

PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE EQUILÍBRIO DE TROCA K-Ca,
EM ALGUNS SOLOS

WILSON MOZENA LEANDRO
Engenheiro Agrônomo

Orientador: José Carlos Chitolina

Dissertação apresentada a Escola
Superior de Agricultura "Luiz
de Queiroz", da Universidade de
São Paulo, para obtenção do título
de Mestre em Agronomia, área
de concentração: Solos e Nutri-
ção de Plantas.

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo - Brasil
Agosto - 1992

No 56424
USP - Campus de Piracicaba
DIVISÃO DE BIBLIOTECA
E DOCUMENTAÇÃO

U. P. - Campus de Piracicaba DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
Data: 12.01.93 Proc: d. Oante Cz\$: 63.037,00 Req: —	
No	Vol.
Cham.	Ex.

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

L437p Leandro, Wilson Mozena
 Parâmetros termodinâmicos de equilíbrio de troca
 K-Ca, em alguns solos. Piracicaba, 1992.
 88p.

 Diss.(Mestre) - ESALQ
 Bibliografia.

 1. Cálcio em solo 2. Potássio em solo 3. Solo - Parâ
 metro termodinâmico 4. Troca iônica I. Escola Superior de
 Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba

CDD 631.41


PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE EQUILÍBRIO DE TROCA K-Ca,
EM ALGUNS SOLOS

WILSON MOZENA LEANDRO

Aprovada em: 19.10.1992

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. José Carlos Chitolina	ESALQ/USP
Prof. Dr. Jorge de Castro Kiehl	ESALQ/USP
Prof. Dr. Leonardo Theodoro Büll	FCA/UNESP


Prof. Dr. José Carlos Chitolina
Orientador

A

TAINÁ,

raiozinho de luz que ilumina a minha vida

AOS

MEUS PAIS E IRMÃOS

Que com simplicidade e humildade sempre souberam
dar o carinho e o apoio necessário à jornada da
minha vida.

Carinhosamente

DEDICO

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. José Carlos Chitolina, grande amigo, pela firme e dedicada orientação que se fez presente em todo trabalho,

- À Escola Superior de Ciências Agrárias de Rio Verde pela oportunidade, concedendo o afastamento para realização do curso;

- Às instituições e professores da FCAVJ-UNESP, Jaboticabal-SP; UFV - Viçosa-MG; FCAB-UNESP - Botucatu-SP; CENA-USP, Piracicaba-SP e ESALQ-USP, Piracicaba-SP pelas valiosas informações que possibilitaram minha formação científica;

- À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Ensino Superior - CAPES/PICD, pelo auxílio financeiro concedido;

- Aos professores Arnaldo Antonio Rodella, Maria Emilia Mattiazzo-Prezotto, Arquimedes Lavorenti pela gentil colaboração na realização deste trabalho;

- Aos funcionários do Departamento de Química e Ciência do Solo pela colaboração prestada;

- Aos colegas do curso, em especial aos amigos Marcos Cabral, Fernando Cezar, Marcelão, Mônica, Salete, Nirlei, Gisela, Rosária, Maria, Rosana, Washington, Saraiva e tantos outros. Permanecerão sempre em minha memória;

- À amiga Nadja, que sempre me apoiou em todas as circunstâncias.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	iii.
SUMMARY	vi.
1. INTRODUÇÃO.	01
2. REVISÃO DE LITERATURA	04
3. MATERIAL E MÉTODOS	10
3.1 Solos.	10
3.2 Análise química e física dos solos	11
3.3 Determinação do ponto de carga zero	12
3.4 Estudo de troca catiônica	13
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1. Solos	24

4.2. Cargas elétricas no solo	28
4.3. Cátions adsorvidos e CTC	35
4.4. Isotermas de Adsorção	42
4.5. Coeficientes de Seletividade	48
4.6. Constante Termodinâmica e variação da energia livre de Gibbs	58
4.7. Coeficientes de atividade ions adsorvidos	61
4.8. Considerações teórica finais	68
5. CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
APÊNDICE	82

PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE EQUILÍBRIO DE TROCA K-Ca EM ALGUNS SOLOS

