

SELETIVIDADE CATIÔNICA E PROPRIEDADES
ELETROQUÍMICAS DE ALGUNS SOLOS DO
ESTADO DE PERNAMBUCO

NEYDSON CALDAS MATTOS FERREIRA

Orientador: Dr. T. Kinjo

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

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo - Brasil
Dezembro, 1978

E R R A T A

pag.	linha	onde se lê...	leia-se ...
2	15	A curva	As curvas
3	7	40 ml sal	40 ml solução
8	19	atribuidos	atraídos
9	10	de testipo	deste tipo
9	25	ânios	ânions
10	17	apresentam anfôtero	apresentam caráter anfôtero
12	1	fo ão	fórmula
66	Horiz.B	CPZ	PCZ
68	Horiz.B	PVZ	PCZ
80	18	de terminação	de determinação

Este trabalho é dedicado a:

ANTÔNIO DE PÁDUA MATTOS FERREIRA
ZULMIRA DE CALDAS FERREIRA

NIÊDJA FERREIRA ALBUQUERQUE
NILSON DE CALDAS MATTOS FERREIRA
MARIA NAILDE FERREIRA MUNIZ

ANA LÚCIA MARQUES FERREIRA
NEYDSON EDUARDO MARQUES FERREIRA
ISABELLA MARQUES FERREIRA
MARIA SUZANA MARQUES FERREIRA

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Prof. Dr. Toshiaki Kinjo, pela orientação segura, ajuda, estímulo e exemplo.
- A Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" e a Universidade Federal Rural de Pernambuco, pela oportunidade.
- Ao Dr. José Luiz Ioriatti Demattê, pelo valioso auxílio na interpretação dos difratogramas.
- Ao Dr. Zilmar Ziller Marcos, pelo empréstimo de equipamentos.
- Aos nossos incansáveis amigos Dr. Evaldo Rocha Cirne de Azevedo e Dr. Murilo César Amorim Silva.
- Ao Dr. Mário Bezerra de Carvalho e ao Dr. Júlio Carvalho Fernandes, pelo apoio.
- A Ana Lúcia Marques Ferreira, com quem dividimos nossas horas difíceis.
- A Maria Elizabeth Honório Bete, pela análise granulométrica.

Í N D I C E

	Página
1 - RESUMO	1
2 - INTRODUÇÃO	4
3 - REVISÃO DE LITERATURA	7
3.1 - Aspectos Eletroquímicos de Alguns Compo- nentes dos Solos	10
3.1.1 - Minerais de argila	11
3.1.2 - Óxidos	13
3.1.3 - Matéria orgânica	14
3.2 - Adsorção Seletiva de Cátions	15
3.3 - Cargas Elétricas dos Solos	19
3.3.1 - Teoria da dupla camada difusa	21
4 - MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1 - Solos	29
4.2 - Caracterização	31
4.3 - Parte Experimental	32
4.3.1 - Determinação do equilíbrio entre cátions	32
4.3.2 - Curvas de titulação potenciométrica .	34
4.3.3 - Determinação de cargas positivas e negativas	35

	Página
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 - Equilíbrio Catiônico	39
5.1.1 - Equilíbrio entre cálcio e magnésio ..	49
5.1.2 - Equilíbrio entre cátions heterova- lentes	50
5.2 - Cargas Elétricas	58
5.2.1 - Curvas de titulação potenciométrica .	58
5.2.2 - Cargas negativas e positivas dos so- los	76
5.2.3 - Considerações gerais	77
6 - CONCLUSÕES	79
7 - SUMMARY	82
8 - LITERATURA CITADA	85

1 - RESUMO

Em amostras de horizontes Ap e B de quatro solos do Estado de Pernambuco foi estudado o equilíbrio catiônico e a variação de cargas elétricas com o pH através de curvas de titulação e da determinação de cargas positivas e negativas.

Em LVAd 1, PV 2 e TRe foi verificado o equilíbrio entre cálcio, magnésio e potássio a pH 4 e 6 e, em PL 1, unicamente a pH 8, utilizou-se o sódio em lugar do potássio. O pH das soluções foi ajustado ao valor desejado e a relação solo:solução foi de 1:20. As proporções entre cálcio (ou magnésio) e magnésio (ou potássio ou sódio) variaram entre 95:5 e 10:90. O primeiro tratamento teve a concentração total em cloretos, na solução, de 0,4 N e os seguintes

a concentração total de 0,04 N , as lavagens por agitação durante 15 minutos e centrifugação se sucederam até não haver alteração da concentração da solução em equilíbrio em comparação à inicial. Nas duas primeiras lavagens o pH foi reajustado. Por pesagem foi efetuada a correção da solução de lavagem residual. A extração dos íons adsorvidos foi efetuada com cinco lavagens com porções de 20 ml de solução 0,5 N de nitrato de potássio ou sódio. O cálcio foi determinado por EDTA e cloreto por titulação potenciométrica com nitrato de prata.

A interpretação dos resultados foi feita graficamente e através da constante de seletividade de Vanselow que foram concordantes e indicaram ser adsorção seletiva na ordem $Ca > Mg > K$. Para o sódio não houve indicação de adsorção preferencial.

A curva de titulação potenciométrica foram determinadas a concentrações 0,001 , 0,01 , 0,1 e 1 N de NaCl na proporção solo:solução de 1 : 5 . As soluções tinham o pH ajustado a valores predeterminados. Após o contato por 72 horas, com duas agitações por dia, com o solo o pH do sobrenadante foi medido. A comparação deste valor com o pH inicial fornece quantidade de H^+ ou de OH^- adsorvido. As cargas líquidas foram comparadas com as obtidas através das Teorias de Gouy-Chapman e de Stern da Dupla Camada Difusa. Os resultados por Gouy-Chapman, aumentaram excessivamente com o aumento da força iônica de solução. Os solos LVAd 1 , PV 2 e TRe tiveram comportamento semelhante a um sistema com interface reversível, enquanto que o

PL 1 a um sistema com carga superficial constante.

As cargas líquidas obtidas por determinação das cargas positivas e negativas foram medidas a pH 3 , 4 , 5 e 6 . Todas soluções usadas nas lavagens tiveram o pH ajustado previamente. A 2 g de amostra juntou-se 50 ml de solução 1 N de NaCl, no dia seguinte o pH foi reajustado e seguiram-se três lavagens com 40 ml sal 0,2 N de CaCl_2 e cinco lavagens com solução 0,01 N do mesmo sal, com o pH reajustado nas duas últimas. A extração e a determinação de cálcio e cloreto foram idênticas às da determinação do equilíbrio catiônico. Nos solos LVAd 1 , PV 2 e TRe as cargas positivas e negativas variaram com o pH . Os PCZ determinados por este método situaram-se a menores pH que os determinados por titulação potenciométrica. Nos solos LVAd 1 e PV 2 o PCZ dos horizontes Ap foi menor que nos horizontes B tendo ocorrido o inverso no solo TRe.

2 - INTRODUÇÃO

Sõ recentemente, quando os solos tropicais passaram a ser necessãrios à produçãõ de alimentos, ã que os pesquisadores passaram a se preocupar com as característicãs desses solos. Atẽ entãõ os mesmos conceitos bãsicos sobre os aspectos físcicos e químicos dos solos de regiões temperadas vinham sendo aplicados nos trõpicos úmidos.

O termo Solos Tropicais, geralmente, significa solos formados sob condições climãticas favorãveis ao intemperismo , temperatura e umidade, e, nos quais resulta a presençã principalmente, de minerais como caulinitas, õxidos cristalinos e amorfos de ferro e de alumínio, entre outros. Estes componentes sãõ responsãveis pelo surgimento, no aspecto químico, de cargas positivas e negativas, variãveis em funçãõ

do pH do meio e da adição de certos compostos ao solo.

Embora não sejam exclusivos nas regiões tropicais, esses solos apresentam maior potencialidade agrícola devida ao bom índice de precipitação pluviométrica existente. Segundo SANCHEZ e BUOL (1975), a maior produtividade desses solos depende de estratégias diferentes daquelas aplicadas aos solos de regiões temperadas.

Assim, a capacidade de troca de cátions determinada a pH 7 não reflete a condição real desses solos quanto a retenção do cátions trocáveis porque geralmente os seus pH situam-se a valores mais baixos.

Um outro aspecto importante, relativo ao caráter ácido que esses solos apresentam, diz respeito à adição de cátions trocáveis, seja como corretivos seja como fertilizantes. Para produção agrícola é importante a proporcionalidade entre os nutrientes do solo (BEAR e TOTH, 1948).

Nesse assunto, JONES (1950), observou que quando a relação Ca : Mg foi menor que 1,0 o Mg teve efeito tóxico no desenvolvimento de plantas. Para milho e soja, KEY *et alii* (1962), constataram bom desenvolvimento somente quando a relação Ca : Mg foi maior do que 1,0 .

Presentemente os pesquisadores têm se preocupado também com as condições do solo em manter o desejado equilíbrio catiônico.

Nos solos tropicais, tem sido importante os estudos desenvolvidos visando caracterizar as cargas dos solos em fun-

ção do pH e do teor de sais da solução do solo.

Dos quatro solos aqui estudados três são representantes da zona fisiográfica Litoral e Mata principal responsável pela produção agrícola do Estado de Pernambuco. O outro solo, deste mesmo Estado, é da zona fisiográfica Agreste a qual apresenta baixa pluviosidade e alguns dos seus solos salinos, a principal exploração econômica é a pecuária. Esta região é intermediária entre a primeira e a Zona do Sertão de mais baixos índices pluviométricos.

O objetivo deste trabalho foi:

- a - Estudar o equilíbrio entre cálcio, magnésio e potássio (ou sódio) analisando os resultados graficamente e através da constante de seletividade de Vanselow.
- b - Verificar a variação das cargas líquidas com o pH por titulação potenciométrica e por determinação das cargas positivas e negativas e interpretar os resultados através das Teorias da Dupla Camada Difusa de Gouy-Chapman e de Stern.

3 - REVISÃO DE LITERATURA

Os processos químicos e físicos que ocorrem nos solos estão intimamente relacionados com a troca de íons que ocorre na fração coloidal. Esta troca de íons, considerada como o processo mais importante que ocorre nos solos, se deve a existência de cargas elétricas nas superfícies das argilas e da matéria orgânica (WIKLANDER, 1964).

Com relação às cargas elétricas, os componentes ativos do solo podem ser classificados em dois grupos: um com densidade de carga superficial constante, e o outro, com esta carga variável; para carga superficial constante ou permanente, o potencial elétrico varia de acordo com a concentração de eletrólitos na solução do solo ; na química coloidal este é um sistema de interfaces completamente polarizável (VAN OLPHEN, 1963 ; VAN RAIJ,

1971 ; GAST, 1977).

De acordo com os mesmos autores as frações do solo que apresentam carga superficial variável têm interface reversível e o potencial superficial é constante numa dada atividade de íons determinantes do potencial. Esta variação de carga não é só limitada aos efeitos dos íons H^+ e OH^- , mas também à adsorção de íons, como PO_4 , SiO_4 , SO_4 e de vários íons orgânicos (MEKARU e UEHARA, 1972 ; GALINDO e BINGHAM, 1977). Por estas razões estes autores acham imprópria a denominação de cargas dependentes de pH neste caso.

As cargas resultantes de substituição isomórficas na estrutura dos minerais argila, são melhores descritas pelo modelo de carga constante, enquanto que, as cargas originadas no exterior da estrutura, como nas arestas das argila e nas superfícies dos óxidos e colóides amorfos, são descritas pelo modelo de potencial constante (MEKARU e UEHARA, 1972).

Um outro aspecto ligado às cargas das partículas do solo diz respeito à adsorção específica e não específica de íons.

Na adsorção não específica os íons são atribuídos para a superfície coloidal por forças eletrostáticas, de acordo com a Lei de Coulomb. Nestas condições, íons de igual valência seriam adsorvidos seletivamente em função de suas atividades na solução em equilíbrio. Neste tipo de adsorção as características eletroquímicas das partículas não são mudadas (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1977 ; GAST, 1977 e BOWDEN *et alii*, 1977).

Em condições de adsorção não específica, FANNING e KERAMIDAS (1977) explicam que seletividade pode ocorrer quando por troca, o material adsorve íons em uma proporção diferente da existente entre as atividades dos íons no meio, solução em equilíbrio, do qual eles são adsorvidos.

Na adsorção específica, a energia de interação é alta, havendo a formação de ligação covalente. Os íons são parcialmente desidratados quando ligados à superfície, VAN RAIJ (1971). Este tipo de ligação é também chamada de adsorção química. SCHWERTMANN e TAYLOR (1977), citam como exemplo de este tipo de adsorção a penetração de íons na camada de coordenação dos óxidos e a permuta daqueles com as hidróxilas e moléculas de água ligadas à estrutura do óxido por covalência. Estes íons são fortemente retidos e poderão inverter o sinal da carga superficial do óxido.

Outros autores observaram reações que confirmam a adsorção específica de cátions e ânions: MEKARU e UEHARA (1972), verificaram que o ΔpH ($= \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) para o K_2SO_4 foi maior que para o KCl , devido ao deslocamento de OH^- ligado por coordenação à estrutura dos óxidos pelo $\text{SO}_4^{=}$, com o consequente aumentando pH do meio. KINNIBURG *et alii* (1975), constataram em gibsitita e óxidos hidratados de Fe e de Al a adsorção de Ca e de Sr existentes em soluções contendo 250.000 vezes mais Na. Verificaram ainda que a adsorção seletiva desses cátions ocorreu mesmo quando os colóides apresentavam carga líquida positiva. Através da variação da CTC de solos e de bentonita pelo efeito de ânions como OH^- , Cl^- , $\text{CO}_3^{=}$ e $\text{SO}_4^{=}$, SOMMERFELDT (1962), sugeriu a existên

cia de efeitos específicos destes ânions no material. MEKARU e UEHARA (1972) afirmam que a adsorção de ânions em solos ricos em sesquióxidos aumenta a capacidade de troca de cátions pelo deslocamento de OH^- e de moléculas de H_2O em coordenação octaédrica nas superfícies dos óxidos ; a valores de pH baixos íons OH^- superficiais seriam protonados para formar HO_2^+ , entrando em seu lugar um ânion que poderia também aumentar as cargas negativas. SAWHNEY (1974), constatou um aumento da capacidade de troca de cátions de 11 a 88% à medida que aumentou a concentração de PO_4 na solução em equilíbrio. JENSEN e BABCOCK (1973) de acordo com BOWER e TRUOG (1940) e BABCOCK *et alii* (1959), sugerem que um aumento de capacidade de troca de cátions poderia também ser atribuído a adsorção de formas complexas de $\text{Ca}(\text{OH})^+$ e de $\text{Mg}(\text{OH})^+$.

Um outro parâmetro importante é o Ponto de Carga Zero (PCZ), isto é, o pH no qual as cargas positivas e negativas se igualam ou a carga líquida é nula (PARKS, 1967 ; KENG e UEHARA, 1973). Isto ocorre em solos cujos componentes apresentam anfótero, apresentado pelas cargas que podem se originar na superfície das partículas.

3.1 - Aspectos Eletroquímicos de Alguns Componentes dos Solos

A fração ativa dos solos, geralmente, é formada por componentes orgânicos e inorgânicos os quais se comportam de acordo com as características intrínsecas de cada um, e com as interações que possam existir entre eles.

3.1.1 - Minerais de Argila

Nos minerais de argila do tipo 2:1 predominam cargas negativas que têm sua origem em substituições isomórficas na estrutura cristalina, JACKSON (1964). Nos minerais 1:1 ainda é discutida a presença de cargas negativas devidas a substituições isomórficas, alguns autores, RENGASAMY *et alii* (1975) ; JEFFERSON *et alii* (1975) e SCHOFIELD e SAMSON (1954), citados por DIXON (1977) e FASSBENDER (1975), fazem referência à presença de cargas negativas permanentes em caulinitas.

Segundo FASSEBENDER (1975), os minerais de argila e valores de pH acima de 5 - 6 podem apresentar cargas negativas variáveis e a valores menores que pH 3,5 cargas variáveis positivas. Estas cargas têm origem nas extremidades dos cristais pela ruptura das ligações Si - O - Si e Al - O - Al (WIKLANDER, 1964 ; GRIMM, 1968 ; FASSBENDER, 1975).

Entre os minerais de argila do tipo 2:1 os mais importantes sob o ponto de vista quantitativo são:

a - Micas

A capacidade de troca de cátions das micas é relativamente pequena, quando comparada aos minerais 2:1 expansivos, isto ocorre por não serem trocáveis os cátions existentes nas entrechamadas. Estes minerais exibem posições de troca apenas nas superfícies externas das partículas, variando a sua capacidade de troca de cátions em função do tamanho das partículas. Nestas há maior afinidade por cátions monovalentes fracamente hidratados como K ,

Rb , Cs e NH_4 . Esta seletividade ocorre pela formação de "cunhas" nas entrecamadas por intemperização das superfícies laterais (FANNING e KERAMIDAS, 1977 ; SAWHNEY, 1972 ; DOLCATER *et alii*, 1972).

b - Vermiculitas

Têm origem por alteração das micas. Estão incluídas entre os minerais do solo de mais alta capacidade de troca de cátions, maior que 150 e.mg/100 g ; contudo, a presença de hidróxido de alumínio nas entrecamadas pode provocar uma significativa redução na CTC . A baixa energia de hidratação do K , Rb , Cs e NH_4 faz com que estes cátions sejam adsorvidos seletivamente e fixados em locais das entrecamadas. Inversamente , cátions com alta energia de hidratação, como Ca , Mg e Sr , por hidratação, promovem a expansão das entrecamadas e se tornam disponíveis às reações de troca (DOUGLAS, 1977 ; PETERSON, *et alii*, 1965).

c - Smectitas

No solo três smectitas são importantes: montmorilonita, beidelita e nontronita. São argilas expansivas que juntamente com a vermiculita são responsáveis pela maior parte da capacidade de troca de cátions dos solos. As cargas permanentes variam em torno de 100 e.mg/100 g , enquanto que as provenientes de ligações partidas, a pH 7 , podem chegar a 5 e.mg/100 g, dependendo do tamanho das partículas (BORCHARDT, 1977). CARSON e DIXON (1972) mostraram que este tipo de mineral não apre-

senta preferência por K ; em condições normais, as smectitas funcionam como um trocador ideal: a maior preferência por cátions está relacionada com a maior carga e o menor raio iônico.

Dos minerais do tipo 1:1 , os mais comuns nos solos são a haloisita e a caulinita. Ambas apresentam pequena área superficial específica e baixa capacidade de troca de cátions e de ânions, DIXON (1977).

A capacidade de troca de cátions em caulinita pode variar entre 3 e 10 e.mg/100 g enquanto que, na haloisita pode chegar até 20 e.mg/100 g , FASSBENDER (1975). Para caulinita, BAWEJA e McLEAN (1975) referem-se a CTC de 4,1 e.mg/100 g, determinada a pH 4,8 como sendo devida a carga permanente e ao valor da CTC de 5,0 e.mg/100 g determinado a pH 7,6 como sendo também dependente do pH.

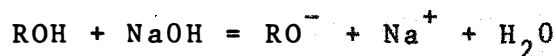
3.1.2 - Óxidos

Sob a denominação comum de óxido serão abordados os diversas formas de óxidos, hidróxidos, em seus diferentes graus de hidratação, que ocorrem nos solos.

Em solos bem drenados de clima quente e úmido, normalmente, há ocorrência de óxidos de Fe e de Al. Por vezes, em menor escala, podem existir óxidos de Ti e Mn (JACKSON, 1964).

