G.L. e H.C. THOMAS. 1955. Adsorption studies on clay minerals 5. Montmorillonite - Ca-Sr - at several temperature. J. Chem. Phys. 23: 2322-6.
- GAST, R.G. 1962. An interpretation of self-diffusion measurements of cations in clay-water systems. J. Coll. Sci., New York, 17: 492-500.

- GLORIA, N.A.; R.A. CATANI e T. MATUO. 1964. Método do EDTA na determinação do cálcio e do magnésio trocável do solo. Anais da E. S.A. "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 21: 220-228.
- GRIM, R.E. 1953. Clay mineralogy. New York. McGraw Hill Book Co. 384 p.
- GUENTER, W.B. 1972. Química quantitativa, medições e equilíbrio. Trad. MOSCOVICI, R. São Paulo, Edgard Blucher, Ed. da Universidade de São Paulo. 423 p.
- HUNSAKER, V.E. e P.F. PRATT. 1971. Calcium magnesium exchange equilibria in soils. Soil So. Soc. Amer. Proc. Wisconsin, 35: 151-2.
- HUTCHEON, A.T. 1966. Thermodynamics of cation exchange on clay: Ca-K-Montmorillonite. Journal of Soil Science, Oxford, 17: 339-55.
- JACKSON, M.L. 1960. Soil chemical analysis. New York. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 498 p.
- JACKSON, M.L. 1964. Chemical composition of soils. In: BEAR, F.E. Chemistry of the soil. New York, Reinholds Publishing Corporation, p. 71-141.
- JENSEN, H.E. e K.L. BABCOCK. 1973. Cation-exchange equilibria on a Yolo Loam. Hilgardia, California, 41: 475-87.
- KINJO, T. 1967. Capacidade de troca de cátions em relação ao pH do solo. Piracicaba, ESALQ/USP, 49 p. (Dissertação de Mestrado).



- KRUG, F.J.; H. BERGAMIN FILHO e E.A.G. ZAGATTO. Diluição automática em sistema de fluxo contínuo determinação de cloreto em águas naturais. (Em publicação).
- MARCOS, Z.Z. 1971. Morphologic and physioal properties of fine texture oxisols, state of São Paulo. Ohio State University. 272 p. (Tese de p.H.D).
- McCLELLAND, J.E. 1951. The effect of time, temperature, and particle size on the release of bases from some common soil forming minerals of different orystal structure. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Wisconsin, 15: 301-307.
- McKEAGUE, J.A.; J.H. DAY. 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as acids in differentiating various olass of soils. Can. J. Soil Science, Ontário, 46: 13-22.
- McKEAGUE, J.A.; J.E. BRYDON e N.M. MILES. 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminium in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Prooc., Wisconsin, 35: 33-8.
- MEDEIROS, G.B. 1971. Gênese e classificação de alguns solos da bacia do Ribeirão das Palmeiras, Município de Rio das Pedras. Piracicaba, ESALQ/USP, 80 p. (Dissertação de Mestrado).
- MITCHELL, B.D.; V.C. FARMER e W.J. McHARDY. 1964. Amorphous inorganic materials in soils. Adv. in Agronomy, New York, 16: 327-83.
- MOORE, T.R. 1973. The distribution of iron, manganese and aluminium in some soils from North East Carolina. Journal of Soil Science, Oxford, 24: 162-71.