Autor: WILSON MOZENA LEANDRO

Orientador: Prof. Dr. JOSÉ CARLOS CHITOLINA

RESUMO

Estudou-se o equilíbrio de troca K-Ca com o objetivo de se obterem parâmetros termodinâmicos para os solos Latossolo Roxo (LR), Latossolo Vermelho Escuro (LE1), Latossolo Vermelho Escuro textura média (LE2), Latossolo Vermelho Amarelo (LV) e Terra Roxa Estruturada (TE). Amostras destes solos foram saturadas com cálcio e, posteriormente, equilibradas com soluções trocadoras de cloreto de potássio e cálcio, de diferentes frações equivalentes (E_K). Após o equilíbrio ser atingido os cátions adsorvidos foram extraídos com acetato de amônio N a pH 7,0.

Determinaram-se também os valores do ponto de carga zero (PCZ) através da titulação potenciométrica (adição de ácido, HCl e base, NaOH) em solos com diferentes concentrações de eletrólitos (soluções de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de

0,01 e 0,50 N).

Parâmetros termodinâmicos, como o coeficiente de seletividade (K_c), a constante de equilíbrio termodinâmica (K) e a variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0), foram calculados para os diferentes solos.

Através dos resultados obtidos as seguintes conclusões puderam ser obtidas:

- Os valores de PCZ situaram-se entre 3,0 e 4,1, sendo que o solo Terra Roxa Estruturada apresentou o menor valor. Todas as amostras estudadas apresentaram carga líquida negativa, condição esta necessária ao estudo da troca de cátions;

Os valores de CTC obtidos por saturação das amostras com K e Ca estão próximos aos valores da CTC efetiva das amostras, indicando que os íons potássio e cálcio tem pouca capacidade de substituir os íons H_3O^+ ligados por covalência;

- As isotermas de troca, coeficiente de seletividade (K_v), constante de equilíbrio termodinâmica (K) e variação da energia livre de troca (ΔG^0) indicam que os colóides do solo adsorvem preferencialmente o potássio em relação ao cálcio. Os valores de ΔG^0 , em kJ.mol^{-1} , obtidos para os diferentes solos foram: LR = - 6,89, LE1 = - 6,91, LE2 = - 6,80, LV = - 5,78 e TR = - 6,81.

- Os valores dos coeficientes de atividade dos íons adsorvidos para todos os solos foram maiores para o potássio do que para o cálcio a baixos valores de \bar{E}_K , o que pode ser indicativo da presença de íons potássio na camada de Stern. Com o aumento de \bar{E}_K os valores de f_K diminuíram e os de f_{Ca} aumentaram, demonstrando que a diminuição dos valores de K_c com o aumento de \bar{E}_K ocorre, provavelmente, devido ao deslocamento dos íons potássio para a camada difusa, causada pelo cálcio.

PARAMETERS OF K-Ca EXCHANGE EQUILIBRIUM IN SOILS

Author: Wilson Mozena Leandro

Advinser: José Carlos Chitolina

SUMMARY

The K-Ca exchange equilibrium was studied in order to determine some thermodynamic parameters of soils classified as Red Latosol, Dark Red Latosol, Dark Red Latosol sandy phase, Red-Yellow Latosol and "Terra Roxa Estruturada".

Prior to the thermodynamic studies soil samples were saturated with calcium. Solutions of KCl and CaCl_2 of different concentrations and at constant ionic strength ($I = 0,01$) were percolated through the soil samples. Once the equilibrium was established, the adsorbed

cations were extracted with 1 N ammonium acetate solution, pH 7,0. K and Ca were analysed by flame photometry and atomic absorption spectrophotometry, respectively.

The zero point of charge (ZPC) was also determined by addition of acid (HCl) and base (NaOH) to the soils containing different salt concentrations (0,01 N and 0,50 N of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Thermodynamic parameters such as selectivity coefficient (Kc), thermodynamic equilibrium constant (K) and the standard free energy change (ΔG°) were obtained for the five soils.