As cargas elétricas nas superfícies dos óxidos têm origem nos grupos OH expostos. A adsorção de protons produz cargas

positivas, enquanto que, a dissociação das hidróxilas resulta em cargas negativas, como segue:



Neste caso, H^+ e OH^- da solução são denominados de íons determinantes do potencial (PARKS, 1965). Sendo o potencial elétrico dos óxidos representados pelos grupos O, OH e H_2O da superfície (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1977). Para as ligações partidas, nos óxidos cristalinos, apenas 1/2 carga seria exposta devido a interrupção das ligações por coordenação. Assim, os grupos OH que estariam completando a coordenação seis do átomo metálico vizinho apresenta uma carga residual - 1/2, a qual, recebendo um proton transformar-se-ia em + 1/2. Com relação a este aspecto, VAN RAIJ (1971) sugere que no PCZ estes cristais poderiam apresentar cargas positivas e negativas.

3.1.3 - Matéria Orgânica

De acordo com a sua origem as macromoléculas orgânicas podem exibir grupos funcionais como COOH , OH fenólico, OH alcoólico, $\text{C} = \text{O}$ e OCH_3 .

Sendo os grupos carboxílicos e fenólicos os principais responsáveis pelo caráter predominantemente ácido da matéria orgânica do solo. Além desses radicais, os grupos amínicos ($-\text{NH}_2$) e outros compostos contendo N, de caráter básico, po-

dem ser responsáveis pela presença de cargas positivas (MORTENSEN e HIMES, 1964 ; FASSBENDER, 1975 ; SCHNITZER e KODOMA, 1977).

A dissociação desses grupos depende da concentração hidrogeniônica e da força iônica do meio, podendo neste caso os íons H^+ e OH^- da solução serem considerados como determinantes do potencial.

A capacidade de troca de cátions da matéria orgânica varia entre 150 e 250 e.mg/100 g enquanto que a superfície específica entre 560 e 800 m^2/g (FASSBENDER, 1975).

3.2 - Adsorção Seletiva de Cátions

A adsorção preferencial de cátions está associada a determinados componentes do solo; assim, são comuns os relatos de adsorção preferencial de K em micas e vermiculita e de Ca em matéria orgânica e outros componentes do solo. Tem sido estabelecido também que, logo que os sítios seletivos se tornam saturados os adsorventes se comportam como um trocador ideal: para iguais atividades na solução em equilíbrio os cátions seriam adsorvidos de acordo com suas valências (BECKETT, 1965 ; JENSEN e BABCOCK, 1973).

A seletividade catiônica nos minerais de argila é controlada pela configuração estrutural e pela densidade de carga do mineral juntamente com os efeitos devidos às propriedades dos cátions, tais como, valência, tamanho e hidratação (DOLCATER *et alii*, 1968).

SALMON (1964) verificou em solos orgânicos maior preferência pelo Ca em relação ao magnésio e que, montmorilonita adsorveu K menos fortemente que illita. KHASAWNEHC *et alii* (1968) , relatam também a preferência da matéria orgânica por Ca sobre o Sr.

SCHALSCHA *et alii* (1975) observaram que as cargas dependentes de pH , em diferentes tipos de solos, apresentavam alta preferência por Ca em relação ao K , constatando também que, em cada solo, uma pequena mas, aproximadamente constante quantidade de cargas negativas tinham alta especificidade pelo K .

Em solos com diferentes densidades de carga superficial, POONIA e TALIBUDEEN (1977) demonstraram haver uma maior preferência por Ca em relação ao Na principalmente na parte superficial do solo, sendo este aspecto atribuído à matéria orgânica e à maior densidade de carga superficial.

Em solos calcáreos, GHEYI e VAN BLADEL (1976) atribuíram a maior preferência por Ca à presença de matéria orgânica , tendo sido constatada também, em menor proporção, a mesma preferência em montmorilonita.

BECKETT (1965) sugere que a diferença de retenção de Ca ou Mg é devida à adsorção específica e que, na maioria dos solos, o número de sítios com afinidade específica por Ca é maior que para o Mg ; uma vez ocupados estes sítios, há pouca diferença entre as afinidades por Ca e Mg.

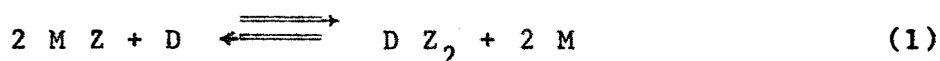
Estudando o equilíbrio entre Ca e Mg, HUNSAKER e PRATT (1971) verificaram que nos solos orgânicos e os que continham ma-

teriais amorfos ou caulinita e óxidos de Fe e de Al mostraram mais alta preferência por Ca do que aqueles contendo montmorilonita.

Nos equilíbrios heterovalentes os cátions divalentes são adsorvidos preferencialmente ; enquanto que, nos equilíbrios homovalentes o Ca e o K são preferidos em relação ao Mg e ao Na , respectivamente (JENSEN e BABCOCK, 1973 ; NAFADY e LAMM, 1972 ; BABCOCK, 1973 ; GALINDO e BINGHAM, 1977).

Entre as equações empregadas na descrição do equilíbrio entre os cátions adsorvidos e os existentes na solução em equilíbrio, a equação de VANSELOW (1932) está entre as mais utilizadas (KRISHMAMOORTHY e OVERSTREET, 1950 ; MUNNS, 1976 e THOMAS; 1977). Estes autores descrevem a validade da equação de Vanselow para os equilíbrios entre cátions homovalentes e entre cátions mono e divalentes.

Em considerações baseadas na equação abaixo, de acordo com a Lei de Ação das Massas, obtém-se a constante de Vanselow ou de seletividade K_v :



onde, M e D são cátions mono e divalentes, respectivamente ; e, Z é o complexo de troca, considerado monovalente negativo.

$$K_v = \frac{(M)^2 (DZ_2)}{(D) (MZ)^2} \quad (2)$$

onde, (M) e (D) são atividades dos cátions mono e divalentes na solução em equilíbrio ; e, (DZ₂) e (MZ) são as frações molares dos cátions di e monovalentes adsorvidos no complexo de troca.

Então, as atividades das formas DZ₂ e MZ seriam representadas, respectivamente, pelas frações molares dos cátions M e D adsorvidos:

$$(MZ) = \frac{MZ}{MZ + DZ_2} \quad (3)$$

$$(DZ_2) = \frac{DZ_2}{MZ + DZ_2} \quad (4)$$

onde, MZ e DZ são as quantidades de M e de D na fase adsorvidas, em milimoles/100 g .

Substituindo-se as equações (3) e (4) na equação (2) tem-se a expressão final:

$$K_v = \frac{(M)^2}{(D)} \times \frac{DZ_2 (DZ_2 + MZ)}{MZ^2} \quad (5)$$

Para o equilíbrio entre cátions homovalentes, por exemplo Ca e Mg , a equação de Vanselow fica sob a forma:

$$K_v = \frac{(Mg^{++}) CaZ_2}{(Ca^{++}) MgZ_2} \quad (6)$$

onde, (Mg⁺⁺) e (Ca⁺⁺) representam as atividades de Mg e Ca na solução em equilíbrio ; e , CaZ₂ e MgZ₂ quantidades de Ca e de Mg adsorvidas, em milimoles/100 g.

Neste caso, quando K_v é maior do que 1 (um) o equilíbrio na equação (1) está deslocado para a direita, isto é, há preferência pela forma adsorvida existente no segundo membro da equação; quando K_v é menor do que 1 (um) ocorre o inverso.

3.3 - Cargas Elétricas dos Solos

Para os solos que apresentam cargas variáveis o parâmetro mais importante, relativo a essas cargas, é o Ponto de Carga Zero (PCZ). Este ponto é uma característica peculiar do estado de cada solo e é uma função da interação entre os seus diversos componentes eletricamente carregados.

Tem sido constatado que a adição de determinados materiais aos solos provocam o deslocamento do PCZ; isto sugere um tipo de manejo para as capacidades de troca de cátions e de ânions, uma vez que, a medida que se distancia o PCZ do pH do solo surgem cargas com capacidade de reter íons. A adição ao solo de compostos como fosfatos, sulfatos, silicatos, e materiais orgânicos, promove o deslocamento do PCZ para valores

TABELA 1 - Pontos de Carga Zero (PCZ) obtidos por titulação potenciométrica em diferentes solos tropicais.

Local	Hor.	PCZ	Solo	Autor (es)
Austrália	A	4,0	Podzólico Vermelho	GILLMAN e BELL (1976)
	B ₂	4,2	Podzólico Vermelho	GILLMAN e BELL (1976)
Austrália	A	4,3	Latossol Amarelo	GILLMAN e BELL (1976)
	B	4,7	Latossol Amarelo	GILLMAN e BELL (1976)
Nigéria	A	3,0	Latossol	GALLEZ <i>et alii</i> (1976)
	B	3,3	Latossol	GALLEZ <i>et alii</i> (1976)
Nigéria	Ap	3,1	Podzólico	GALLEZ <i>et alii</i> (1976)
	B ₂	3,6	Podzólico	GALLEZ <i>et alii</i> (1976)
Hawaii	-	5,35	Latossol	El-SWAIFY e SAYEGH (1975)
	-	5,75	Latossol	El-SWAIFY e SAYEGH (1975)
São Paulo Brasil	Ap	3,6	Lat. Verm. Amar. Húm.	VAN RAIJ (1973)
	B ₂	4,2	Lat. Verm. Amar. Húm.	VAN RAIJ (1973)
São Paulo Brasil	Ap	3,9	Latossol Roxo	VAN RAIJ (1973)
	B ₂	6,2	Latossol Roxo	VAN RAIJ (1973)
São Paulo Brasil	Ap	3,4	Terra Roxa Estruturada	VAN RAIJ (1973)
	B ₂	3,8	Terra Roxa Estruturada	VAN RAIJ (1973)
Pará Brasil	A	3,1 *	Latossol Amarelo	MORAIS <i>et alii</i> (1976)
	B	6,3 *	Latossol Amarelo	MORAIS <i>et alii</i> (1976)
Manaus Brasil	A	2,7 *	Latossol Amarelo	MORAIS <i>et alii</i> (1976)
	B	5,6 *	Latossol Amarelo	MORAIS <i>et alii</i> (1976)
Rondônia Brasil	A	3,8 *	Podzólico Verm. Amar.	MORAIS <i>et alii</i> (1976)
	B	6,4 *	Podzólico Verm. Amar.	MORAIS <i>et alii</i> (1976)
Bahia Brasil	A	1,9 *	Podzólico Verm. Amar.	MORAIS <i>et alii</i> (1976)
	B	4,2 *	Podzólico Verm. Amar.	MORAIS <i>et alii</i> (1976)
São Paulo Brasil	A	1,4 *	Latossol Roxo	VASCONCELLOS (1976)
	B	3,6 *	Latossol Roxo	VASCONCELLOS (1976)
São Paulo Brasil	A	0,9 *	Terra Roxa Estruturada	VASCONCELLOS (1976)
	B	0,9 *	Terra Roxa Estruturada	VASCONCELLOS (1976)

(*) Determinado através de interpolação ou extrapolação de carga líquida.

mais baixos (HINGSTON *et alii*, 1967 ; MEKARU e UEHARA, 1972 ; EL-SWAIFY e SAYEGH, 1974 ; UEHARA e KENG, 1975 ; MORAIS *et alii*, 1976 ; GALLEZ *et alii*, 1976 ; RAJAN, 1976 ; LAVERDIÈRE *et alii*, 1977). Por exemplo, com relação à matéria orgânica, o PCZ nos horizontes A é mais baixo que nos horizontes B . Sendo a camada arável do solo mais sujeita a adições de compostos deslocantes do PCZ e, considerando-se que, a camada inferior pode encontrar-se com o pH próximo ao PCZ, portanto em condições de não absorver cátions, dever-se-ia incluir no estudo dos solos a camada inferior e levar-se em consideração as cargas das camadas para minimizar as perdas por percolação.

O PCZ pode ser determinado: por extrapolação ou interpolação da carga líquida, obtida por retenção de íons, ao valor em que esta carga é nula ; e por verificação do ponto de intersecção de curvas de titulação potenciométrica obtidas a diferentes forças iônicas (SCHOFIELD, 1949 ; VAN RAIJ, 1973). Na Tabela 1 , encontram os PCZ determinados por titulação e por carga líquida em diferentes solos tropicais.

3.3.1 - Teoria da Dupla Camada Difusa

Partindo do princípio de que os solos que apresentam cargas variáveis, geralmente, são predominante compostos por óxidos de Fe e de Al e por caulinita, a teoria da dupla camada de Gouy-Chapman e de Stern tem sido aplicada aos solos (VAN

RAIJ, 1971 ; KENG e UEHARA, 1973 ; EL-SWAIFY e SAYEGH, 1975) do mesmo modo como é aplicada aos óxidos (HINGSTON *et alii*, 1967).

Comparando os valores encontrados experimentalmente para a carga líquida com os calculados pela teoria de Gouy-Chapman, VANRAIJ (1971) observou que os valores preditos pela teoria eram mais baixos, concordando, entretanto, a medida que a concentração de eletrólito diminuiu; por outro lado, para a teoria de Stern a concordância entre os dois valores foi muito melhor, exceto para a concentração em NaCl de 0,001 N .

Em solos com propriedades eletroquímicas semelhantes às de um colóide com interface reversível, LAVERDIÈRE e WEAVER (1977) verificaram que os modelos matemáticos teóricos aplicáveis na descrição do fenômeno, inclusive os de Gouy-Chapman e Stern, deram valores inadequados para os do potencial e da carga líquida superficiais obtidos experimentalmente.

Teoria de Gouy-Chapman

De acordo com a Teoria de Gouy-Chapman a distribuição de íons em uma superfície carregada eletricamente é alta, para os íons de carga contrária, decrescendo a concentração com a distância. Os íons de mesma carga da superfície seriam repelidos, até a sua concentração igualar-se a da solução externa (VAN OLPHEN, 1966).

A aplicação da Teoria de Gouy-Chapman implica na suposição de que a superfície trocadora é plana e infinitamente

grande, tem as cargas positivas e negativas distribuídas uniformemente e se encontra imersa em solução eletrolítica de constante dielétrica uniforme. Com relação aos íons, estes são constituídos por cargas puntiformes e são influenciados pelas forças coulombicas da superfície e pela tendência à difusão devido ao gradiente de concentração. Para simplificação matemática são considerados somente eletrólitos simétricos (BABCOCK, 1963 ; VAN OLPHEN, 1966 ; VAN RAIJ, 1971).

A equação que permite calcular a carga líquida superficial a partir do potencial superficial para qualquer concentração da solução em equilíbrio é obtida pela combinação das equações (7) , (8) e (9) , a seguir, conforme desenvolvimento apresentado por BABCOCK (1963) ; VAN RAIJ (1971) e GAST (1977).

A distribuição de íons a uma certa distância da superfície de troca, considerada plana e infinita, em equilíbrio com uma solução externa é dada pela equação de Boltzman,

$$\begin{aligned} n_+ &= n \exp - z_+ e \Psi / K T \\ n_- &= n \exp + z_- e \Psi / K T \end{aligned} \quad (7)$$

onde, n_+ e n_- são respectivamente as concentrações de cátions e de ânions a uma distância x da superfície na qual o potencial é Ψ ; n , é a concentração dos íons na solução em equilíbrio ; z , valência ; e , carga do eletrôn ; K , constante de Boltzman ; T , temperatura absoluta.

A relação entre densidade de carga e potencial é dada pela equação de Poisson:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = - \frac{4 \pi \rho}{\epsilon} \quad (8)$$

em que, ρ é a densidade de carga líquida na distância x da superfície; ϵ , ϵ é a constante dielétrica do meio.

A densidade de carga líquida, ρ , em algum ponto da camada difusa, próximo da superfície carregada é dada por

$$\rho_i = \sum z_i e n_i$$

que para o caso de eletrólitos simétricos, $z_+ = z_- = z$, torna-se:

$$\rho = ze (n_+ - n_-) \quad (9)$$

As equações (7), (8) e (9) permitem obter-se a equação (10), abaixo, da qual a carga superficial pode ser calculada para qualquer concentração da solução em equilíbrio

$$\sigma = (2 n \epsilon K T / \pi)^{1/2} \sinh (ze \psi_0 / 2 K T) \quad (10)$$

onde, σ é a carga líquida na superfície; e , ψ_0 é o potencial da superfície.

Para substituição dos valores das constantes (VAN RAIJ, 1971; GAST, 1977), a equação (10) transforma-se em:

$$\sigma = 1,218 \times 10^{-7} c^{1/2} \sinh (0,0195 z \psi_0) \quad (11)$$

onde, σ é dado em e.mg/cm²; c , em íons-grama/litro; e , ψ_0 em milivolts.

Para solos nos quais os íons H^+ e OH^- são determinantes do potencial, isto é, que apresentam cargas dependentes do pH, o potencial a um determinado pH pode ser calculado pela equação de Nernst, desde que se conheça o PCZ:

$$\psi_0 = \frac{R T}{F} \ln \frac{(H^+)}{(H^+)_{PCZ}} \quad (12)$$

em que, R é a constante dos gases perfeitos; e , F é o Faraday.

A equação (12), após a substituição das constantes e transformações logarítmicas, torna-se:

$$\psi_0 = 59,1 (PCZ - pH) \quad (13)$$

onde, ψ_0 é dado em milivolts.

Na equação (13) constata-se que o potencial varia em 59,1 milivolts para cada unidade de diferença entre o PCZ e o pH observado; do mesmo modo, o potencial será positivo ou negativo em função dos valores do PCZ e o pH.

As mesmas observações na equação (11) indicam que, para um potencial fixo, ou pH constante, a carga líquida superficial aumenta com o aumento da concentração da solução externa e com o aumento da valência dos íons desta solução.

Teoria de Stern

Na Teoria de Gouy-Chapman os íons são considerados como cargas pontuais podendo, por isto, aproximarem-se sem limite

das superfícies. Assim, a medida que aumenta a concentração de sais, mais cargas são colocadas na superfície. A Teoria de Gouy-Chapman, portanto, não é adequada para alta concentração de eletrólito ou para potencial de superfície alto. Em tais casos a equação exponencial coloca carga excessiva próxima à superfície (VAN RAIJ, 1971).

A Teoria de Stern considera que os íons podem aproximar-se da superfície até um certo limite. Deste limite até a superfície plana o potencial varia linearmente; esta camada, de espessura δ e de potencial, Ψ_δ é chamada de Camada de Stern e é considerada como um condensador molecular. O potencial decai de Ψ_0 na superfície até Ψ_δ no limite da Camada de Stern. Externamente à Camada de Stern, a distribuição de íons e a diminuição do potencial, ocorre de acordo com a Teoria de Gouy-Chapman, sendo a equação, que fornece a carga nesta camada, semelhante às equações (10) e (11),

$$\sigma_2 = 1,218 \times 10^{-7} c^{1/2} \sinh(0,0195 z \Psi_\delta) \quad (14)$$

onde σ_2 é a carga na camada difusa, e, Ψ_δ é o potencial no limite entre as camadas de Stern e difusa.

A carga na camada de Stern é dada pela equação (15), obtida empiricamente,

$$\sigma_1 = \frac{N_1 z e}{1 + (N_A \rho / M n) \exp \left[- (z e \Psi_\delta + \phi) / k T \right]} \quad (15)$$

Nesta equação, N_1 é o número de pontos de adsorção disponíveis por cm^2 de superfície, N_A é o número de Avogadro, ρ é a densidade do líquido, M é o peso molecular do líquido e ϕ é um potencial químico que visa considerar forças adicionais que atuam nos íons contrários.