- MOORE, W.J. 1968. Físico-química. Trad. CESAR, H.L. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S/A, USP, 1001 p.
- PARKS, G.A. 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems. Chemical Reviews, Pennsylvania, 65: 177-98.
- PEECH, M.; R.A. OLSEN e G.H. BOLT. 1953. The significance of measurements involving liquid junction in clay and soil suspensions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Wisconsin, 17: 214-18.
- PEECH, M.; R.L. COWAN e J.H. BAKER. 1962. A critical study of the  $BaCl_2$  - triethanolamine and ammonium acetate methods for determining the exchangeable hydrogen content of soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Wisconsin, 26: 37-40.
- PETERSON, F.F.; J. RHOADES, M. ARCA e N.T. COLEMAN. 1965. Selective adsorption of magnesium ions by vermiculite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Wisconsin, 29: 327-28.
- PIMENTEL GOMES, F. 1970. Curso de Estatística Experimental. 4ª ed. Piracicaba, ESALQ/USP. 430 p.
- PINTO, O.C.B. 1972. Notas sobre a formação de gibsitita em solos de Viçosa. Rev. Ceres. Viçosa, 19: 299-305.
- PRATT, P.F. e F.L. BAIR. 1962. Cation-exchange properties of some acid soils of California. Hilgardia, California, 33: 689-706.
- RANZANI, G.; O. FREIRE e T. KINJO. 1966. Carta de solos do Município de Piracicaba. Piracicaba, Centro de Estudos de Solos, 85 p.

- REICHARDT, K. 1974. Física dos processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera. Piracicaba. Publicação especial do CENA, USP-CNEN. 265 p.
- RILEY, D. e P.W. ARNOLD. 1969. Hydrogen-magnesium hydrogen-sodium exchange equilibria and the formation of "exchangeable" aluminium. Soil Science, Baltimore, 108: 414-18.
- RUSSELL, E.J. e E.W. RUSSELL. 1959. La condiciones del suelo y el desarrollo de las plantas. Trad. GONZALES, G.G. Madrid, Ed. Aguilar, 771 p.
- RUZICKA, J.; J.W.B. STEWART e E.A.G. ZAGATTO. 1976. Flow injection analysis. 4. Stream sample splitting and its application to the continuous spectrophotometric determination of chloride in brackish waters. Analytica Chimica Acta, Amsterdam, 81: 387-96.
- SALMON, R.C. 1964. Cation exchange reactions. Journal of Soil Science, Oxford, 15: 273-83.
- SCHOFIELD, R.K. 1949. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. Journal of Soil Science, Oxford, 1: 1-8.
- SCHWERTMANN, V. 1973. Use of oxalate for Fe extraction from soils. Can. J. Soil Science, Ontario, 53: 244-46.
- SUMNER, M.E. e N.G. REEVE. 1966. The effect of iron oxide impurities on the positive and negative adsorption of chloride by kaolinites. Journal of Soil Science, Oxford, 17: 274-79.
- VAN OLPHEN, H. 1966. An introduction to clay colloid chemistry. 3<sup>a</sup> ed. New York. Interscience Publishers. 301 p.

- VAN RAIJ, B. 1969. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. Bragantia, Campinas, 28: 85-112.
- VAN RAIJ, B. 1971. Electrochemical properties of some Brazilian soils. Ithaca. Cornell University. 144 p. (Tese de pH.D.).
- VAN RAIJ, B. e M. PEECH. 1972. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Wisconsin, 36: 587-93.
- VAN RAIJ, B. 1973a. Determinação de cargas elétricas em solos. Bragantia, Campinas, 32: 171-183.
- VAN RAIJ, B. 1973b. Determinação do ponto de carga zero em solos. Bragantia, Campinas, 32: 338-47.
- VANSELOW, A.P. 1932. Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permutites, colloids and zeolites. Soil Science, Baltimore, 33: 95-113.
- VELLOSO, A.C.X. 1976. Características de alguns solos sob vegetação de cerrado da região amazônica. Rio de Janeiro. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 91 p. (Tese para Livre Docência em Ciência do Solo).
- VERDADE, F.C. 1956. Influência da matéria orgânica na capacidade de troca de cátions do solo. Bragantia, Campinas, 15: 35-42.
- WALKELY, A. e I.A. BLACK. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromio acid titration. Soil Science, Baltimore, 37: 29-38.

WIKLANDER, L. 1964. Cation and anion exchange phenomena. In: BEAR, F.E. Chemistry of the soil. New York, Reinholds Publishing Corporation, p. 163-205.