The following conclusions could be drawn:

a) The ZPC values varied from 3.0 to 3.9, being the lower value obtained for the "Terra Roxa Estruturada". All the five soils presented negative net electric charge, a necessary condition for cation exchange studies,

b) The CEC values obtained by saturation with Ca and K were in agreement with the effective CEC values, showing that the K and Ca cations were not able to displace the covalent-bounded H_2O^+ . c) Exchange isotherms, selectivity coefficients (Kc), thermodynamic equilibrium constants (K) and free energy changes (ΔG°) pointed out a soil preference for K^+ in relation to Ca^{2+} in the adsorption process.. The free energy change values were -

6.89, - 6.91, - 6.80, - 5.78, - 6.81 kJ.mol⁻¹, respectively, for Red Latosol, Dark Red Latosol, Dark red Latosol sandy phase, Yellow Red Latosol and Brown Earth.

d) In all soils the activity coefficients of the adsorbed cations were higher for K⁺ than for Ca²⁺, mainly at low levels of K saturation; this indicates the possibility of K ions to be present in the Stern layer. Increasing K saturation the activity coefficients of adsorbed Ca increased. This behaviour could be associated to the movement of K ions from the Stern layer to the diffuse layer caused by Ca ions.

1. INTRODUÇÃO

A existência de cargas elétricas na superfície de partículas do solo é responsável pela propriedade de troca de íons, permitindo a atuação de solos como reservatórios de partes dos elementos químicos que afetam a nutrição vegetal.

Os diferentes cátions do solo não são adsorvidos com a mesma intensidade pelas cargas negativas dos colóides. Essa reação diferencial do solo vai depender de uma série de fatores, entre eles: a valência do íon, a camada de solvatação, o grau de polarização, as interações fortes entre grupos iônicos e a matriz (formação de par iônico ou ligação covalente) e os íons que participam na formação de complexos com os co-íons (HELFFERICH, 1962). Diante de tal complexidade, uma análise físico-química do sistema solo é necessária para um melhor entendimento dos processos envolvidos.

Parâmetros termodinâmicos, como o

coeficiente de seletividade, a constante termodinâmica e a variação da energia livre, trazem informações relativas à preferência da fase trocadora por um ou outro cátion envolvido no processo de troca.

O conhecimento das afinidades relativas de solos intemperizados, por K^+ e Ca^{2+} , além dos demais cátions envolvidos nos processos de troca, tem implicações no manejo de solos para o crescimento das plantas. Tais informações podem ajudar a evitar o aparecimento de deficiência de um elemento quando ocorre fornecimento de outro (WOODRUFF, 1955).

Na literatura há pouca informação a respeito dos parâmetros termodinâmicos de troca catiônica em solos altamente intemperizados, como os que ocorrem no Brasil, nos quais a caulinita é a argila silicatada predominante. Além disso, conforme se depreende da literatura, há discordância entre os resultados, o que demonstra a necessidade de estudos sobre o assunto.

Em vista das considerações apresentadas acima, este trabalho tem por objetivos determinar parâmetros termodinâmicos como o coeficiente de seletividade, a constante de equilíbrio, a variação da energia livre e os coeficientes de atividade dos íons adsorvidos para o sistema de troca K^+-Ca^{2+} em quatro latossolos e uma Terra Roxa Estruturada.

2. REVISÃO DE LITERATURA

As propriedades físico-químicas dos solos são devidas principalmente à elevada superfície específica e à reatividade apresentada pelos colóides do solo como as argilas e a matéria orgânica do solo.

Grande parte da atividade química e física do solo tem lugar em uma interface sólido-líquida. Nessa interface processam-se reações de troca reversíveis entre moléculas ou íons. Na troca de cátions, os cátions adsorvidos na fase trocadora são trocados com cátions presentes na solução. Quando não ocorre transferência líquida de cátions entre as duas fases, o sistema está em equilíbrio e a distribuição entre as duas fases pode ser descrita por equações de troca de cátions (JENSEN & BABCOCK, 1973).

Estudos sobre as condições de equilíbrio iônico no solo fornecem subsídios para a avaliação do

balanço catiônico ideal, tendo em vista uma eficiente disponibilidade dos nutrientes às plantas.

De um modo geral, estudos sobre troca iônica podem ser feitos por diferentes abordagens. As mais utilizadas têm sido as que empregam as equações de Langmuir e Freundlich, o equilíbrio de Donnan, as teorias da dupla camada difusa e os princípios de ação de massas (BOLT, 1967).