A equação (15), após a substituição dos valores das constantes, torna-se

$$\sigma_1 = \frac{16,6 \times 10^{-7} z}{1 + (55,6 / c) \exp(-0,039 z \psi_\delta)} \quad (16)$$

A carga total na superfície pode ser calculada pela equação (17), abaixo

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (17)$$

A relação entre o potencial da superfície ψ_0 , o potencial da camada de Stern e a carga superficial σ é dada pela expressão (18) para um condensador molecular.

$$\sigma = (\epsilon' / 4 \pi \delta) (\psi_0 - \psi_\delta) \quad (18)$$

onde ϵ' é constante dielétrica na camada de Stern.

A equação (18) com a introdução dos valores das constantes transforma-se em

$$\psi_0 - \psi_\delta = 181,7 \times 10 \sigma \delta \quad (19)$$

Em todas as equações os potenciais são milivolts, as cargas em e.mg/cm^2 e a espessura da Camada de Stern, δ_1 , em angstrom.

A mais séria limitação da Teoria de Stern é que os valores de N_1 , δ e ϵ' não são conhecidos sendo-lhes atribuídos valores convenientemente escolhidos para uma melhor concordância com os valores experimentais (VAN RAIJ, 1971).

As considerações relativas à Teoria de Stern foram relacionadas de acordo com VAN OLPHEN, 1963 ; VAN RAIJ, 1971 e GAST, 1977.

4 - MATERIAL E MÉTODOS

4.1 - Solos

O material usado neste trabalho constou de amostras dos horizontes A e B de quatro solos das zonas fisiográficas Litoral e Mata e Agreste, as quais compreendem aproximadamente 1/3 do Estado de Pernambuco e apresentam maior importância agropecuária pelos índices pluviométricos. A descrição dos solos, a seguir, foi baseada no Boletim Técnico nº 26 da Divisão de Pesquisa Pedológica, do Ministerio da Agricultura (BRASIL, 1973).

LATOSSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO (LVAd 1) textura argilosa fase floresta subperenifólia relevo plano

Ocupam superfícies de tabuleiros da zona do Litoral e Mata, parte norte. Têm como material de origem sedimentos argilosos e argilo-arenosos, do Grupo Barreiras. São cultivados com cana-de-açúcar, em escala industrial, e com outras culturas. Precipitações pluviométricas médias anuais de 1.250 a 2.300 mm.

PODOZÓLICO VERMELHO AMARELO (PV 2) orto fase floresta subperenofólia relevo forte ondulado

Localizam-se na zona Litoral e Mata na parte central do Estado. O material originário é proveniente de gnaisse. A cultura dominante é a da cana-de-açúcar, algumas culturas e pastagens. A textura é franco-argilosa. As médias anuais de precipitação pluviométrica oscilam em torno de 2.000 mm.

TERRA ROXA ESTRUTURADA EUTRÓFICA (TRe) fase floresta subcaducifólia relevo forte ondulado

Ocorre na parte oeste da zona Litoral e Mata próximo a zona Agreste. O material de origem é constituído por saprolito de gnaisse. É cultivado com milho, mandioca, algodão, fava, banana e feijão. As médias de precipitações pluviométricas anuais variam em torno de 1.000 mm. A textura é franco-argilosa.

PLANOSSOL SOLÓDICO (PL 1) com A fraco fase caatinga hipoxerófila relevo suave ondulado

São solos com alta saturação de bases, que ocorrem em áreas de cotas mais baixas, principalmente da zona do Agreste. As precipitações pluviométricas médias anuais variam comumente entre 550 e 800 mm. A saturação de sódio trocável varia de 6 a 15% nos horizontes superficiais. O material originário é constituído de saprolito de gnaisse. Textura franco-arenosa. A principal utilização agrícola destes solos é com pecuária em pastos naturais e artificiais. Algumas áreas são cultivadas com milho, algodão, palma forrageira e feijão.

4.2 - Caracterização

A caracterização dos solos foi realizada em amostras secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de abertura, sendo as determinações feitas com repetição.

A análise granulométrica foi efetuada pelo método de pipeta segundo MEDINA e GROHMANN (1962).

As determinações de carbono, pH em água e em cloreto de potássio e do complexo sortivo foram efetuadas de acordo com VETTORI (1969).

O fósforo foi extraído pelo método de BRAY e KURTZ (1945) e determinado colorimetricamente segundo VETTORI (1969).

Os óxidos de ferro livres foram determinados de acordo com JACKSON (1960).

A superfície específica total foi determinada pelo processo de HEILMAN *et alii* (1965).

Os tipos de argila foram verificados por difratometria de raios-X conforme JOHNSON *et alii* (1963) e ESTADOS UNIDOS (1972).

Os resultados das análises encontram-se nas Tabelas 1, 2 e 3.

4.3 - Parte Experimental

Para a parte experimental as amostras foram trituradas em almofariz até que suas partículas passassem em peneira de 1 mm de abertura e os tratamentos foram repetidos duas vezes.

4.3.1 - Determinação do equilíbrio entre os cátions

Nas amostras dos solos LVAd 1, PV 2 e TRe estudou-se o equilíbrio entre Ca, Mg e K, enquanto que, no PL 1 optou-se pelo Na em vez do K, em virtude de sua alta saturação com sódio.

A metodologia foi, com modificações, semelhante à utilizada por HUNSAKER e PRATT (1971) e posteriormente por GALINDO e BINGHAM (1977), sendo os cátions comparados dois a dois.

As proporções entre Ca : Mg, Ca : K (ou Na) e Mg : K (ou Na) foram de 95 : 5, 90 : 10, 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70 e 10 : 90. A concentração total em cloretos, forma dos sais utilizados, foi

de 0,4 N para a lavagem inicial e de 0,04 N para as lavagens finais. Os dois tipos de solução tiveram o pH ajustado inicialmente, de acordo com o tratamento, para 4 ou 6. Nas amostras do Planossol Solódico (PL 1), apenas um tratamento, a pH 8, foi efetuado.

Para 2 g de amostra utilizou-se, como lavagem inicial, 40 ml da solução 0,4 N em Cl^- com uma determinada relação de cátions. O tubo de centrífuga com o material foi agitado por 15 minutos e centrifugado. Em seguida foram efetuadas lavagens do mesmo modo e com o mesmo volume, desta vez, da solução 0,04 N em cloretos na qual os cátions tinham a mesma proporção da lavagem inicial. Ao fim de cinco lavagens verificou-se, para todos os tratamentos e solos, que a concentração da solução em equilíbrio não sofreu alteração, em relação à proporção inicial dos cátions. Ficando estabelecido o número de seis lavagens por tratamento. Nas duas primeiras lavagens o pH da solução em equilíbrio era reajustado ao valor inicial com soluções de hidróxidos de Ca, Mg e/ou K ou HCl, conforme o caso, após o que o material era agitado e centrifugado novamente. O pH da solução em equilíbrio na última lavagem variou entre $\pm 0,2$, do valor escolhido.

Na última lavagem, após desprezar o sobrenadante da centrifugação, o tubo de centrífuga contendo a amostra mais o restante da solução em equilíbrio foi pesado até a terceira casa decimal, a fim de, por cálculo, obter-se as quantidades de cátions presentes no restante da solução em equilíbrio, para efeito de correção.

A extração dos cátions adsorvidos foi efetuada com cinco porções de 20 ml de solução 0,5 N de NaNO_3 (KNO_3 no PL 1) que eram recolhidas num balão volumétrico de 100 ml, sendo o volume final completado com a solução extratora.

O cálcio e o magnésio foram determinados volumetricamente pelo EDTA e o potássio e o sódio em fotômetro de chama, em todos os casos conforme VETTORI (1969).

4.3.2 - Curvas de titulação potenciométrica

Foram obtidas curvas de titulação potenciométrica a concentrações de 1,0 , 0,1 , 0,01 e 0,001 N em NaCl. Para cada concentração de NaCl foram preparadas soluções com pH variando entre 2 e 12 , o qual foi ajustado com NaOH ou HCl .

O procedimento corresponde ao utilizado por VAN RAIJ (1971), com modificações.

Em copo de vidro de 50 ml, juntou-se 4 g de amostras e 20 ml de uma das soluções de NaCl. Após agitação, o material foi guardado em ambiente úmido por 72 horas sendo agitado duas vezes por dia. Após esse tempo o pH da suspensão foi determinado de acordo com PEECH *et alii* (1953) sendo também determinado o pH de igual volume da mesma solução de NaCl , sem amostra, guardada nas mesmas condições.

A quantidade de H^+ ou de OH^- absorvida pela amostra foi determinada por cálculo, subtraindo-se da concentração de H^+ ou de OH^- na solução sem amostra da concentração correspondente

na suspensão.

As concentrações de H^+ e OH^- foram calculadas a partir dos valores do pH determinado, de acordo com GUENTHER (1972), levando-se em consideração a força iônica da solução, desde que, o pH dado pelo potenciômetro corresponde a atividade de H^+ .

Quando o pH da suspensão foi maior do que o pH da solução houve adsorção de H^+ no caso contrário, houve adsorção de OH^- .

4.3.3 - Determinação das cargas positivas e negativas

O método empregado é semelhante ao apresentado por VAN RAIJ (1971) baseado em SCHOFIELD (1949).

As cargas foram determinadas a pH 3, 4, 5 e 6, utilizou-se apenas o $CaCl_2$ para a determinação das cargas, a adsorção negativa não foi considerada nem o H^+ e OH^- adsorvidos.

Todas as soluções tiveram seus pH ajustados previamente aos valores escolhidos.

A 2 g de amostra, em tubo de centrífuga previamente tarado, juntou-se 50 ml de solução 1 N de NaCl. No dia seguinte o pH foi reajustado e o sobrenadante foi separado por centrifugação, e desprezado. Em seguida, a amostra foi lavada três vezes com 40 ml de solução 0,2 N de $CaCl_2$ e cinco vezes com solução 0,01 N do mesmo sal. Antes das duas últimas lavagens o pH foi reajustado. Após a última lavagem, depois do sobrenadante sepa-

rado, o tubo de centrífuga foi pesado a fim de se efetuar a correção referida no ítem 3.3.1. A extração dos íons adsorvidos foi também efetuada com NaNO_3 0,5 N do modo descrito no ítem 4.3.1.

O cálcio foi determinado por EDTA, conforme VETTORI (1969) e o cloreto por titulação potenciométrica com solução 0,01 N de AgNO_3 , de acordo com CHAPMAN e PRATT (1961).

As lavagens com a solução 0,01 N de CaCl_2 foram testadas pela condutividade elétrica do sobrenadante em relação à solução original.

TABELA 2 - Algumas características físicas dos solos estudados. Os resultados estão expressos em Terra Fina Seca em Estufa, a 105°C

Amostra	Horizonte	Análise granulométrica (%)				Tipos de Argila	a/ Superfícies específicas (m ² /g)
		Areia	Limo	Argila	Argila Natural		
LVAd 1	Ap	40,9	27,5	31,6	20,8	Cau, Mi	36,5
	B	17,8	20,5	61,7	2,4	Cau, Mi	67,3
PV 2	Ap	47,7	26,0	26,3	16,7	Cau, Mi	21,3
	B	31,8	19,5	48,7	1,8	Cau, Mi	32,7
TRe	Ap	52,7	32,9	14,4	8,8	Cau, Mi, Pi, Ve	23,5
	B	43,1	29,9	27,0	14,8	Cau, Mi, Pi, Ve	77,3
PL 1	A ₁	49,3	36,2	14,5	13,5	Mo, Mi, Cau	33,6
	B	45,5	30,7	23,8	20,8	Mo, Mi, Cau	58,5

a/ Cau - caulinita ; Mi - mica ; Pi - pirofilita ; Mo - montmorilonita

TABELA 3 - Algumas características químicas dos solos estudados. Os resultados estão expressos em Terra Fina Seca em Estufa, a 105°C.

Amostra	Hori- zonte	Carbono (%)	Óxidos de		pH	a/ KCl 1 N	Fósforo		Complexo sortivo (e. mg/100 g de solo)								
			Fe livres	Fe ₂ O ₃ (%)			Bray-2	e. mg/100 g	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ⁺³	CTC Efetiva	b/ H ⁺	c/ CTC	d/ pH 7
LVAd 1	Ap	1,9	3,8	3,8	5,0	3,9	0,03	1,80	1,20	0,36	0,05	0,90	4,31	6,50	10,81		
	B	0,9	8,7	8,7	5,1	4,6	0,01	1,90	0,90	0,30	0,08	0,10	3,28	2,70	5,98		
PV 2	Ap	1,5	1,8	1,8	6,3	5,4	0,01	3,20	1,75	0,33	0,15	-	5,43	2,10	7,53		
	B	0,7	3,1	3,1	5,4	4,9	0,01	2,50	0,80	0,10	0,06	-	3,46	2,00	5,46		
TRe	Ap	0,9	1,2	1,2	5,8	4,3	0,03	3,00	2,20	0,22	0,09	-	5,51	2,65	8,16		
	B	0,5	1,8	1,8	6,3	4,2	0,02	5,40	3,40	0,13	0,38	-	9,31	2,75	12,06		
PL 1	A1	0,7	0,2	0,2	8,7	7,1	0,42	2,30	1,80	0,50	3,00	-	5,60	-	5,60		
	B	0,3	0,2	0,2	8,5	7,0	0,45	4,50	1,50	0,36	4,50	-	10,86	-	10,86		

a/ Relação solo: solução 1:2,5

b/ CTC Efetiva - Soma das bases com o Al⁺³ trocável

c/ Acidez titulável menos o Al⁺³ trocável

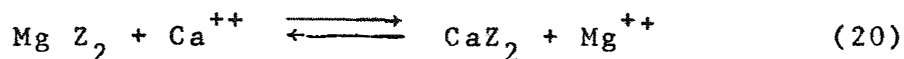
d/ Soma das bases trocáveis com a acidez titulável a pH 7,0

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Equilíbrio Catiônico

O equilíbrio catiônico foi estudado graficamente e através da constante de seletividade, KV , de Vanselow. No cálculo da constante de seletividade considerou-se as concentrações dos cátions, na solução em vez das atividades; embora apresentem pequena diferença dos valores calculados com as atividades, os valores obtidos com as concentrações guardam entre si as mesmas proporções que os obtidos com as atividades (BABCOCK e SCHULZ, 1963; NAKAYAMA, 1975).

Para o cálculo do coeficiente de seletividade de Vanselow considerou-se as equações:



onde, D pode ser cálcio ou magnésio e M pode ser potássio ou sódio.

Os resultados encontram-se nas Tabelas de número 4 a 24 e nas Figuras de 1 a 4 .

Para a relação entre cálcio e magnésio, equação (20), quando K_v é maior do que um indica preferência por cálcio e menor que um por magnésio. No equilíbrio entre cátions heterovalentes, quando as quantidades adsorvidas são proporcionais à relação entre os cátions na solução, K_v é igual a soma das concentrações, em milímoles, dos cátions na solução. Assim, quando K_v é maior que essa soma há preferência pelo cátion divalente, equação (21), em caso contrário pelo cátion monovalente.

Os resultados de K_v e os apresentados nas Figuras 1, 2, 3 e 4, estão de acordo com os encontrados por BABCOCK e SCHULZ (1963); HUNSAKER e PRATT (1971); JENSEN e BABCOCK (1973); NAKAYAMA (1975); VASCONCELLOS (1976) e GALINDO e BINGHAM (1977).

De acordo com estes autores a seletividade pelo cátion adsorvido preferencialmente aumentou sempre que a fração deste cátion, na solução em equilíbrio, diminuiu.

TABELA 4 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre cálcio e magnésio, na solução e em amostras, dos horizontes Ap e B no LVAd 1 a pH 4,0 , média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Ca (e.mg/l.)	Mg	Ca (e.mg/100 g)	Mg	KV	Ca (e.mg/100 g)	Mg	KV
36,8	4,2	3,0	1,3	0,26	2,6	0,7	0,42
35,8	4,6	2,9	1,4	0,27	2,5	0,9	0,43
29,0	12,4	3,2	1,4	0,98	2,2	1,6	0,59
19,8	21,4	2,9	1,7	1,84	2,0	1,1	1,96
13,4	29,4	2,0	2,3	1,91	1,0	2,2	2,19
4,2	38,6	0,9	3,6	2,30	0,9	2,6	3,18

TABELA 5 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre cálcio e magnésio na solução e em amostras dos horizontes Ap e B no LVAd1 a pH 6,0, média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Ca (e.mg/l.)	Mg	Ca (e.mg/100 g)	Mg	KV	Ca (e.mg/100 g)	Mg	KV
39,8	1,1	4,8	0,5	0,26	4,0	0,6	0,18
36,4	4,8	4,4	0,9	0,64	3,5	0,7	0,66
29,2	12,4	4,1	1,4	1,24	2,3	2,1	0,46
20,0	22,9	2,4	2,6	1,06	1,9	2,1	1,04
12,7	29,7	1,5	3,1	1,13	1,4	2,8	1,17
4,2	37,8	1,4	3,4	3,71	0,6	3,6	1,50

TABELA 6 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre cálcio e magnésio na solução e em amostras dos horizontes Ap e B do PV 2 a pH 4,0, média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Ca	Mg	Ca	Mg	KV	Ca	Mg	KV
(e. mg/l.)		(e. mg/100 g)			(e. mg/100 g)		
36,8	4,2	3,5	0,8	0,50	2,1	0,6	0,40
35,8	4,6	3,4	0,7	0,62	2,1	0,4	0,67
29,0	12,4	3,1	1,3	1,02	2,0	0,8	1,07
19,8	21,4	2,9	1,9	1,65	1,6	1,2	1,44
13,4	29,4	2,0	3,0	1,46	1,2	1,5	1,75
4,2	38,6	2,2	3,1	6,52	0,6	1,7	3,24

TABELA 7 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre cálcio e magnésio na solução e em amostras dos horizontes Ap e B do PV 2 a pH 6,0, média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Ca	Mg	Ca	Mg	KV	Ca	Mg	KV
(e. mg/l.)		(e. mg/100 g)			(e. mg/100 g)		
39,8	1,1	5,9	0,6	0,27	3,6	1,6	0,06
36,4	4,8	5,7	0,7	1,07	3,8	1,4	0,36
29,2	12,4	4,5	1,6	1,19	3,3	1,5	0,93
20,0	22,9	3,7	2,8	1,51	2,6	2,4	1,24
13,2	28,7	2,5	3,5	1,55	2,0	2,7	1,61
4,2	37,8	1,2	3,9	2,77	1,8	3,0	5,40

TABELA 8 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre cálcio e magnésio na solução e em amostras dos horizontes Ap e B da TRe a pH 4,0, média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Ca (e. mg/l.)	Mg	Ca (e. mg/100 g)	Mg	KV	Ca (e. mg/100 g)	Mg	KV
36,8	4,2	4,2	1,5	0,32	8,2	2,1	0,44
35,8	4,6	4,0	1,5	0,34	8,6	2,5	0,44
29,0	12,4	3,6	1,8	0,85	6,3	2,7	1,00
19,8	21,4	3,0	2,6	1,25	4,9	4,1	1,29
13,4	29,4	2,6	3,7	1,56	3,1	7,3	0,95
4,2	38,6	0,8	4,0	1,84	2,1	8,0	2,41

TABELA 9 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre cálcio e magnésio na solução e em amostras dos horizontes Ap e B da TRe a pH 6,0, média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Ca (e. mg/l.)	Mg	Ca (e. mg/100 g)	Mg	KV	Ca (e. mg/100 g)	Mg	KV
39,8	1,1	6,8	0,9	0,21	10,6	0,9	0,32
36,4	4,8	6,3	1,4	0,59	8,8	1,3	0,89
29,2	12,4	6,1	1,8	1,44	5,6	4,1	0,58
20,0	22,9	5,0	2,2	2,6	5,0	5,5	1,04
13,2	28,7	3,1	3,0	2,25	4,6	5,7	1,75
4,2	37,8	1,7	3,9	3,92	2,2	8,0	2,47

TABELA 10 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre cálcio e magnésio na solução e em amostras dos horizontes A₁ e B do PL 1 a pH 8,0 , média de três repetições

Solução		Horizonte A ₁			Horizonte B		
Ca	Mg	Ca	Mg	KV	Ca	Mg	KV
(e. mg/l.)		(e. mg/100 g)	(e. mg/100 g)		(e. mg/100 g)		
39,6	1,6	5,9	0,7	0,34	8,8	1,0	0,36
37,6	4,0	6,2	1,8	0,37	8,2	2,0	0,44
29,4	12,4	5,0	1,9	1,10	6,7	3,1	0,91
20,7	21,5	4,6	3,7	1,92	5,1	4,5	1,13
12,2	28,0	1,7	4,8	0,81	2,2	5,6	0,90
4,1	38,9	1,2	5,3	2,15	1,2	6,8	1,67

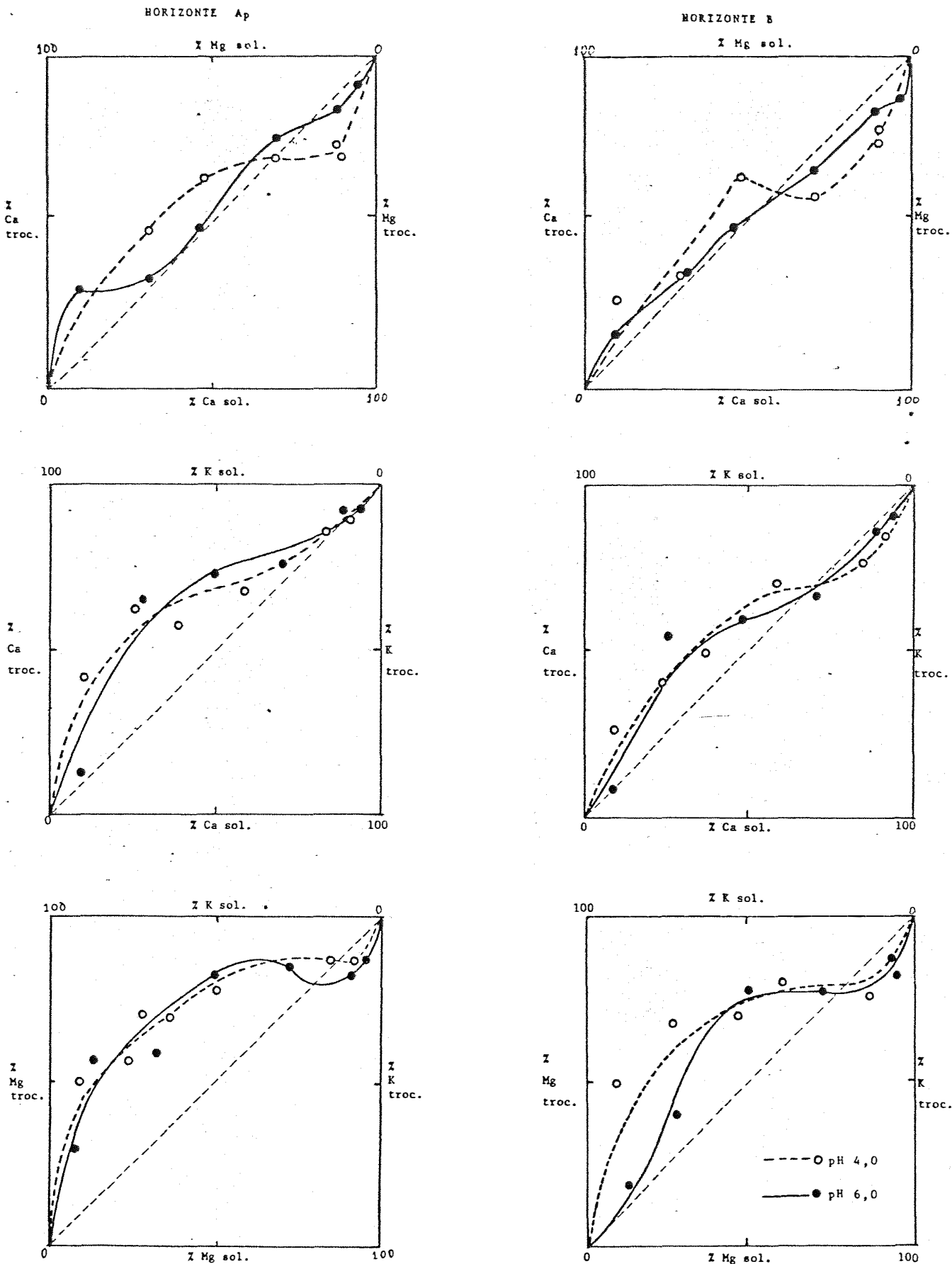


Fig. 1 -- Relação entre Ca, Mg e K trocáveis, em porcentagem da CTC, e os mesmos cátions na solução em porcentagem de equivalentes, nos horizontes Ap e B do LVAd 1, a pH 4,0 e 6,0. A curva interrompida refere-se ao pH 4,0. Média de três repetições.

HORIZONTE Ap.

HORIZONTE B

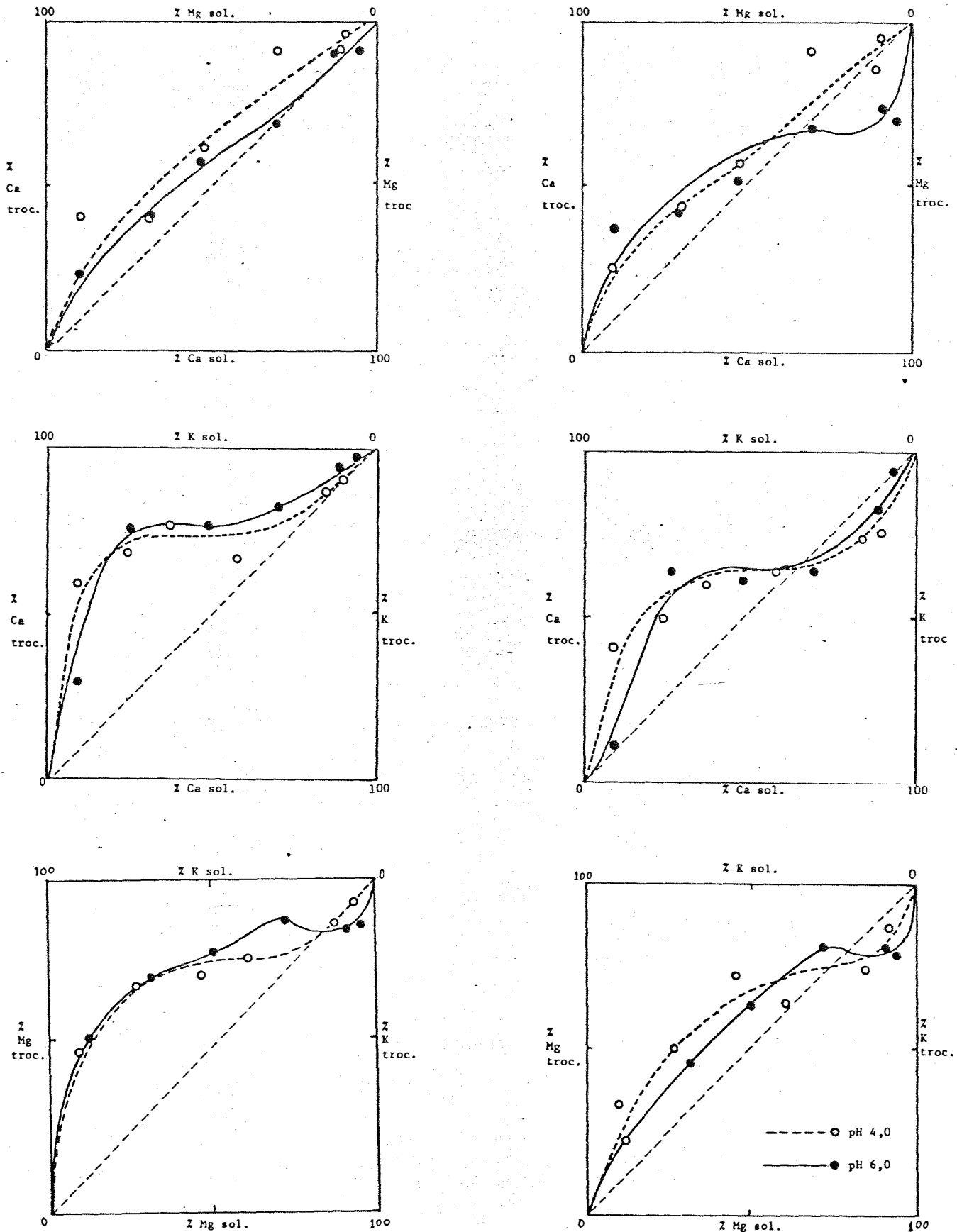


Fig. 2 - Relação entre Ca, Mg e K trocáveis, em porcentagem da CTC, e os mesmos cátions na solução em porcentagem de equivalentes, nos horizontes Ap e B do PV 2, a pH 4,0 e 6,0. A curva interrompida refere-se ao pH 4,0. Média de três repetições.

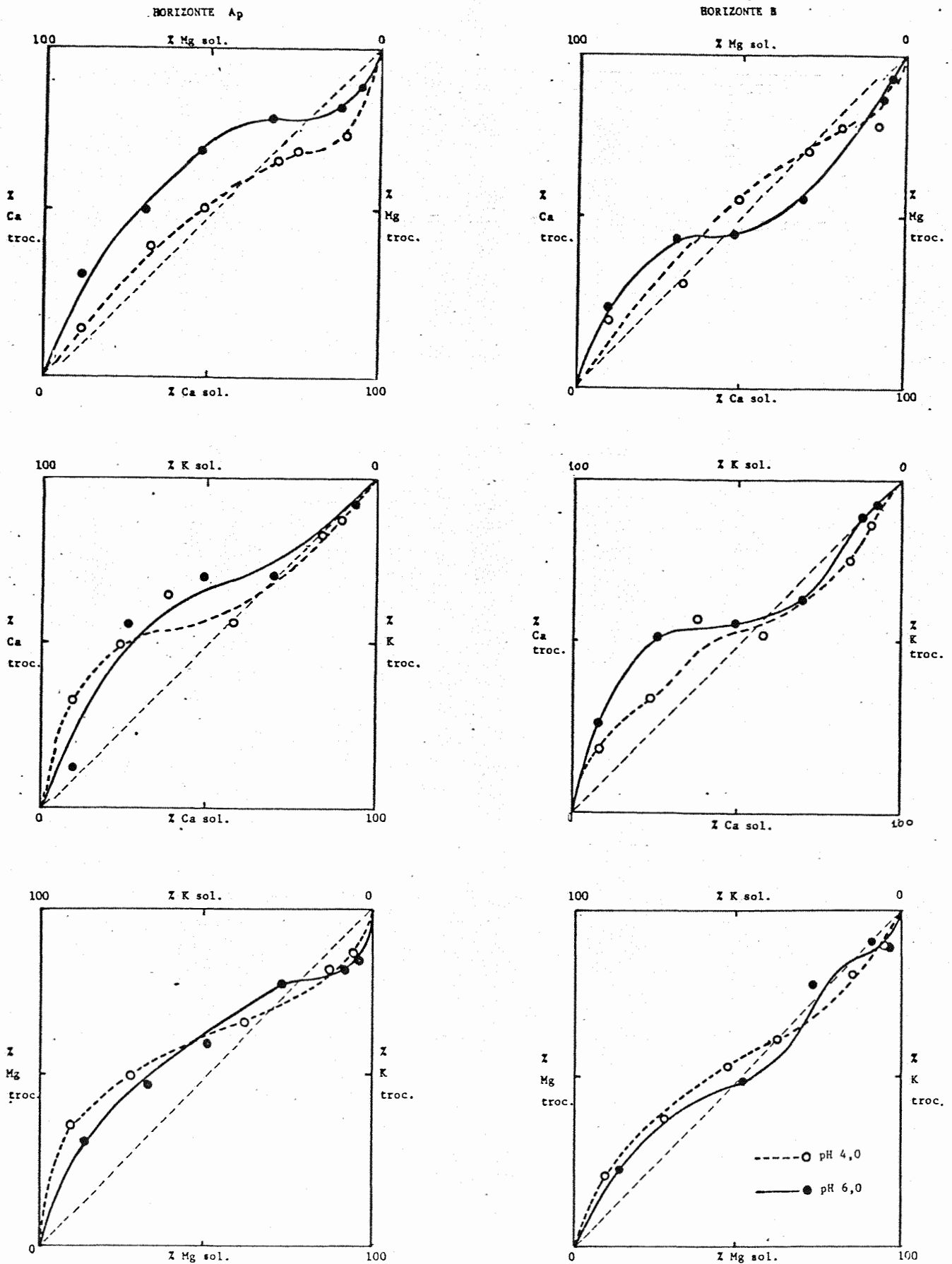


Fig. 3 - Relação entre Ca, Mg e K trocáveis, em porcentagem da CTC, e os mesmos cátions na solução, em porcentagem de equivalentes, nos horizontes Ap e B da TRE, a pH 4,0 e 6,0. A curva interrompida refere-se ao pH 4,0. Média de três reações.

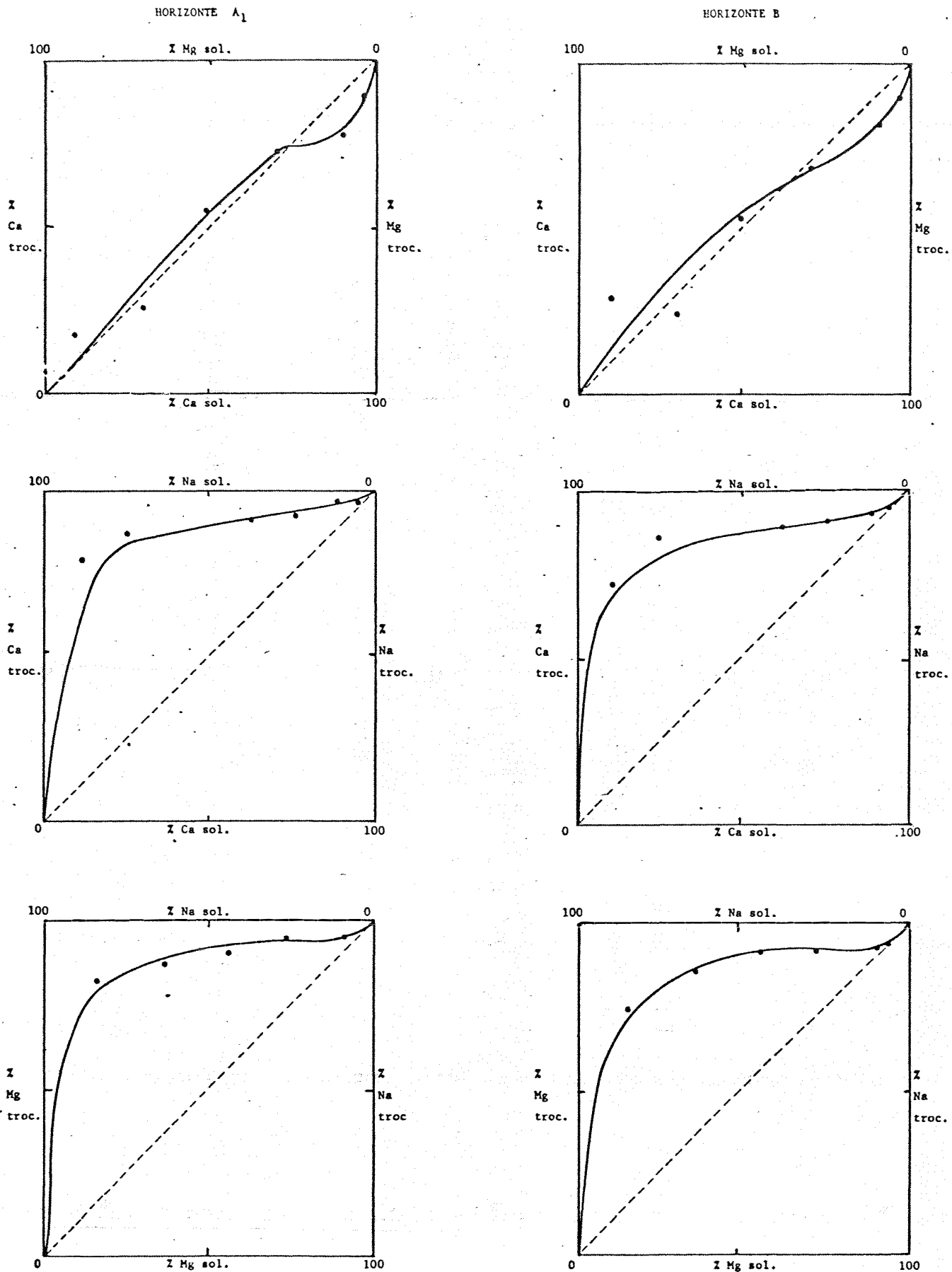


Fig. 4 - Relação entre Ca, Mg e K trocáveis, em porcentagem da CTC, e os mesmos cátions na solução, em porcentagem de equivalentes, nos horizontes A₁ e B do PL1, a pH 8,0. Média de três repetições.

5.1.1 - Equilíbrio entre Cálcio e Magnésio

De uma maneira geral, observando-se as Figuras 1 , 2 , 3 e 4 , nota-se a maior preferência pelo cálcio em relação ao magnésio, que é indicada pela maior presença de pontos na parte superior da linha diagonal interrompida, indicativa de não preferência.

Está também caracterizada a presença de sítios específicos para o magnésio, demonstrados nas proporções Ca : Mg de 95 : 5 e 90 : 10 , principalmente; nas quais o magnésio foi adsorvido seletivamente.

Muito embora constate-se um aumento na CTC a pH 6 , Tabelas 4 , 5 , 6 , 7 , 8 e 9 , o que está de acordo com as observações de SCHOFIELD (1949) e de KINJO (1967) e, se atribua às cargas variáveis preferência pelo cálcio (VASCONCELLOS, 1976; POONIA e TALIBUNDEEN, 1977) não houve diferenças notáveis nas preferências por este cátion nos valores de pH 4 e 6 num mesmo horizonte, Figuras 1 , 2 e 3 .

Entre horizontes, em todos os solos estudados observou-se preferência pelo cálcio nos horizontes Ap o que pode ser atribuído ao maior teor de matéria orgânica nestes horizontes, Tabela 3 , e a maior presença de argila nos horizontes B, Tabela 2 , a qual, pelas suas cargas permanentes apresentariam preferência pelo magnésio (VASCONCELLOS, 1976).

O equilíbrio entre Ca e Mg pode também ser observado através dos valores de K_v e das curvas, ambos referentes às re

lações heterovalentes.

Uma excessão à preferência pelo cálcio está indicada nos resultados relativos aos horizontes B do LVAd 1 e da TRe, onde nos tratamentos a pH 6 houve igual preferência pelo magnésio ; isto poderia estar relacionado com o elevado teor de argila destes horizontes, sugerindo, no caso da TRe , uma relação entre as cargas negativas variáveis dos minerais de argila e a preferência pelo magnésio.

5.1.2 - Equilíbrio entre Cátions Heterovalentes

À concentrações elevadas de cálcio ou de magnésio , Figuras 1 , 2 e 3 e Tabelas 11 a 22 observa-se haver seletividade pelo potássio, principalmente nos horizontes B onde é, maior o teor de argila, Tabela 2 , onde podem ocorrer minerais capazes de adsorver especificamente potássio (BECKETT, 1965 ; HUTCHEON, 1966 ; CARSON e DIXON, 1972 ; CARSON e BUCHANAN, 1973 ; DOLCATER *et alii*, 1972 ; SCHALSCHA *et alii*, 1975).