Várias são as equações derivadas da lei da ação de massas, entre elas, a que determina a constante de Vanselow (K_v), denominada de constante de seletividade, tem sido bastante empregada. Tal equação foi proposta por VANSELOW (1932) como artifício para contornar o problema de se calcularem os coeficientes de atividade na fase trocadora, exigida no cálculo da constante termodinâmica. ARGENSINGER *et alii* (1950) e, posteriormente, GAINES & THOMAS (1953) estenderam a expressão de Vanselow a materiais trocadores não ideais como o solo.

Equilíbrios de troca catiônica sobre a superfície de colóides do solo e minerais de argila têm sido caracterizados através de princípios termodinâmicos por vários autores (JENSEN, 1973; JENSEN & BABCOCK, 1973; BITTENCOURT *et alii*, 1977; UDO, 1978; BABCOCK & DUCKART, 1980).

Tal abordagem, segundo BOHN *et alii* (1979),

apresenta limitações, pois não permite estudo de troca de cátions e ânions conjuntamente, além de não considerar as variações da capacidade de troca de cátions com a natureza dos íons, concentração e pH.

JENSEN & BABCOCK (1973) e UDO (1978) comentam que, termodinamicamente, tais princípios, embora não forneçam informações sobre os mecanismos e forças de adsorção envolvidos, são tidos como exatos e têm sido bastante utilizados nos estudos de troca iônica, podendo, portanto, serem empregados na interpretação qualitativa sobre os fenômenos de adsorção (GOULDING & TALIBUDEEN, 1980).

Para obter parâmetros termodinâmicos como a constante termodinâmica de equilíbrio, variação da energia livre de Gibbs, entalpia, entropia e coeficiente de seletividade, pesquisadores têm trabalhado com vários pares de cátions e trocadores como, por exemplo, troca de K^+ - Ca^{2+} em montmorilonita (HUTCHEON, 1966), troca K^+ - Ca^{2+} , K^+ - Rb^+ e K^+ - Na^+ em solos (DEIST & TALIBUDEEN, 1967a), troca K^+ - Ca^{2+} em solos (JENSEN & BABCOCK, 1973; JARDINE & SPARKS, 1984), troca K^+ - Ca^{2+} e Mg^{2+} - Ca^{2+} em argilas cauliniticas separadas de solos (UDO, 1978) e troca K^+ - Ca^{2+} , Mg^{2+} - Ca^{2+} e K^+ - Mg^{2+} em diferentes solos (LOYOLA & PAVAN, 1989).

JENSEN & BABCOCK (1973), estudando as trocas K^+ - Ca^{2+} , K^+ - Na^+ , K^+ - Mg^{2+} e Mg^{2+} - Ca^{2+} em solos com

predominância de argilas 2:1, observaram que houve uma adsorção preferencial de potássio nos sistemas K^+-Na^+ , K^+-Ca e K^+-Mg^{2+} ; porém, o cálcio foi adsorvido preferencialmente em relação ao sódio e ao magnésio. Resultados semelhantes foram obtidos por MEHTA *et alii* (1983) em solos, para os sistemas K^+-Ca^{2+} e K^+-Na^+ , principalmente quando os mesmos apresentavam baixo teor de matéria orgânica.

A alta preferência destes materiais trocadores pelo potássio em relação ao cálcio foi relacionada a sítios de adsorção preferencial para potássio, principalmente a baixos valores de saturação de potássio na fase trocadora (porcentagem de potássio trocável).

Em minerais de argila 2:1, como a ilita, três posições de adsorção de potássio têm sido relatadas: planar, externa e interna. A grande preferência por potássio na posição interna da ilita explica por que íons Na e Ca não conseguem removê-lo de tal posição (BOLT *et alii*, 1963).

A caulinita, devido à presença de sítios de adsorção planares não apresenta nenhuma especificidade a cátions (DHILLON & DHILLON, 1991). FERRIS & JEPSON (1975) consideram que a adsorção específica na caulinita é impossível e atribuem essa preferência, quando ocorrer, à

presença de pequena quantidade de vermiculita e mica como impurezas nas argilas.