Nos horizontes Ap a preferência pelo potássio foi maior na presença de magnésio, o que pode ser atribuído ao maior potencial eletroquímico deste cátion, tanto que a sua atividade na solução em equilíbrio é correspondentemente maior do que a do cálcio, como sugerem BECKETT (1965) e FORBES *et alii* (1976) Este fato poderia também ser justificado com a maior preferência da matéria orgânica pelo cálcio em relação ao magnésio, dan

TABELA 11 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre cálcio e potássio na solução e em amostras dos horizontes Ap e B do LVAd 1 a pH 4,0 , média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Ca (e. mg/l.)	K	Ca (e.mg/100 g)	K	KV	Ca (e.mg/100 g)	K	KV
38,4	4,0	3,7	0,4	21,91	2,8	0,5	8,96
35,8	6,9	3,4	0,6	28,89	2,6	0,7	14,11
27,8	20,0	2,7	1,2	68,79	2,1	1,1	53,69
20,2	33,6	2,0	1,5	124,20	1,5	1,9	61,54
11,7	36,8	2,1	1,3	337,99	1,7	2,5	105,47
4,7	46,4	1,3	1,9	420,64	0,8	2,3	187,04

TABELA 12 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre cálcio e potássio na solução e em amostras dos horizontes Ap e B do LVAd 1 a pH 6,0 , médias de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Ca (e. mg/l.)	K	Ca (e.mg/100 g)	K	KV	Ca (e.mg/100 g)	K	KV
38,6	2,3	3,7	0,3	12,11	3,0	0,3	8,22
36,1	4,3	3,4	0,3	38,70	2,8	0,4	16,13
28,0	11,8	2,6	0,8	42,42	2,2	1,0	22,97
19,4	20,4	2,5	0,9	142,35	1,6	1,0	61,78
12,0	33,3	2,2	1,2	324,71	1,5	1,7	117,51
4,3	41,7	1,3	2,0	348,28	0,9	2,1	210,45

TABELA 13 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre cálcio e potássio na solução e em amostras dos horizontes Ap e B do PV 2 a pH 4,0 , média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Ca (e. mg/l.)	K	Ca (e.mg/100 g)	K	KV	Ca (e.mg/100 g)	K	KV
38,0	4,0	2,8	0,3	22,27	1,4	0,2	13,26
35,8	6,9	3,2	0,5	35,75	1,1	0,4	8,68
27,8	20,0	1,8	1,0	49,21	1,0	0,6	43,96
20,2	33,6	2,6	0,8	472,13	0,9	0,7	116,89
11,7	36,8	2,6	1,2	522,47	1,0	0,9	200,06
4,7	46,4	2,3	1,6	1.131,77	0,7	1,0	432,88

TABELA 14 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre cálcio e potássio na solução e em amostras dos horizontes Ap e B do PV 2 a pH 6,0, média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Ca (e. mg/l.)	K	Ca (e.mg/100 g)	K	KV	Ca (e.mg/100 g)	K	KV
38,6	2,3	4,5	0,2	37,77	1,9	0,1	27,34
36,1	4,3	4,1	0,3	54,83	1,5	0,3	8,96
28,0	11,8	3,5	0,8	69,35	1,5	0,8	18,06
19,4	20,4	3,1	1,0	169,57	1,4	0,9	59,32
12,0	33,3	3,2	1,0	768,83	1,6	0,5	768,83
4,3	41,7	2,2	1,7	861,96	1,1	0,9	768,83

TABELA 15 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre cálcio e potássio na solução e em amostras dos horizontes Ap e B da TRe a pH 4,0 , média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Ca	K	Ca	K	KV	Ca	K	KV
(e. mg/1.)		(e.mg/100 g)			(e.mg/100 g)		
38,0	4,0	4,8	0,6	16,84	7,5	1,1	12,66
35,8	6,9	4,7	1,0	20,94	5,2	1,7	10,29
27,8	20,0	3,0	2,3	31,01	3,7	3,4	24,18
20,2	33,3	3,1	1,7	65,39	4,4	3,2	33,39
11,7	36,8	2,4	2,4	173,62	1,6	5,4	39,38
4,7	44,6	1,1	2,2	286,30	1,4	5,9	121,59

TABELA 16 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre cálcio e potássio na solução e em amostras dos horizontes Ap e B da TRe a pH 6,0 , média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Ca	K	Ca	K	KV	Ca	K	KV
(e. mg/1.)		(e.mg/100 g)			(e.mg/100 g)		
38,6	2,3	5,1	0,4	12,89	8,6	0,6	16,54
36,1	4,3	4,8	0,6	20,49	7,8	1,1	16,51
28,0	11,8	3,3	1,3	28,64	5,6	3,0	17,95
19,4	20,4	3,2	1,3	117,79	4,6	3,6	44,92
12,0	33,3	2,5	2,0	188,28	4,0	3,6	159,72
4,3	41,7	1,2	3,0	194,10	2,0	5,4	177,51

TABELA 17 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre magnésio e potássio na solução e em a mostras dos horizontes Ap e B do LVAd 1 a pH 4,0, média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Mg	K	Mg	K	KV	Mg	K	KV
(e. mg/l.)		(e.mg/100 g)			(e.mg/100 g)		
38,5	3,0	2,8	0,4	7,36	3,0	0,4	8,33
36,0	5,6	2,6	0,5	16,31	2,5	0,7	8,67
27,6	17,7	1,5	1,1	26,03	2,2	1,0	52,25
20,1	23,0	1,9	1,3	66,57	2,0	1,3	71,63
12,2	32,9	1,6	1,4	159,34	1,8	1,6	155,96
4,0	40,0	0,9	1,9	234,35	3,6	2,3	211,72

TABELA 18 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre magnésio e potássio na solução e em a mostras dos horizontes Ap e B do LVAd 1 e pH 6,0, média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Mg	K	Mg	K	KV	Mg	K	KV
(e. mg/l.)		(e.mg/100 g)			(e.mg/100 g)		
40,7	2,0	5,0	0,8	2,53	4,3	1,0	1,33
39,0	4,0	5,1	1,1	6,31	4,8	1,1	5,70
30,4	11,7	4,8	1,1	62,52	3,8	1,2	36,84
21,4	21,4	3,9	1,6	115,73	2,7	1,5	73,19
13,0	27,6	3,0	2,0	153,82	1,9	2,0	82,11
4,8	33,0	2,0	2,6	241,54	1,6	2,6	111,69

TABELA 19 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre magnésio e potássio na solução e, em amostras dos horizontes Ap e B do PV 2 a pH 4,0, média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Mg (e. mg/l.)	K	Mg (e.mg/100 g)	K	KV	Mg (e.mg/100 g)	K	KV
38,5	3,0	3,8	0,3	21,71	1,9	0,2	12,77
36,0	5,6	3,6	0,5	28,85	1,5	0,6	4,90
27,6	17,7	3,0	0,9	100,90	1,2	0,7	36,14
20,1	23,0	3,0	1,2	148,04	1,1	0,4	171,89
12,2	32,9	2,2	1,0	409,90	0,9	0,9	133,08
4,0	40,0	1,6	1,6	600,00	0,5	1,0	250,00

TABELA 20 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre magnésio e potássio na solução e em amostras dos horizontes Ap e B do PV 2 a pH 6,0, média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Mg (e. mg/l.)	K	Mg (e.mg/100 g)	K	KV	Mg (e.mg/100 g)	K	KV
40,7	2,0	6,0	0,9	2,84	3,6	0,9	1,18
39,0	4,0	6,3	1,0	10,73	3,7	0,9	5,14
30,4	11,7	4,9	0,9	91,25	3,2	0,8	54,03
21,4	21,4	3,9	1,8	96,60	2,9	1,7	67,64
13,0	27,6	2,8	1,2	296,24	1,7	2,0	71,00
4,8	33,0	2,4	2,1	407,45	0,8	2,8	74,08

TABELA 21 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre magnésio e potássio na solução e em amostras dos horizontes Ap e B da TRe a pH 4,0, média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Mg (e. mg/l.)	K	Mg (e.mg/100 g)	K	KV	Mg (e.mg/100 g)	K	KV
38,5	3,0	4,1	0,6	7,05	7,8	1,0	8,93
36,0	5,6	4,0	0,9	12,47	7,0	1,7	10,97
27,6	17,7	3,0	1,6	41,24	5,1	3,3	31,10
20,1	23,0	2,7	1,8	69,09	4,5	4,0	46,26
12,2	32,9	2,0	2,2	117,32	3,2	5,2	71,40
4,0	40,0	1,4	2,7	261,18	1,6	6,5	110,58

TABELA 22 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre magnésio e potássio na solução e em amostras dos horizontes Ap e B da TRe a pH 6,0, média de três repetições

Solução		Horizonte Ap			Horizonte B		
Mg (e. mg/l.)	K	Mg (e.mg/100 g)	K	KV	Mg (e.mg/100 g)	K	KV
40,7	2,0	6,0	1,0	2,36	9,7	1,3	3,47
39,0	4,0	6,0	1,2	7,18	7,8	0,8	23,50
30,4	11,7	6,0	1,8	40,03	5,2	2,2	23,22
21,4	21,4	4,6	3,2	52,87	3,7	3,9	29,93
13,0	27,6	2,6	3,1	69,75	2,8	4,2	52,09
4,8	33,0	1,8	4,4	111,80	1,6	5,6	74,08

TABELA 23 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre cálcio e sódio na solução e em amostras dos horizontes A₁ e B do PL 1 a pH 8,0 , média de três repetições

Solução		Horizonte A ₁			Horizonte B		
Ca (e. mg/l.)	Na	Ca (e. mg/100 g)	Na	KV	Ca (e. mg/100 g)	Na	KV
35,4	2,1	6,7	0,3	33,80	9,0	0,3	59,80
31,4	3,9	7,1	0,4	84,90	8,9	0,5	85,36
27,5	8,8	6,7	0,6	207,01	8,9	0,7	263,41
20,8	12,8	7,0	0,7	472,61	8,9	0,9	463,04
9,9	30,0	6,3	1,0	2376,82	8,3	1,2	2863,35
4,5	37,2	7,0	2,0	2959,88	6,0	2,4	1729,80

TABELA 24 - Coeficientes de seletividade de Vanselow e relações entre magnésio e sódio na solução e em amostras dos horizontes A₁ e B do PL 1 a pH 8,0 , média de três repetições

Solução		Horizonte A ₁			Horizonte B		
Mg (e. mg/l.)	Na	Mg (e. mg/100 g)	Na	KV	Mg (e. mg/100 g)	Na	KV
36,8	2,1	6,4	0,3	29,82	9,0	0,4	33,01
34,5	3,6	7,0	0,4	64,14	9,2	0,5	70,54
26,9	10,0	6,3	0,4	519,63	8,9	0,6	464,12
19,4	15,0	6,6	0,7	624,99	9,1	0,8	882,27
11,3	19,1	5,9	0,8	1116,11	7,8	1,2	891,81
6,6	33,3	5,2	1,2	2305,55	6,7	2,2	1290,89

do uma aparente impressão de menor preferência por potássio em presença de cálcio.

Nas relações entre o cálcio ou magnésio e o sódio no PL 1 , a Figura 4 e as Tabelas 23 e 24 mostram não haver afinidade pelo sódio (BABCOCK e SCHULZ, 1963 ; RAO *et alii*, 1968).

5.2 - Cargas Elétricas

As cargas elétricas dos solos em estudo foram determinadas por curvas de titulação potenciométrica e por determinação das cargas negativas e positivas a diferentes pH.

As cargas líquidas obtidas com as curvas de titulação foram comparadas com as calculadas pelos modelos de Gouy-Chapman e de Stern. As determinações foram efetuadas à temperatura ambiente ; de acordo com TEWARI e McLEAN (1972) as variações nos PCZ em alumina e magnetita entre temperaturas de 20 e 30°C foram da ordem de dois décimos de unidades de pH. Podendo-se, portanto, considerar as curvas obtidas, como isoterms.

5.2.1 - Curvas de Titulação Potenciométrica

Os resultados referentes às cargas elétricas obtidas e calculadas e às curvas de titulação para os solos LVAd 1 , PV 2 e TRe estão nas Tabelas 26 a 31 e nas Figuras 5 , 6 e 7.

TABELA 25 - O ponto de carga zero (P C Z) em relação à posição do ponto zero da titulação

Amostras	P C Z	Posição do P C Z em relação ao ponto zero da titulação (e.mg/100 g)
LVAd - Ap	4,0	+ 1,8 lado ácido
- B	4,3	+ 1,3 lado ácido
PV 2 - Ap	5,1	+ 0,4 lado ácido
- B	5,6	+ 1,0 lado ácido
TRe - Ap	4,8	+ 1,4 lado ácido
B	4,6	+ 1,2 lado ácido

TABELA 26 - Dados obtidos com a titulação potenciométrica de amostras do horizonte Ap do LVAd 1, média de três repetições, cargas líquidas calculadas pelos modelos de Gouy-Chapman e de Stern

Concentrações de NaCl	Quantidades Adsorvidas (e.mg/100 g)		pH	Cargas Líquidas (e.mg/100 g)	Cargas calculadas (e.mg/100 g)		ψ_0 (Mili-volts)
	H ⁺	OH ⁻			Gouy-Chapman	Stern	
0,001	8,3	-	2,2	6,5	1,0	1,8	106
	4,4	-	3,0	2,5	0,4	0,4	59
	1,6	-	4,0	- 0,2	0,0	0,0	0
	0,4	-	4,6	- 1,4	- 0,2	- 0,2	- 35
	-	0,3	6,3	- 2,1	- 1,8	- 1,6	- 136
	-	1,3	7,1	- 3,1	- 4,6	- 4,3	- 183
0,01 N	8,8	-	2,2	7,0	3,2	3,0	106
	4,8	-	3,0	3,0	1,2	1,4	59
	1,9	-	4,0	0,1	0,0	0,0	0
	0,5	-	4,7	- 1,3	- 0,7	- 0,7	- 41
	-	0,1	5,8	- 1,9	- 3,2	- 2,8	- 106
	-	0,5	6,4	- 2,3	- 6,5	- 5,1	- 142
-	1,8	7,2	- 3,6	- 25,4	- 7,6	- 189	
0,1 N	8,4	-	2,6	6,6	6,2	7,7	83
	5,4	-	3,0	3,6	3,7	4,4	59
	1,8	-	4,0	0,0	0,0	0,0	0
	0,5	-	4,4	- 1,3	- 1,2	- 1,1	- 24
	-	0,3	5,6	- 2,1	- 8,0	- 4,8	- 95
	-	0,8	5,9	- 2,6	- 11,4	- 5,9	- 112
-	2,4	7,4	- 4,2	- 65,2	- 13,3	- 201	
1 N	4,4	-	3,6	6,0	3,9	4,5	24
	3,3	-	3,9	1,5	0,9	2,4	- 6
	0,8	-	4,1	- 1,0	- 0,9	- 2,1	- 6
	-	0,3	5,0	- 2,1	- 11,7	- 5,7	- 59
	-	3,3	7,5	- 5,1	- 231,3	- 18,7	- 207

TABELA 27 - Dados obtidos com a titulação potenciométrica de amostra do horizonte B do LVAd 1, média de três repetições, e cargas líquidas calculadas pelos modelos de Gouy-Chapman e de Stern

Concentra- ções de NaCl	Quantidades Adsorvidas (e.mg/100 g)		pH	Cargas Líquidas (e. mg/ 100 g)	Cargas calculadas (e.mg/100 g)		ψ_0 (Mili- volts)
	H ⁺	OH ⁻			Gouy- Chapman	Stern	
0,001 N	5,1	-	3,1	3,8	0,3	0,3	71
	1,6	-	4,0	0,3	0,1	0,1	18
	0,4	-	4,5	- 0,9	0	0	- 12
	-	0,3	6,0	- 1,6	- 0,5	0,5	- 100
	-	1,3	6,6	- 2,6	- 1,0	- 1,0	- 135
	-	4,5	7,2	- 5,8	- 2,0	- 2,0	- 171
0,01 N	5,0	-	3,3	3,7	0,6	0,8	59
	1,5	-	4,0	0,2	0,2	0,2	18
	0,5	-	4,6	- 0,8	- 0,2	- 0,2	- 18
	-	0,1	5,6	- 1,4	- 0,9	- 0,6	- 77
	-	0,5	5,7	- 1,8	- 1,1	- 1,1	- 83
	-	1,7	6,4	- 3,0	- 2,5	- 2,5	- 124
-	5,5	7,2	- 6,8	- 6,3	- 6,2	- 171	
0,1 N	5,5	-	3,5	4,2	1,5	1,7	47
	1,8	-	4,0	0,5	0,5	0,6	18
	0,5	-	4,4	- 0,8	- 1,6	- 0,2	- 6
	-	0,2	5,3	- 1,5	- 20,0	- 1,6	- 60
	-	0,8	5,6	- 2,1	- 29,9	- 2,0	- 77
	-	6,0	7,2	- 7,3	- 198,5	- 8,3	- 171
1 N	5,7	-	3,7	4,4	33,2	3,5	36
	3,2	-	3,9	1,9	21,2	2,4	24
	1,8	-	4,1	0,5	10,3	1,7	12
	0,8	-	4,8	- 0,5	- 27,0	- 1,3	- 30
	-	0,8	5,2	- 2,1	- 54,9	- 1,8	- 53
	-	5,0	6,8	- 6,3	- 395,3	- 7,2	- 148

TABELA 28 - Dados obtidos com a titulação potenciométrica de amostra do horizonte Ap do PV 2 , média de três repetições e cargas líquidas calculadas pelos modelos de Gouy-Chapman e de Stern

Concentra- ções de NaCl	Quantidades Adsorvidas (e.mg/100 g)		pH	Cargas Líquidas (e. mg/ 100 g)	Cargas calculadas (e.mg/100 g)		ψ_0 (Mili- volts)
	H ⁺	OH ⁻			Gouy- Chapman	Stern	
0,001 N	7,0	-	2,0	6,6	2,2	3,2	183
	4,5	-	2,7	4,1	1,0	1,2	142
	1,8	-	4,1	1,4	0,2	0,2	59
	0,5	-	4,8	0,1	- 0,1	0,1	18
	-	0,3	6,9	- 0,7	- 0,5	- 0,5	- 106
	-	1,3	7,7	- 1,7	- 1,3	- 1,2	- 154
	-	4,5	8,7	- 4,9	- 4,0	- 3,8	- 213
	-	8,8	9,0	- 9,4	- 5,6	- 5,5	- 230
0,01 N	7,5	-	2,0	7,0	7,1	5,2	183
	4,5	-	2,9	4,1	2,5	3,1	130
	1,9	-	4,1	1,5	0,6	0,6	59
	0,6	-	5,0	0,2	- 0,2	0,0	6
	-	0,2	6,5	- 0,6	- 1,0	- 0,9	- 83
	-	0,6	6,9	- 1,0	- 1,6	- 1,4	- 156
	-	1,7	7m7	- 2,1	- 4,0	- 2,5	- 154
	-	5,5	8,8	- 5,9	- 14,2	- 4,5	- 219
0,1 N	9,0	-	2,1	8,6	20,0	13,3	177
	5,2	-	2,8	4,8	8,9	8,8	136
	2,4	-	4,0	2,0	2,1	1,6	65
	0,7	-	4,8	0,3	0,4	0,6	18
	-	0,3	6,3	- 0,7	- 2,3	- 1,8	- 71
	-	0,8	6,7	- 1,2	- 3,9	- 2,6	- 95
	-	2,0	7,7	- 2,4	- 12,6	- 5,3	- 154
	-	6,0	9,0	- 6,4	- 56,4	- 7,9	- 230
1 N	12,7	-	3,0	12,3	22,2	12,3	124
	3,3	-	4,0	2,9	6,5	5,5	65
	1,0	-	4,7	0,6	1,9	2,2	24
	-	0,4	6,0	- 0,8	- 4,8	- 1,6	- 53
	-	3,4	7,8	- 3,8	- 41,5	- 5,8	- 160
	-	7,2	8,6	- 7,6	- 102,3	- 9,1	- 207

TABELA 29 - Dados obtidos com a titulação potenciométrica de amostra do horizonte B do PV 2 , média de três repetições e cargas líquidas calculadas pelos modelos de Gouy-Chapman e Stern

Concentrações de NaCl	Quantidades Adsorvidas (e.mg/100 g)		pH	Cargas Líquidas (e.mg/100 g)	Cargas calculadas (e.mg/100 g)		ψ_0 (Mili-volts)
	H ⁺	OH ⁻			Gouy-Chapman	Stern	
0,001 N	9,0	-	2,3	8,0	1,8	2,7	195
	4,9	-	3,3	3,9	0,4	0,6	136
	1,6	-	4,8	0,6	0,1	0,1	47
	0,5	-	6,1	- 0,5	- 0,1	- 0,1	- 30
	-	0,3	7,2	- 1,3	- 0,4	- 0,2	- 95
	-	1,3	7,7	- 2,3	- 0,6	- 0,4	- 124
	-	4,5	8,6	- 5,5	- 2,9	- 1,1	- 177
0,01 N	9,5	-	2,3	8,5	5,8	4,5	195
	5,2	-	3,3	4,2	1,8	2,0	136
	1,9	-	4,7	0,9	0,3	0,3	53
	0,5	-	6,1	- 0,5	- 0,2	- 0,2	- 30
	-	0,1	6,9	- 1,1	- 0,5	- 0,5	- 77
	-	0,6	7,0	- 1,6	- 0,6	- 0,6	- 83
	-	1,8	7,7	- 2,8	- 1,5	- 1,1	- 124
-	5,5	8,7	- 6,5	- 4,6	- 2,4	- 183	
0,1 N	10,6	-	2,3	9,6	18,4	9,9	195
	5,6	-	3,2	4,6	4,6	5,0	142
	1,9	-	5,1	0,9	0,5	0,6	30
	0,5	-	5,5	- 0,5	0,1	0,1	6
	-	0,3	6,7	- 1,3	- 1,3	- 0,9	- 65
	-	0,8	6,9	- 1,8	- 1,7	- 1,2	- 77
	-	1,9	7,5	- 2,9	- 3,6	- 1,9	- 112
-	5,0	8,3	- 6,0	- 9,2	- 3,5	- 160	
1 N	6,0	-	3,5	5,0	14,5	9,4	124
	3,4	-	4,4	2,4	4,9	4,2	71
	1,9	-	3,3	0,9	0,9	1,3	18
	-	0,3	5,9	- 1,3	- 0,9	0,9	- 18
	-	3,4	7,5	- 4,4	- 14,4	3,1	- 112
	-	6,0	8,0	- 7,0	- 20,5	- 4,8	- 142

TABELA 30 - Dados obtidos com a titulação potenciométrica de amostra do horizonte Ap da TRe, média de três repetições e cargas líquidas calculadas pelos modelos de Gouy-Chapman e de Stern

Concentra- ções de NaCl	Quantidades Adsorvidas (e.mg/100 g)		pH	Cargas Líquidas (e.mg/ 100 g)	Cargas calculadas (e.mg/100 g)		ψ_0 (Mili- volts)
	H ⁺	OH ⁻			Gouy- Chapman	Stern	
0,001 N	9,0	-	2,3	7,8	0,8	0,8	148
	5,0	-	3,0	3,8	0,4	0,4	106
	1,8	-	4,3	0,6	0,1	0,1	30
	0,5	-	5,3	- 0,7	- 0,1	- 0,1	- 30
	-	0,3	6,9	- 1,5	- 0,5	- 0,5	- 124
	-	1,3	7,7	- 2,5	- 1,3	- 1,2	- 171
	-	4,5	8,4	- 5,7	- 2,9	- 2,7	- 213
0,01 N	9,5	-	2,3	8,3	2,5	2,9	148
	5,1	-	3,0	3,9	1,1	1,3	106
	2,3	-	4,2	1,1	0,2	0,2	35
	0,5	-	5,3	- 0,7	- 0,3	- 0,3	- 47
	-	0,1	6,4	- 1,3	- 0,9	- 0,8	- 95
	-	0,6	6,8	- 1,8	- 1,4	- 1,2	- 118
	-	1,8	7,5	- 3,0	- 3,2	- 2,0	- 160
0,1 N	-	5,5	8,3	- 6,7	- 10,2	- 3,2	- 207
	10,1	-	2,2	8,9	8,4	8,3	154
	5,5	-	3,0	4,3	3,5	3,6	106
	1,9	-	4,6	0,7	0,2	0,4	18
	0,5	-	5,0	- 0,7	- 0,8	- 0,6	- 41
	-	0,3	6,1	- 1,5	- 1,9	- 1,3	- 77
	-	0,8	6,6	- 2,0	- 3,5	- 2,1	- 106
1 N	-	2,9	7,5	- 4,1	- 10,1	- 3,8	- 160
	-	6,0	8,2	- 7,2	- 22,8	- 4,6	- 201
	12,4	-	2,8	11,2	14,2	8,9	118
	5,0	-	3,7	3,8	4,8	3,9	65
	2,0	-	4,7	0,8	0,3	0,8	6
	-	0,3	5,5	- 1,5	- 2,6	- 0,8	- 41
	-	3,4	7,4	- 4,6	- 28,6	- 4,1	- 154
-	6,9	8,0	- 8,1	- 57,1	- 5,2	- 189	

TABELA 31 - Dados obtidos com a titulação potenciométrica da amostra do horizonte B da TRE, média de três repetições e cargas líquidas calculadas pelo modelo de Gouy-Chapman e de Stern

Concentrações de NaCl	Quantidades Adsorvidas (e.mg/100 g)		pH	Cargas Líquidas (e.mg/100 g)	Cargas calculadas (e.mg/100 g)		ψ_0 (Mili-volts)
	H ⁺	OH ⁻			Gouy-Chapman	Stern	
0,001 N	10,3	-	2,3	8,9	1,3	2,2	136
	5,0	-	3,0	3,6	0,6	0,9	95
	1,8	-	4,3	0,4	0,1	0,1	18
	0,5	-	5,3	- 0,9	- 0,2	- 0,3	- 41
	-	0,3	6,9	- 1,7	- 1,3	- 1,9	- 139
	-	1,3	7,7	- 2,7	- 3,2	- 5,0	- 183
	-	4,5	8,4	- 5,9	- 7,3	- 10,9	- 225
0,01 N	9,5	-	2,3	8,1	4,1	7,3	136
	4,8	-	3,2	3,4	1,4	2,7	83
	1,9	-	4,3	0,5	0,2	0,4	18
	0,6	-	5,3	- 0,8	- 1,1	- 2,1	- 83
	-	0,2	6,4	- 1,6	- 2,3	- 3,2	- 106
	-	0,6	6,8	- 2,0	- 3,6	- 4,4	- 130
	-	1,8	7,5	- 3,2	- 8,1	- 7,2	- 171
-	5,5	8,5	- 6,9	- 25,8	- 12,9	- 230	
0,1 N	10,1	-	2,3	8,7	12,8	15,6	136
	5,2	-	3,3	3,8	3,9	4,8	77
	1,8	-	4,5	0,4	0,2	0,6	6
	0,5	-	4,7	- 0,9	- 1,4	- 1,1	- 35
	-	0,3	6,1	- 1,7	- 5,0	- 5,4	- 89
	-	0,8	6,6	- 2,2	- 9,0	- 7,5	- 118
	-	1,9	7,3	- 3,3	- 20,4	- 12,5	- 160
-	6,0	8,5	- 7,4	- 81,5	- 18,7	- 230	
1 N	5,0	-	3,7	3,6	7,1	10,6	53
	2,3	-	4,5	0,9	0,7	2,8	6
	0,8	-	4,8	- 0,6	- 2,8	0,9	- 24
	-	0,3	5,3	- 1,7	- 5,2	- 2,7	- 41
	-	1,2	6,5	- 2,6	- 25,4	- 10,4	- 112
	-	5,0	7,8	- 6,4	- 115,0	- 17,1	- 189

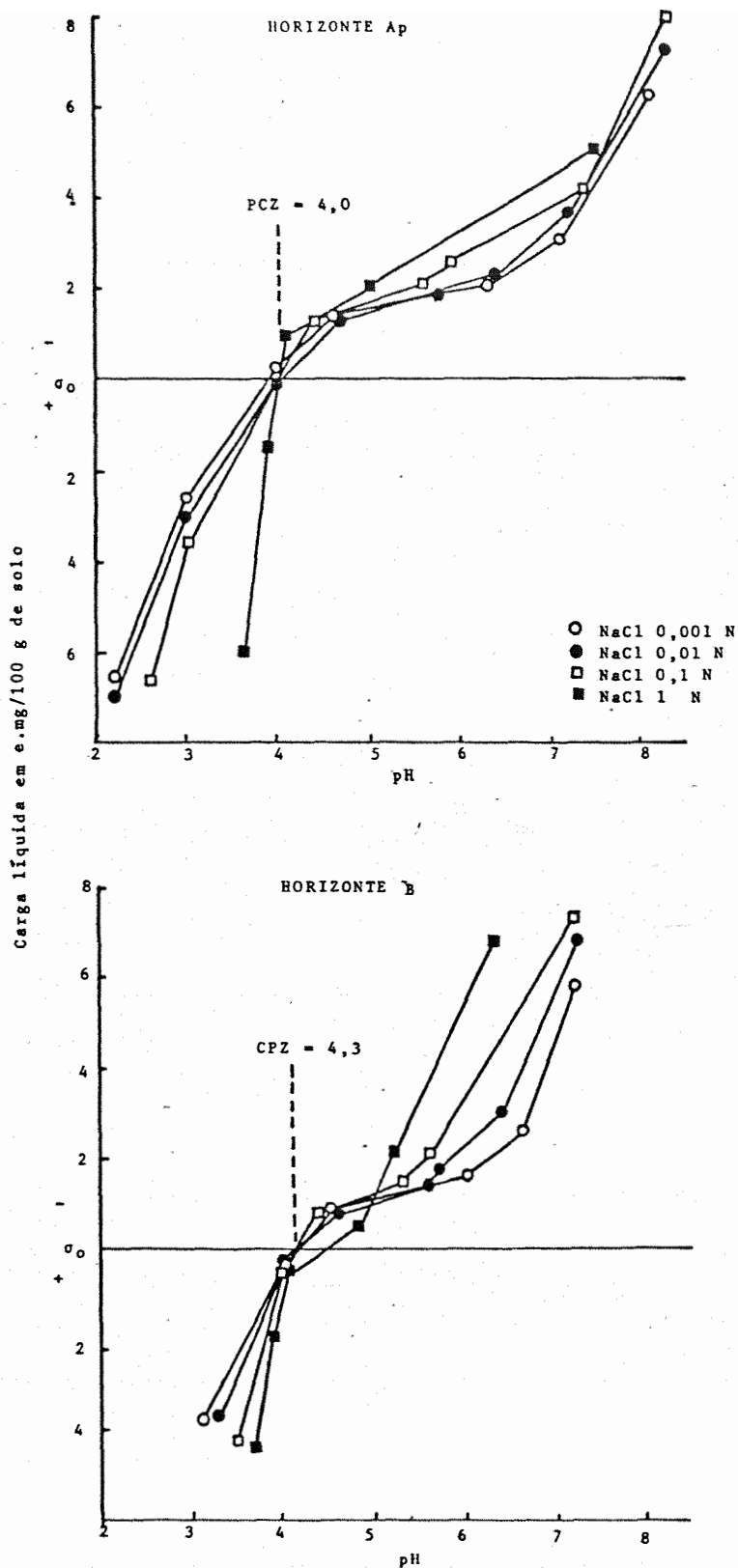


Fig. 5 = Carga líquida obtida por titulação potenciométrica, em função do pH e de concentrações de NaCl, dos horizontes Ap e B do LVAd 1. Média de três repetições.

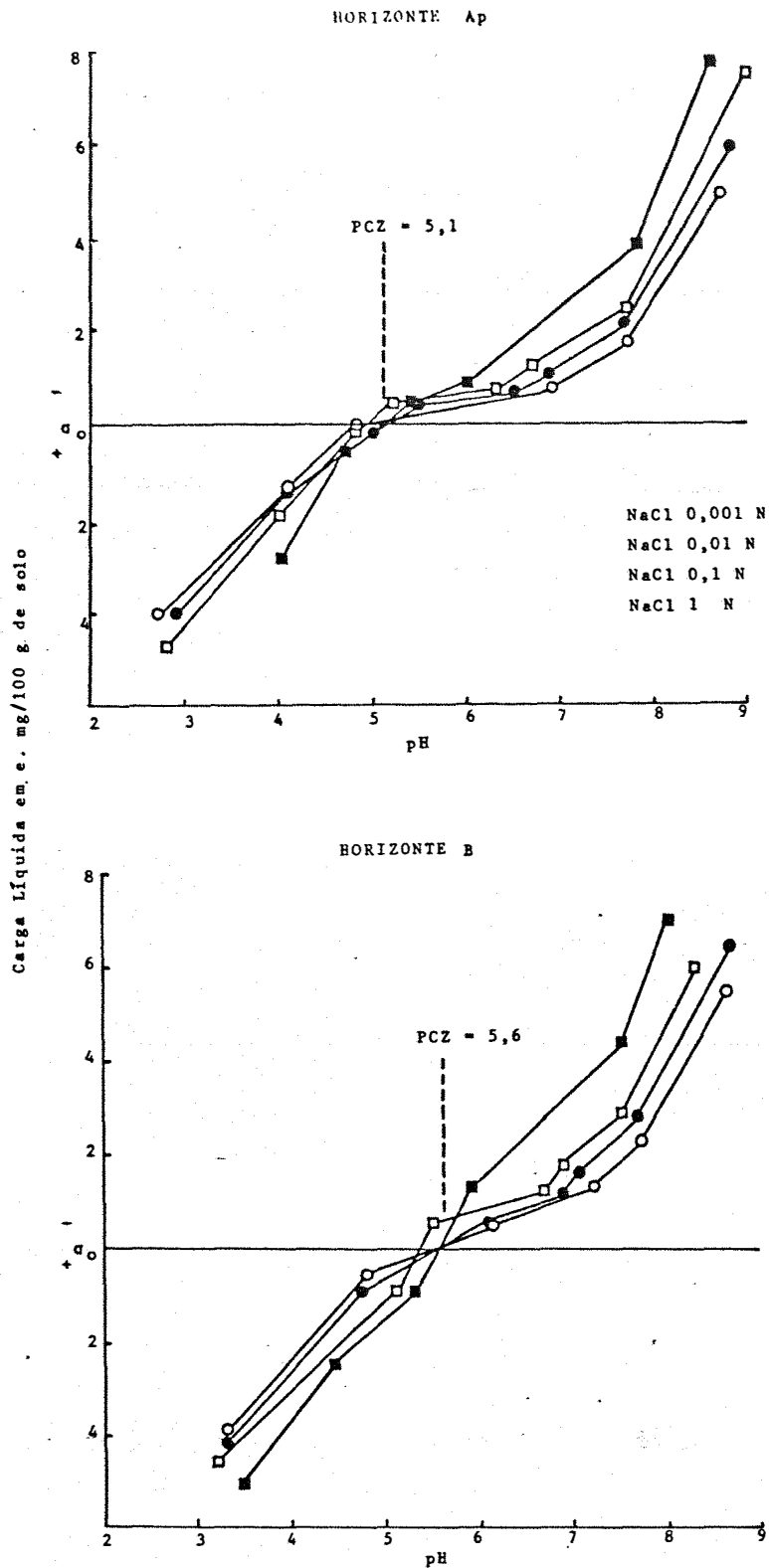


Fig. 6 - Carga líquida obtida por titulação potenciométrica em função do pH e da concentração de NaCl nos horizontes Ap e B do PV 2. Média de três repetições.

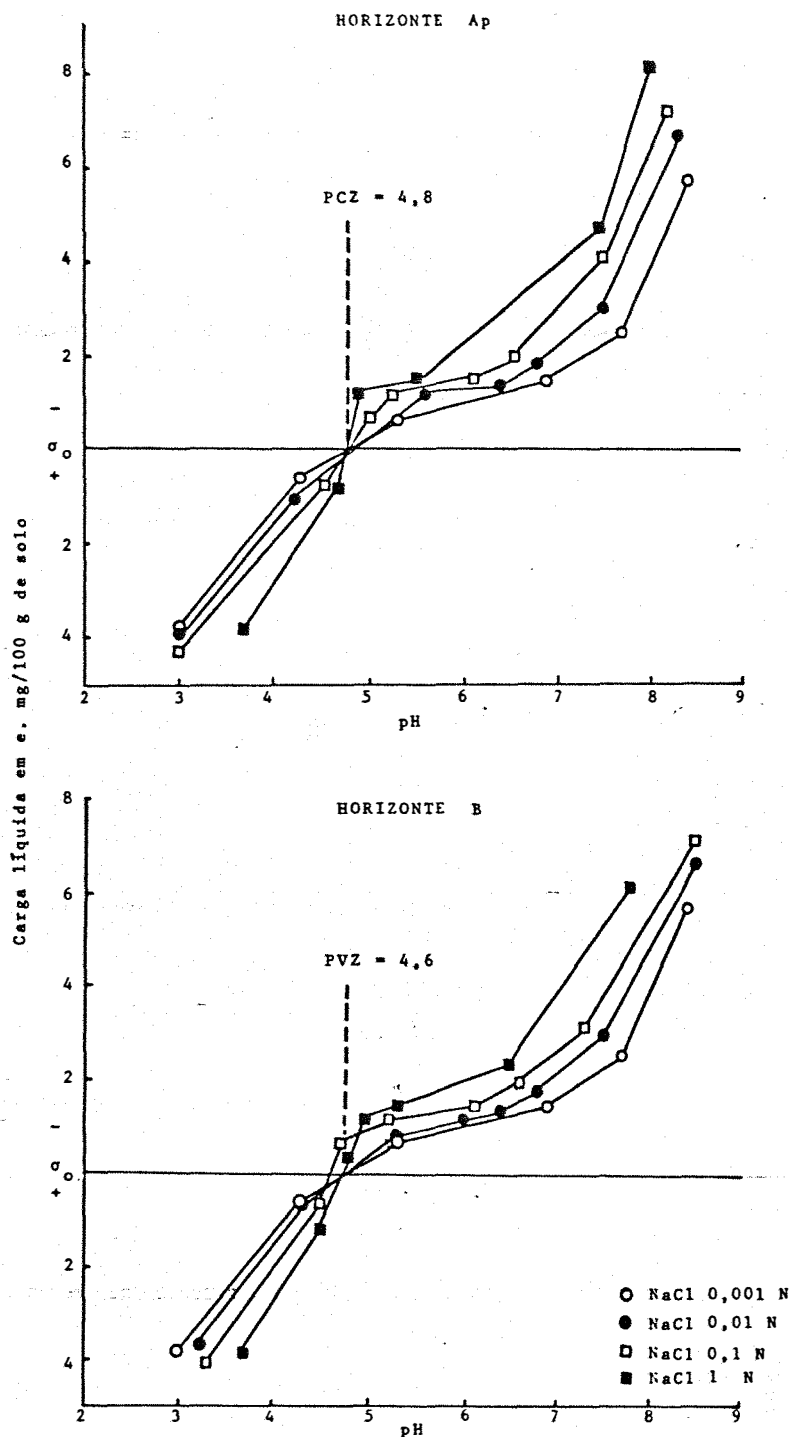


Fig. 7 - Carga líquida obtida por titulação potenciométrica, em função do pH e da concentração de NaCl dos horizontes Ap e B da TRe. Média de três repetições.