Apesar dessas considerações, adsorção preferencial de potássio em relação ao cálcio em caulinita ou em solos com predominância deste mineral de argila tem sido relatada por JENSEN (1973a), UDO (1978), e CHITOLINA & McCALLISTER (1988). Nestes trabalhos, a presença de impurezas de minerais 2:1 não explica por completo a maior seletividade para o potássio em relação ao cálcio, por que seus autores empregaram no estudo argilas padrões (JENSEN, 1973a e UDO, 1978) ou argilas oriundas de solos altamente intemperizados, onde a possibilidade de existência de minerais 2:1 é muito remota (CHITOLINA & McCALLISTER, 1988). LEVY *et alii* (1988), estudando a seletividade de potássio em caulinita, relatam que mesmo a presença de pequenas quantidades de minerais 2:1 como impurezas não explica por completo a intensidade do fenômeno de adsorção do potássio em relação ao cálcio neste trocador.

A presença de sítios específicos de adsorção e o menor grau de hidratação dos íons potássio que, provavelmente, superariam o efeito da maior valência dos íons cálcio, têm sido outra maneira de explicar a maior seletividade do potássio em relação ao cálcio. Desta maneira, LEVY *et alii* (1988) sugerem, com base nos trabalhos de Maes & Cremers (1979), que a alta afinidade da

caulinita pelo potássio em relação ao cálcio se deve à relação entre a densidade de carga e a hidratação dos cátions adsorvidos. Assim, a alta densidade de carga da caulinita e a baixa energia de adsorção de água pelos íons potássio muda a hidratação deste íon aumentando, assim, sua seletividade.

Adsorção preferencial pelo cálcio em relação ao potássio também é encontrada na literatura. LOYOLA & PAVAN (1989), realizando experimentos em solos brasileiros, obtiveram coeficientes de seletividade de troca que demonstraram que os sítios de troca apresentavam maior afinidade pelo Ca^{2+} e uma força de adsorção muito próxima para às do Mg^{2+} e K^+ .

Da mesma forma, estudando argilas separadas de solos brasileiros, BITTENCOURT *et alii* (1977) observaram adsorção preferencial de Ca^{2+} e Mg^{2+} nos sistemas $\text{K}^+-\text{Ca}^{2+}$ e $\text{K}^+-\text{Mg}^{2+}$. Adsorção preferencial de cálcio em relação ao potássio em caulinita e vermiculita também foram relatadas por BAWEJA & McLEAN (1975). Os autores sugerem que o cálcio esteja preferencialmente ligados às cargas permanentes.

SALMON (1964) encontrou para solos orgânicos, maior preferência pelos íons bivalentes em relação aos monovalentes. A explicação apresentada pelos autores reside na ionização polifuncional da matéria orgânica.

Os resultados contrastantes aqui apresentados demonstram a necessidade de mais estudos sobre o assunto.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Solos

Foram coletadas amostras dos horizontes A1 de quatro oxissolos (latossolos) e um alfisol (Terra Roxa Estruturada). Os latossolos, segundo COUTINHO JUNIOR (1990), são classificados como: LR - Latossolo Roxo distrófico, A moderado, textura argilosa; LE1 - Latossolo Vermelho Escuro distrófico, A moderado, textura argilosa; LE2 - Latossolo Vermelho Escuro distrófico, epialico, A moderado, textura média; LV - Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, A moderado, textura média. O solo TR é classificado como uma Terra Roxa Estruturada eutrófica, A moderado, textura argilosa.

Os latossolos são bastante representativos da região dos cerrados brasileiros e foram amostrados no Campus Universitário da Escola Superior de Ciências Agrárias de Rio Verde (ESUCARV), Estado de Goiás e o solo Terra Roxa Estruturada foi amostrado em Piracicaba, Estado de São Paulo.

Tais solos podem ocorrer em uma mesma topossequência, e o conhecimento quanto à seletividade de troca de cátions é uma informação importante nas práticas de manejo da fertilidade do solo, principalmente nos horizontes superficiais onde encontram-se a maior parte das raízes dos vegetais.