As cargas líquidas referidas na 5.^a coluna das Tabelas 26 a 31 foram calculadas pela soma algébrica das quantidades adsorvidas, colunas 2 e 3, com os valores da Tabela 25 relativos à posição do PCZ comparada com o ponto zero da titulação.

Para os cálculos dos potenciais utilizou-se a equação (13) e das cargas, segundo Gouy-Chapman, a equação (11).

O cálculo das cargas pela teoria de Stern seguiu o processo utilizado por BLOK e BRUYN (1970) e VAN RAIJ (1971) o qual consistiu na obtenção, por tentativas, de valores ψ_δ que reproduzissem pela equação (19) o valor de ψ_0 encontrado pela equação (13). Para a utilização da equação (19) atribuiu-se a δ o valor de 1 angstrom e, o valor de σ foi calculado pela equação (17) após a obtenção de σ_2 e σ_1 através das equações (15) e (16) com o mesmo valor de ψ_δ . Pelos valores da superfície específica total transformou-se os resultados de σ em e.mg/100 g de solo.

Na equação (15) arbitrou-se a N_1 o valor de 10^{15} cm^{-2} , considerando-se um ponto de adsorção por cada 10 angstrom quadrados e, na equação (18) ϵ' foi considerado como igual a 6 (VAN RAIJ, 1971 ; GAST, 1977).

Os resultados da Tabela 25 foram obtidos graficamente. A não coincidência do PCZ com o ponto zero da titulação, foi atribuída por GILLMAN e BELL (1976) à presença de alumínio trocável e de cargas permanentes negativas. No caso presente as cargas líquidas, coluna 5 das Tabelas 26 a 31, foram cor-

rigidas de modo a coincidirem o PCZ e a carga líquida zero, para uma melhor comparação com as cargas calculadas pela Teoria da Dupla Camada Difusa.

Pela análise dos resultados apresentados nas Tabelas 26 a 31 e nas Figuras 5, 6 e 7, observa-se que os solos LVAd 1, PV 2 e TRe têm comportamento semelhante ao dos colóides com interface reversível. Assim, consta-se, nos valores experimentais, o aumento das cargas líquidas com o aumento da concentração do eletrólito e que íons H^+ e OH^- foram determinantes do potencial. A manifestação dessas propriedades se deve ao predomínio das cargas variáveis sobre as permanentes (BOLT e PEECH, 1963; VAN RAIJ, 1971; FEY e LE ROUX, 1976).

Procurando acompanhar melhor as condições de campo (UEHARA e KENG, 1975; GILLMAN e BELL, 1976), as curvas de titulação foram determinadas em amostras não saturadas com H^+ , diferente do que foi efetuado por VAN RAIJ (1971) e GALLEZ *et alii* (1976).

Comparando entre si os resultados das cargas calculadas nota-se que seus valores estiveram próximo somente a baixas concentrações de NaCl; quando a força iônica da solução aumentou, as cargas calculadas pela Teoria de Gouy-Chapman aumentaram excessivamente, o que não ocorreu com as calculadas de acordo com Stern.

As cargas calculadas pela Teoria de Stern foram mais semelhantes às cargas obtidas experimentalmente quanto às variações com o pH e concentração de eletrólitos.

TABELA 32 - Dados obtidos da titulação potenciométrica de amostras dos horizontes A₁ e B do PL 1, a diferentes concentrações de NaCl, média de três repetições

Concentração NaCl	Horizonte A ₁			Horizonte B		
	Quantidade Adsorvida (e.mg/100 g)		pH	Quantidade Adsorvida (e.mg/100 g)		pH
	H ⁺	OH ⁻		H ⁺	OH ⁻	
0,001 N	5,4	-	3,8	5,5	-	3,9
	1,9	-	6,7	1,9	-	6,9
	0,5	-	7,4	0,5	-	7,8
	-	0,3	8,2	-	0,3	8,3
	-	1,3	8,8	-	1,3	8,8
	-	4,5	9,2	-	4,5	9,2
0,01 N	5,2	-	3,8	5,4	-	3,8
	2,0	-	6,4	2,0	-	6,6
	0,5	-	7,3	0,5	-	7,5
	-	0,1	7,7	-	0,2	8,1
	-	0,7	8,3	-	1,0	8,5
	-	1,7	9,0	-	1,8	9,1
0,1 N	5,8	-	3,4	5,8	-	3,5
	1,9	-	6,0	1,9	-	6,0
	0,5	-	6,9	0,5	-	7,2
	-	0,4	7,8	-	0,3	7,9
	-	0,8	8,1	-	0,7	8,2
	-	1,9	9,0	-	1,9	9,0
1 N	3,3	-	4,8	2,5	-	5,5
	0,9	-	6,5	0,5	-	6,9
	0,0	-	7,1	0,0	-	7,3
	-	0,3	7,4	-	0,3	7,7
	-	3,3	8,7	-	3,3	8,7

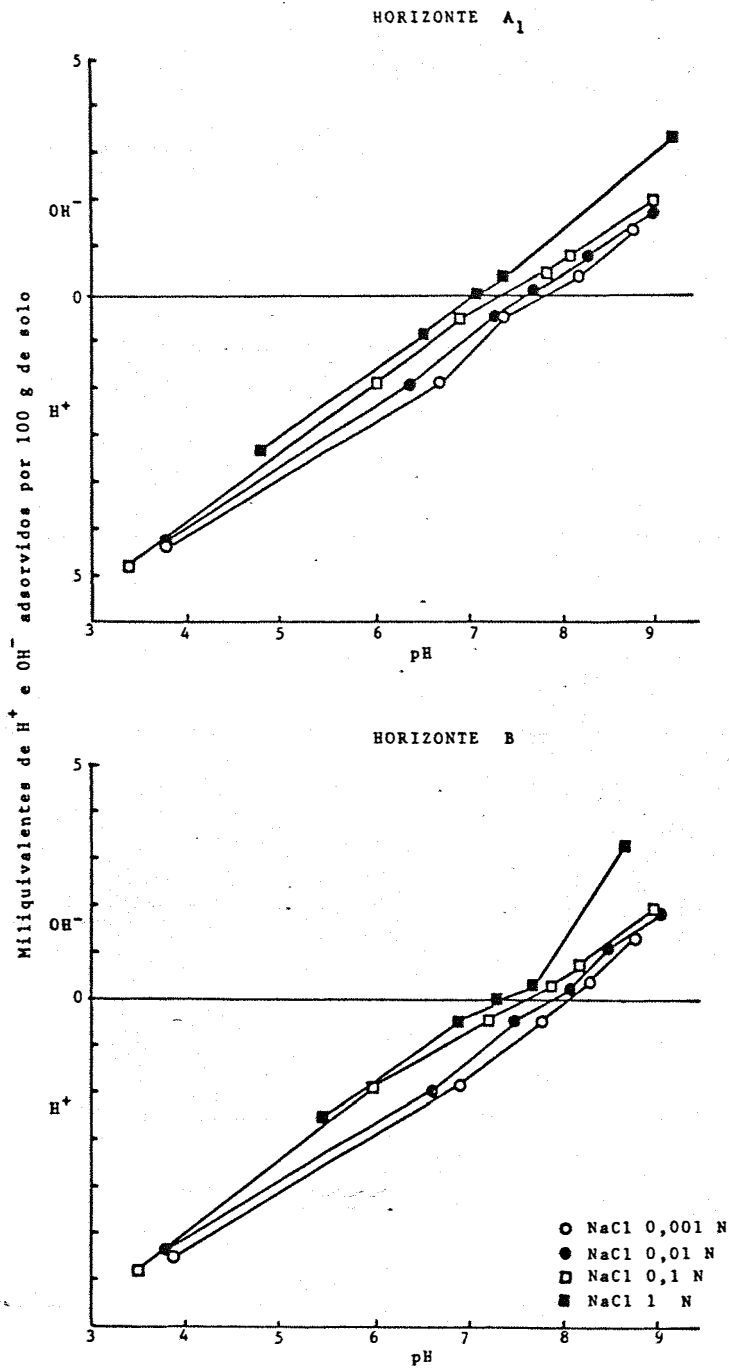


Fig. 8 - Curvas de titulação dos horizontes A e B do PL1, a diferentes concentrações de NaCl. Média de três repetições.

TABELA 33 - Variação das cargas positivas e negativas com o pH em amostras dos horizontes Ap e B do LVAd 1 , média de três repetições

Horizonte Ap				Horizonte B			
pH	Cargas (e.mg/100 g)			pH	Cargas (e.mg/100 g)		
	Negat.	Posit.	Líquidas		Negat.	Posit.	Líquidas
3,0	2,3	3,5	1,2	3,0	0,8	6,2	5,4
4,0	2,9	1,5	- 1,4	4,1	2,5	0,2	- 2,3
4,9	3,4	1,3	- 2,1	5,0	3,8	-	- 3,8
6,2	3,9	0,5	- 3,4	6,0	4,0	-	- 4,0

TABELA 34 - Variação das cargas positivas e negativas com o pH em amostras dos horizontes Ap e B do PV 2 , média de três repetições

Horizonte Ap				Horizonte B			
pH	Cargas (e.mg/100 g)			pH	Cargas (e.mg/100 g)		
	Negat.	Posit.	Líquidas		Negat.	Posit.	Líquidas
2,9	2,4	2,9	0,4	3,0	1,5	4,2	2,7
4,0	2,6	1,4	- 1,2	4,1	2,4	0,3	- 2,1
5,1	2,8	1,2	- 1,6	5,2	3,5	0,1	- 3,4
6,4	3,2	0,7	- 2,5	6,3	3,7	-	- 3,7

TABELA 35 - Variação de cargas positivas e negativas com o pH em amostras dos horizontes Ap e B da TRe , média de três repetições

Horizonte Ap				Horizonte B			
pH	Cargas (e.mg/100 g)			pH	Cargas (e.mg/100 g)		
	Negat.	Posit.	Líquidas		Negat.	Posit.	Líquidas
3,0	2,7	0,7	- 2,0	3,0	4,6	3,3	- 1,3
4,1	4,1	0,2	- 3,9	4,1	6,6	0,2	- 6,4
5,1	4,9	-	- 4,9	5,1	6,5	-	- 6,5
6,0	5,8	-	- 5,8	6,0	6,5	-	- 6,5

TABELA 36 - Variação de cargas positivas e negativas com o pH em amostras dos horizontes A₁ e B do PL 1 , média de três repetições

Horizonte A ₁				Horizonte B			
pH	Cargas (e.mg/100 g)			pH	Cargas (e.mg/100 g)		
	Negat.	Posit.	Líquidas		Negat.	Posit.	Líquidas
2,9	2,6	0,7	- 1,9	2,0	3,8	0,7	- 3,1
4,4	4,4	-	- 4,4	4,4	5,9	-	- 5,9
5,0	5,0	-	- 5,0	5,0	6,0	-	- 6,0
6,2	5,0	-	- 5,0	6,2	6,8	-	- 6,8

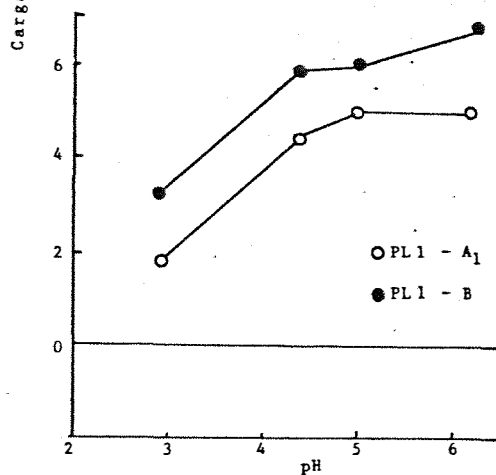
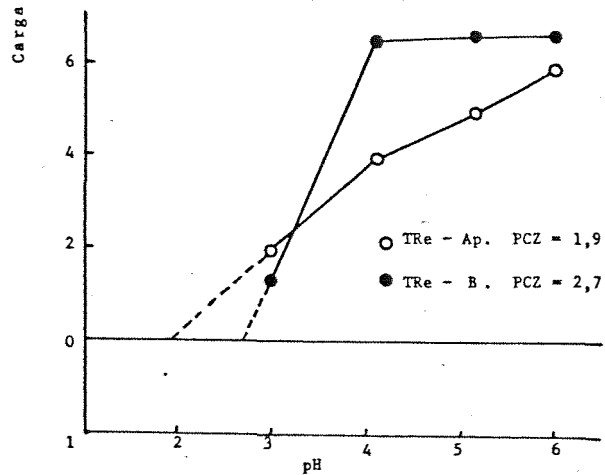
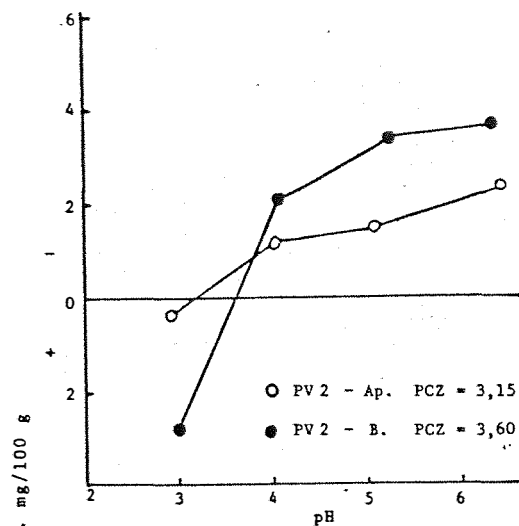
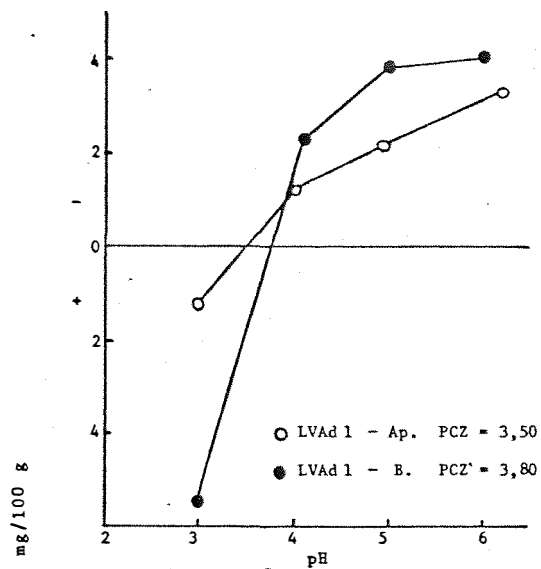


Fig. 9 - Cargas líquidas determinadas pelo método de adsorção de íons. A intersecção das curvas com a linha que corresponde a carga zero é o PCZ. Média de três repetições.

No PL 1 , Tabela 32 e Figura 8 , não observou-se um comportamento semelhante ao dos outros solos estudados. O que é justificado pelas suas características físicas e químicas , Tabelas 2 e 3 e pela predominância de cargas negativas permanentes. A adsorção de íons H^+ pode ser atribuída à combinações com ânions fosfatos e sulfatos ; e, a adsorção de OH^- , em valores de pH alcalinos, à precipitação com íons cálcio e magnésio presentes na solução desses solos (GUENTHER, 1972).

5.2.2 - Cargas Negativas e Positivas dos Solos

Nas Tabelas 33 , 34 , 35 e 36 e nas Figura 9 estão os resultados da determinação das cargas negativas e positivas.

Para os quatro solos observa-se o surgimento de cargas positivas ao pH em torno de 3 e o seu decréscimo rápido quando o pH é maior do que 4 (FASSBENDER, 1975).

As cargas negativas aumentaram com o aumento do pH (PRATT, 1961 ; SAWHNEY e NORRIS H, 1971) e estão, aproximadamente, em concordância com os valores da CTC efetiva da Tabela 3 , considerando as diferentes técnicas empregadas (RAVINA e GUROVICH, 1977). A diminuição destas cargas observada a valores de pH baixos estão de acordo com os resultados obtidos por VASCONCELLOS (1976) e talvez possa ser explicada por um equilíbrio entre íons H^+ e íons Ca^{++} ambos trocáveis, uma

vez que, a concentração de CaCl_2 na solução em equilíbrio foi de 0,01 N ; no trabalho de VASCONCELLOS (1976), a valores de pH em torno de 3 , as cargas elétricas negativas decresceram à medida que a concentração de CaCl_2 na solução em equilíbrio diminuiu.

A diminuição de cargas negativas a valores de pH menores que 4 também foi observada por VAN RAIJ (1971) que levantou as hipóteses ou de uma real diminuição dessas cargas ou de uma neutralização parcial das cargas negativas permanentes, por cargas positivas formadas a esses valores de pH.

A pH menor que 5 , SCHOFIELD (1949) ; KINJO (1967) e FASSEBENDER (1975) sugerem a inexistência de cargas negativas variáveis em solos.

5.2.3 - Considerações Gerais

Os PCZ encontrados pelos dois processos, no LVAd 1 e no PV 2 , foram maiores nos horizontes B que nos Ap , o que pode ser atribuído à maior quantidade de matéria orgânica nos horizontes Ap (VAN RAIJ, 1971 ; EL-SWAIFY e SAYEGH, 1975 ; GILLMAN e BELL, 1976 ; MORAIS *et alii*, 1976 e HARTER, 1977).

A maior presença de óxidos de ferro nos horizontes B , Tabela 3 , pode também ser responsável pelos maiores PCZ apresentados por estes horizontes (PARKS, 1965 ; FEY e LE ROUX, 1976)

Na TRe, por titulação potenciométrica, o PCZ do horizonte Ap foi maior do que o do horizonte B ocorrendo o inverso com os PCZ obtidos por determinação de cargas, contudo, este fato poderia estar ligado, à extrapolação efetuada, Figura 9 (linha interrompida).

De um modo geral, o aumento de cargas positivas desvia o PCZ para valores mais altos, enquanto que o aumento de cargas negativas desloca o PCZ para valores mais baixos.

Para um mesmo solo observa-se, Tabelas 2 e 3, haver relação entre o Δ pH e a argila natural, isto é, a maiores Δ pH correspondem maiores teores de argila natural; o que está de acordo também com os valores dos PCZ encontrados para cada solo, exceto para o PCZ determinado por cargas elétricas na TRe, Figura 9.

6 - CONCLUSÕES

Os resultados discutidos no capítulo anterior permitem concluir que:

6.1 - Para os solos LVAd 1, PV 2 e TRe a adsorção seletiva foi na ordem $Ca > Mg > K$, semelhante à existente em condições naturais; de acordo com a técnica empregada na determinação deste equilíbrio, em condições normais de uso do solo, a relação acima tende a ser mantida mesmo em quantidade relativamente pequena de um dos cátions em relação aos outros.

- 6.2 - No solo Pl 1 o mesmo foi verificado em relação ao cálcio e ao magnésio; para o sódio, este solo não apresentou capacidade de retenção sugerindo isto que a alta saturação deste solo com este cátion não tem relação com seletividade catiônica.
- 6.3 - Os gráficos e as constantes de seletividade de Vanselow permitiram as mesmas conclusões quanto aos equilíbrios catiônicos estudados.
- 6.4 - De acordo com as cargas líquidas encontradas e com a aplicação da Teoria da Dupla Camada Difusa os solos LVAd 1 , PV 2 e TRe apresentaram comportamento semelhante a um sistema de interface reversível.
- 6.5 - A variação de cargas nos solos acima com o pH invalidam as determinações de CTC pelos métodos usuais na descrição das cargas elétricas destes solos.
- 6.6 - A medida direta do PCZ pelo método de titulação potenciométrica, além da simplicidade em relação ao método de terminação de cargas negativas e positivas, permite estimar a carga líquida superficial a diferentes forças iônicas e valores de pH.
- 6.7 - Dentro da Teoria da Dupla Camada Difusa, a Teoria de Stern foi mais representativa das cargas líquidas dos solos que a Teoria de Gouy-Chapman.

6.8 - O PL 1 , em concordância com as suas características naturais, comportou-se como um sistema com carga superficial constante.

7 - SUMMARY

Cation exchange equilibria and surface charge variation with pH were studied in four soils from the state of Pernambuco. Soil samples were collected from Ap and B horizons of the Red Yellow Latosol, dystrophic (LVAd, 1), the Red Yellow Podzolic soil (PV 2), the Terra Roxa Estruturada (TRe), and the Planosol (PL 1).

For the cation exchange equilibrium study, solutions containing two of the cations, Ca^+ , Mg^+ and K^+ , were equilibrated with soil samples at pH values of 4 and 6 for all soils except PL 1 in which K^+ was substituted by Na^+ and the equilibration pH was 8. The relation of soil to solution was 1:20 and the proportion of Ca (or Mg) and Mg (or K or Na) varied

from 95 : 5 to 10 : 90 . The concentration of the final equilibrium solution was 0,04 N in Cl^- . The adsorbed cation was replaced by 0,5 N solution of NaNO_3 or KNO_3 . Ca and Mg were determined by EDTA, K and Na by a flame photometer, and Cl by potentiometric titration with AgNO_3 . Graphs of preferential adsorption and selectivity constant of Vanselow were used to interpret the results of the cation exchange equilibria. It was found that the selective adsorption of the cations studied was in the following order: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K}$. There was no indication of selective adsorption of Na in the Planosol.

Titration curves were obtained potentiometrically using NaCl solutions of 0,001 , 0,01 , 0,1 and 1 N with soil-solution ratio of 1 : 5 . The pH of these solutions was adjusted to pre-determined value. After 72 hours of contact with soil, the pH of the supernatant solution was measured in order to estimate the amount of H^+ or OH^- adsorbed. The net charge was compared with that calculated by the double-layer theories of Gouy-Chapman and of Stern. The values calculated by Gouy-Chapman equation increased excessively with increase of the ionic strength of solution. The soils of LVAd 1 , PL 2 and TRe were comparable to a system with reversible interface, while the PL 1 soil was similar to a system with constant surface charge.

The net surface charge was evaluated by determining positive and negative charges at pH 3 , 4 , 5 and 6 . The soil samples were initially treated with NaCl 1 N , followed by 3 washings with CaCl_2 0,2 N and 5 washings with CaCl_2 0,01 N .

All solutions were previously adjusted to desired pH values. Calcium and chloride were extracted with KNO_3 0,5 N and Ca was determined by EDTA and chloride by potentiometric titration with Ag NO_3 . The variation of positive and negative charges with pH was observed in the soils of LVAd 1, PV 2 and TRe. The Z.P.C values obtained by this method were lower than those by the potentiometric titration. The Z.P.C of the Ap horizon was lower than that of the B horizon for the LVAd 1 and the PV 2, whereas it was innerse for the TRe.

8 - LITERATURA CITADA

- BABCOCK, K. L., 1963. Theory of chemical properties of soil colloidal systems at equilibrium. Hilgardia, California, 34(11): 417-542.
- BABCOCK, K. L. e R. K. SCHULZ, 1963. Effect of anions on the sodium-calcium exchange in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 27: 630-632.
- BABCOCK, K. L. ; R. M. CARLSON ; R. M. SCHULZ e R. OVERSTREET, 1959. A study of the effect of irrigation water composition on soil properties. Hilgardia, California, 29: 155-170.
- BAWEJA, A. S. e E. O. McLEAN, 1975. Bonding of calcium and potassium by vermiculite and kaolinite clays as affected by hydrogen-clay addition. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 39(1): 48-50.

- BEAR, F. E. e S. J. TOTH, 1948. Influence of calcium on the availability of other cations. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 65: 69-74.
- BECKETT, P., 1964. Potassium-calcium exchange equilibria in soils: specific adsorption sites for potassium. Soil Sci., Baltimore, 97: 376-383.
- BECKETT, P. H. T., 1965. The cation exchange equilibria of Ca and Mg. Soil Sci., Baltimore, 100: 118-123.
- BLOK, L. e P. L. DE BRUYN, 1970. The ionic double layer at the ZnO/Solution interface. III. Comparison of calculated and experimental differential capacities. J. Colloid Interface Sci., New York, 32(3): 533-538.
- BOLT, G. H. e MICHAEL PEECH, 1953. The application of the Gouy Theory to soil-water systems. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 17: 210-213
- BORCHARDT, G. A., 1977. Montmorillonite and others smectite minerals. In: DIXON, J. B. e S. B. WEED, Ed. Minerals in Soil Enviroments, Madison, Soil Sci. Soc. Amer. p. 293-330.
- BOWDEN, J. W. ; A. M. POSNER e J. P. QUIRK, 1977. Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical charge development and titration curves. Aust. J. of Soil Research, Melbourne, 15(2): 112-136.
- BOWER, C. A. e E. TRUOG, 1940. Base exchange capacity determination as influenced by nature of the cation employed and formation of basic exchange salts. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 5: 86-89.

- BRASIL, Ministério da Agricultura. Divisão de Pesquisa Pedol^ogica, 1973. Levantamento Exploratório - Reconhecimento de Solos do Estado de Pernambuco. Boletim Técnico nº 26, Vol. I e II.
- BRAY, R. H. e L. T. KURTZ, 1945. Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. Soil Sci., Baltimore, 59: 39-45.
- CARLSON, R. M. e J. R. BUCHANAN, 1973. Calcium-magnesium-potassium equilibria in some. California soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 37(6): 851-5.
- CARSON, C. D. e J. B. DIXON, 1972. Potassium selectivity in certain montmorillonitic soil clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 36: 838-843.
- CHAPMAN, H. D. e P. F. PRATT, 1961. Methods of analysis for soils plants and waters. Riverside, University of California. 352 p.
- DIXON, J. B., 1977. Kaolinite and serpentine group minerals. In: DIXON, J. B. e S. B. WEED, Ed. Minerals in Soil Environments. Madison, Soil Sci. Soc. Amer, p. 357-404.
- DOLCATER, D. L. ; E. G. LOTSE ; J. K. SYERS e M. L. JACKSON, 1968. Cation exchange selectivity of some clay-sized minerals and soil materials. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 32: 795-9.
- DOLCATER, D. L. ; M. L. JACKSON e J. K. SYERS, 1972. Cation exchange seletivity in mica vermiculite. Amer. Mineral., Madison, 57(11-12): 1.823-31.

- DOUGLAS, L. A., 1977. Vermiculites. In: DIXON, J. B. e S. B. WEED, Ed. Minerals in Soil Enviroments, Madison, Soil Sci. Soc. Amer., p. 259-292.
- EL-SWAIFY, S. A. e A. H. SAYEGH, 1975. Charge characteris - ties of an oxisol and an inceptisol from Hawaii. Soil Sci., Baltimore, 120(1): 49-56.
- E. U. A. United States Department of Agriculture. Soil Con - servations Service, 1972. Soil Survey Laboratory Methods and Procedures for Collecting Soil Samples. Soil Survey Intestigation Report. nº 1 , 63 p.
- FANNING, D. S. e KERAMIDAS, 1977. Micas. In: DIXON, J. B. e S. B. WEED, Ed. Minerals in Soil Enviroments, Madison, Soil Sci. Soc. Amer. p. 195-258.
- FASSBENDER, H. W., 1975. Química de suelos, con énfasis en suelos de America Latina. Turrialba Editorial IICA., 397 p.
- FEY, M. V. e J. LEROUX, 1976. Electric charges on sesquioxí dic soil clays. Soil Sci. Soc. Amer. Journal, Madison, 40(3): 359-364.
- FORBES, E. A. ; A. M. POSNER e J. P. QUIRK, 1976. The espe - cific adsorption of divalent Cd , Co , Cu , Pb e Zn on goethite. Journal Soil Sci., Oxford, 27(2): 154-66
- GALINDO, G. G. e F. T. BINGHAM, 1977. Homovalent and hetero valent cation exchange equilibria in soils with variable surface charge. Soil Sci. Soc. Amer. Journal, Madison, 41: 883-6.

- GALLEZ, A. ; A. S. R. JUO e A. J. HERBILLON, 1976. Surface and charge characteristics of seleted soils in the tro - pics. Soil Sci. Soc. Amer. Journal, Madison, 40(4): 601-8.
- GAST, R. G., 1977. Surface and colloid chemistrig. In: DIXON, J. B. e S. B. WEED, Ed. Minerals in Soil Enviroments. Madison, Soils Sci. Soc. Amer., p. 27-74.
- GHEYI, H. R. e R. VAN BLADEL, 1976. Calcium-sodium exchange in some calcareous soils and a montmorillonite clays as compared with predictions based on double layer theory. Geoderma. Amsterdam, 16(2): 159-69.
- GILLMAN, G. P. e L. C. BELL, 1976. Surface charge characteristics of six weathered soils from tropical northe Queensland. Australian Journal of Soil Research. Melbourne, 14(3): 351-360.
- GRIM, R. E., 1953. Clay mineralogy. New York. McGraw Hill Book Co., 384 p.
- GUENTHER, W. B., 1972. Química quantitativa, medições e equi-
líbrio. Trad. MOSCOVICI, R. São Paulo, Edgard Blucher Ed. da Universidade de São Paulo, 423 p.
- HARTER, R. D., 1977. Reactions of minerals with organic compounds in the soil. In: DIXON, J. B. e S. B. WEED, Ed. Minerals in Soil Enviroments. Madison, Soil Sci. Soc. A-mer., p. 709-740.
- HEILMAN, M. D. ; D. L. CARTER e C. L. GONZALEZ, 1965. The e-
thylene glycol monoethyl ether technique for determing soil surface area. Soil Sci., Baltimore, 100: 409-413.

- HINGSTON, F. J. ; A. M. POSNER e J. P. QUIRK, 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. Journal of Soil Science. Oxford, 23(2): 177-192.
- HINGSTON, F. J. ; R. J. ATKINSON ; A. M. POSNER e J. P. QUIRK, 1967. Specific Adsorption of Anions. Nature, London, 215: 1.459-1.461.
- HUNSAKER, V. E. e P. F. PRATT, 1971. Calcium-magnesium exchange equilibria in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 35: 151-2.
- JACKSON, M. L., Ed., 1960. Soil Chemical Analysis. New York, Englewood Cliffs, Prentice Hall, 498 p.
- JACKSON, M. L., 1964. Chemical composition of soils. In: BEAR, F. E., Ed. Chemistry of the Soil. New York, Reinholds Publishing Co., p. 71-141.
- JEFFERSON, D. A. ; M. J. TRICKER e A. P. WINTERBOTTON, 1975. Electron-microscopic and Mossbauer spectropic studies of iron-stained kaolinite minerals. Clays Clay Mineralogy, New York, 23: 355-360.
- JENSEN, H. E. e L. K. BABCOCK, 1973. Cation - Exchange equilibria on a yolo loam. Hilgardia, California, 41(16): 475-87.
- JOHNSON, L. J. ; R. P. MATELSKI e C. F. ENGLE, 1963. Clay Mineral characterization of modal soil profiles in several Pennsylvania counties. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 27: 568-572.

- JONES, H. T., 1950. Magnesium as a plant nutrient. Soil and Fertilizer. Harpenden, 14: 235-6.
- KENG, J. C. W. e G. UEHARA, 1973. Chemistry, mineralogy and taxonomy of oxisols and ultisols. Soil Crop. Sci. Soc. Fla. Proc., Florida, 33: 119-26.
- KEY, J. L. ; L. T. KURTZ e B. B. TUCKER, 1962. Influence of ratio of exchangeable calcium-magnesium on yield and composition of soybeans and corn. Soil Sci., Baltimore, 93: 265-70.
- KHASAWNECH, F. E. ; A. S. R. JUO e S. A. BARBER, 1968. Soil properties influencing differential Ca to Sr adsorption. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 32: 209-211.
- KINJO, T., 1967. Capacidade de troca de cátions em relação ao pH do solo. Piracicaba, ESALQ/USP, 49 p. (Dissertação de Mestrado).
- KINNIBURGH, D. G. ; J. K. SYERS e M. L. JACKSON, 1975. Specific adsorption of trace amounts of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminium. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 39(3): 464-70.
- KRISHNAMOORTHY, C. e R. OVERSTREET, 1950. An experimental evaluation of ion exchange relationships. Soil Sci., Baltimore, 69: 41-53.
- LAVERDIÈRE, M. R. e R. M. WEANER, 1977. Charge characteristics of spodic horizons. Soil Sci. Soc. Amer. Journal, Madison, 41(3): 505-10.

- LAVERDIÈRE, M. R. ; R. M. WEAVER e A. D'AVIGNON, 1977. Characteristics of the mineral constituents of some albic and spodic horizons as related to their charge properties. Can. J. of Soil Sci., Ottawa, 57(3): 349-359.
- MEDINA, H. P. e F. GROHMANN, 1962. Contribuição ao estudo da análise granulométrica do solo. In: Anais 6º Congresso Bras. Ciência do Solo. Salvador, p. 29-38.
- MEKARU, T. e G. UEHARA, 1972. Anion adsorption in Ferruginous Tropical soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 26: 296-300.
- MORAIS, I. F. ; A. L. PAGE e L. J. LUND, 1976. The effect of pH , salt concentration, and nature of electrolytes on the charge characteristics of brazilian tropical soils. Soil Sci. Soc. Amer. Journal , Madison, 40(4): 521-7.
- MORTENSEN, J. L. e F. L. HIMES, 1964. Soil organic matter. In: BEAR, F. E., Ed. Chemistry of the Soil. New York, Van Nostrand Reinhold Company, p. 206-241.
- MUNNS, D. N., 1976. Heterovalent cation exchange equilibria in soils with variable and heterogeneous charge. Soil Sci. Soc. Amer. Journal, Madison, 40(6): 841-845.
- NAFADY, M. H. e C. G. LAMM, 1972. Studies on sodium-calcium exchange equilibria in a typical Egyptian soil: 1. Confirmation of the ratio law: quantity intensity relationships: form and measurement. Soil Sci., Baltimore, 114(3): 222-8.

NAKAVAMA, F. S., 1975. Evaluation of the sodium-calcium exchange constants in chloride and sulfate soil systems by associated and nonassociated models. Soil Sci., Baltimore, 119(60): 405-10.

PARKS, G. A., 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems. Chemical Reviews, Baltimore, 65(2): 177-198.

PARKS, G. A., 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Isoelectric point and zero point of charge. In: GOULD, R. F., Ed., Adv. Chem. Rev., Baltimore, 67: 121-160.

PETERSON, F. F. ; J. RHOADES ; M. ARCA e N. T. COLEMAN, 1965. Selective adsorption of magnesium ions by vermiculite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 29: 327-328.

POONIA, S. R. e O. TALIBUDEEN, 1977. Sodium-calcium exchange equilibria in salt-affected and normal soils. J. Soil Sci., Baltimore, 28(2): 276-288.

PRATT, P. F., 1969. Effect of pH on the cation-exchange capacity of surface soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 25: 96-98.

RAJAN, S. S. S., 1976. Changes in net surface charge of Hydrated alumina with phosphate adsorption. Nature, London, 262(5.563): 45-6.

- RAO, T. S. ; A. L. PAGE e N. T. COLEMAN, 1968. The influence of ionic strength and ion-pair formation between alkaline-earth metals and sulfate on Na-divalent cation-exchange equilibria. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 32: 639-643.
- RAVINA, I. e E. GUROVICH, 1977. Exchange capacity of Ca e Na soils as determined by different replacing cations. Soil Sci. Soc. Amer. Journal, Madison, 41(2): 319-322.
- RENGASAMY, P. ; G. S. R. KRISHNAMURTI e V. A. K. SARNA, 1975. Isomorphus substitution of iron for aluminum in some soils kaolinites. Clays Clay Mineralogy, New York, 23: 211-214.
- SALMON, R. C., 1964. Cation exchange reactions. J. Soil Sci., Oxford, 15: 273-33.
- SANCHEZ, P. A. e S. W. BUOL, 1975. Soils of the tropics and the world food crisis. Science, London, 188: 598-603.
- SAWHNEY, B. L., 1972. Selectiva sorption and fixation of cations by clay minerals: A Review. Clays Clay Mineralogy, New York, 20: 93-100.
- SAWHNEY, B. L., 1974. Charge characteristics of soils as affected by phosphate sorption. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 38: 159-60.
- SAWHNEY, B. L. e K. NORRISH, 1971. pH dependent cation exchange capacity: mineral and soils of tropical regions. Soil Sci., Baltimore, 112(3): 213-5.

- SCHALSCHA, E. B. ; P. F. PRATT e L. DE ANDRADE, 1975. Potassium calcium exchange equilibria in volcanic-ash soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 39(6): 1.069-72.
- SCHNITZER, M. e H. KODAMA, 1977. Reactions of minerals with soil humic substances. In: DIXON, J. B. e S. B. WEED, Ed. Minerals in Soil Enviroments. Madison, Soil Sci. Soc. of America, p. 741-769.
- SCHOFIELD, R. K., 1949. Effect of pH on eletric charges carried by clay particles. Journal of Soil Science, Oxford, 1: 1-8.
- SCHOFIELD, R. K. e H. R. SAMSON, 1954. Flocculation of kaolinite due to the attraction of oppositely charged crystal faces. Dis. Faraday Soc., New York, 18: 135-145.
- SCHWERTMANN, U. e R. M. TAYLOR, 1977. Iron oxides. In: DIXON, J. B. e S. B. WEED, Ed. Minerals in Soil Enviroments. Madison, Soil Sci. Soc. Amer., p. 145-180.
- SOMMERFELDT, T. G., 1962. Effects of anion in the system on the amounts of cations adsorberd by soils materials. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 26: 141-3.
- TEWARI, P. H. e A. W. McLEAN, 1972. Temperature dependence of point of zero charge of alumine and magnetite. J. Colloid Interface Sci., Lancaster, 40(2): 267-72.
- THOMAS, G. W., 1977. Historical developments in soil chemistry: Ion exchange. Soil Sci. Soc. Amer. Journal, Madison, 41:(2): 230-238.

- UEHARA, G. e J. KENG, 1975. Management implications of soil mineralogy in Latin America. In: BORNEMISZA, E. e A. ALVARADO, Ed. Soil Management in Tropical America, Raleigh, North Carolina State University, p. 351-63.
- VAN OLPHEN, H., 1963. An introduction to clay colloid chemistry. Interscience Publishers. New York, 301 p.
- VAN RAIJ, B., 1971. Electrochemical properties of some Brazilian soils. Ithaca. Univ. Cornell. 144 p. (Tese p.H.D.).
- VAN RAIJ, B., 1973. Determinação do ponto de carga zero em solos. Bragantia, Campinas, 32: 337-347.
- VANSELOW, A. P., 1932. Equilíbria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids, and zeolites. Soil Sci., Baltimore, 33: 95-113.
- VASCONCELLOS, C. A., 1976. Equilíbrio iônico e capacidade de troca de cátions, de alguns solos, em função do pH e dos teores de cálcio e magnésio. Piracicaba, ESALQ/USP, 112 p. (Tese de Doutorado).
- VETTORI, L., 1969. Métodos de Análise de Solo. Rio de Janeiro. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. 24 p. Boletim Técnico nº 7.
- WIKLANDER, L., 1964. Cation and anion exchange phenomena. In: BEAR, F. E., Ed. Chemistry of the soil. New York, Reinholds Publishing Co., p. 163-205.