3.2. Análise química e física dos solos

As amostras, após a coleta, foram secas ao ar, passadas em peneira de 2 mm e acondicionadas em recipientes plásticos.

A análise química foi realizada conforme metodologias citadas por CATANI & JACINTO (1974). Determinou-se o pH em água através de potenciômetro de calomelano em suspensão solo-líquido de relação 1:2,5. O carbono orgânico foi determinado através de oxidação da matéria orgânica com dicromato de potássio. Os íons cálcio, magnésio e Al^{3+} (acidez trocável) foram extraídos com solução normal de KCl na proporção de 1:10. As determinações do cálcio e magnésio foram feitas por complexometria com EDTA 0,01 M, utilizando como indicador, respectivamente, ericromo negro T e calgon. Para a acidez trocável o indicador utilizado foi a

fenolftaleína. Os íons potássio e o fósforo foram extraídos com H_2SO_4 0,05 N e determinados, respectivamente, por fotometria de chama e colorimetria. A acidez titulável foi determinada utilizando-se acetato de cálcio normal pH 7,0 como extrator e, titulando-se o $H^+ + Al^{3+}$ com NaOH 0,2N usando-se fenolftaleína como indicador.

A análise textural foi realizada através do método do densímetro (BOUYOUCOS, 1951), sendo o teor de silte obtido por diferença.

O ataque sulfúrico foi feito numa relação solo-ácido de 1:25, determinando-se os teores de óxidos de ferro, óxidos de alumínio óxido de titânio e óxido de manganês conforme metodologia descrita por VETORI (1969).

3.3. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Os colóides de solos intemperizados apresentam caráter anfótero, ou seja, podem apresentar cargas positivas e/ou negativas conforme as condições do meio. O aparecimento de cargas positivas é comum em horizontes subsuperficiais e em horizontes superficiais com baixo teor de matéria orgânica. O conhecimento desta característica é de fundamental importância, visto que a

troca catiônica está ligada à existência de carga líquida negativa. Tal propriedade do solo está intimamente relacionada com a densidade de carga.

O ponto isoelétrico, como também é chamado o PCZ, foi avaliado através de metodologia descrita por RAIJ & PEECH (1972), a qual se baseia na adição de ácido e base em solos com diferentes concentrações de eletrólitos. Os eletrólitos empregados foram soluções de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações de 0,001 e 0,500 N, as quais, após serem adicionadas aos solos, receberam diferentes quantidades de ácido (HCl) e base (NaOH). Fazendo-se agitações periódicas por um a dois dias, o equilíbrio foi alcançado e a seguir fez-se a leitura do pH em potenciômetro de calomelano.

Foi feita também uma titulação com as solução de eletrólitos (sem solo) como prova em branco e os teores de H_3O^+ e OH^- consumidos foram descontados.

3.4. Estudo de troca catiônica

a) Saturação dos solos com CaCl_2

Transferiram-se 400 g de cada amostra de

terra para recipientes de plásticos de 5 litros e procedeu-se a sucessivas lavagens com solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 N (relação solo: solução igual 1:1,5), sendo o sobrenadante retirado com pipeta. Após a 6.^a operação, o solo foi lavado com um litro de água deionizada para remover o excesso de sais, postos a secar ao ambiente, destorroddado, passado peneira de 2 mm e homogeneizado.

b) Técnica de estudo de troca iônica

Utilizaram-se soluções trocadoras de cloreto de potássio e cloreto de cálcio com diferentes frações equivalentes (E_K), de força iônica (I) constante e igual a 0,01, de acordo com JENSEN & BABCOCK (1973) (Tabela 1).

Empregaram-se oito tubos de centrifuga tarados e numerados de 1 a 8 e adicionaram-se 2,0000 g de solo e 25 ml das respectivas soluções trocadoras. Os tubos foram agitados por 15 minutos em agitador horizontal de ação oscilante tipo burrel. Posteriormente, os tubos foram centrifugados, o líquido sobrenadante foi descartado e mais 25 ml de solução trocadora foram adicionados, operação esta repetida 15 vezes a fim de alcançar o equilíbrio, o que foi verificado fazendo-se as determinações dos cátions nos sobrenadantes da 5.^a, 10.^a e 15.^a agitações. Entretanto, CHAVES (1988), em estudo similar, relatou que cinco

Tabela 1 - Composição catiônica das soluções trocadoras usadas no estudo de troca de cátions (I = 0,01).

E_K	K^+	Ca^{2+}
	meq/L	
0,000	0,000	6,660
0,143	1,000	6,000
0,333	2,500	5,000
0,500	4,000	4,000
0,778	7,000	2,000
0,895	8,500	1,000
0,931	9,000	0,660
1,000	10,000	0,000

agitações foram suficientes para se atingir o equilíbrio em estudo de troca K-Ca.

Após a 15.^a centrifugação, os tubos foram pesados para se obter, por diferença de massa, o excesso de solução trocadora, considerando-se a densidade de cada solução trocadora igual a um, de acordo com as considerações de DOLCATER *et alii* (1968). A seguir, procedeu-se à extração dos cátions adsorvidos através de duas extrações com 25 ml de solução de acetato de amônio N a pH 7,0 sendo adotado o mesmo procedimento anterior (agitação e centrifugação). Os extratos foram recolhidos em tubos de vidro fazendo-se, após, as devidas diluições e determinações.

O potássio foi determinado por fotometria de chama de emissão e o cálcio o por espectrofotometria de absorção atômica. A soma desses valores forneceu a CTC efetiva.

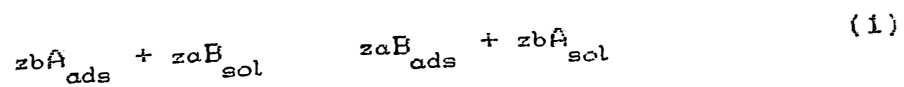
O experimento constituiu-se de um Fatorial 5x8 (5 solos x 8 soluções trocadoras) com duas repetições.

A temperatura de estudo foi a ambiente (aproximadamente 25^oC).

d) Cálculos

di) Obtenção de isotermas de adsorção de cátions

O equilíbrio de troca pode ser representado através da equação (1):



onde z_a e z_b são, respectivamente, as valências dos cátions A e B adsorvidos (ads) e na solução de equilíbrio (sol).

As relações equivalentes de potássio e magnésio na fase trocadora (\bar{E}_B) e na solução de equilíbrio (E_B) são definidos por:

$$\bar{E}_B = \frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_{(A+B)}}$$

$$E_B = \frac{C_B}{C_{(A+B)}}$$

onde C_B é a concentração (meq/100g solo) do íon B na fase trocadora, $C_{(A+B)}$ são as concentrações (meq/100g solo) dos íons A mais íons B na fase trocadora, e C_B é a concentração (mol/L) do íon B na fase solução e $C_{(A+B)}$ são as concentrações equivalentes (mol/L) dos íons A mais o íons B na fase solução, todos no equilíbrio. Fazendo-se o gráfico de \bar{E}_B vs E_B obtêm-se as isotermas de adsorção para os diferentes sistemas de troca (UDO, 1978).

d2) Cálculo da isoterma não preferencial

Para sistemas homovalentes, a linha diagonal na isoterma representa a isoterma não preferencial. Porém, para sistemas heterovalentes, a isoterma não preferencial é dependente da força iônica e da valência dos íons envolvidos e, por essa razão, a diagonal não pode ser considerada como indicadora de isoterma de não preferência de um cátion pela superfície trocadora. Entretanto SPOSITO (1981) e SPOSITO *et alii* (1983b) apresentam uma equação para o cálculo da isoterma não preferencial para sistemas heterovalentes, considerando que a variação de energia livre padrão (ΔG°) é igual a zero e

que a fase trocadora possua propriedades de solução sólida ideal. É definida pela equação (2):

$$\bar{E}_B = \left[1 + \frac{2}{C_{(A+B)}} \left(\frac{1}{E_B^2} - \frac{1}{E_B} \right) \frac{\gamma_B}{\gamma_A^2} \right]^{-1/2} \quad (2)$$

onde: \bar{E}_B e E_B são as frações equivalentes do cátion B na fase trocadora e na solução, respectivamente;

$C_{(A+B)}$ é a soma dos cátions A e B na solução em mol/L e

γ_A e γ_B são os coeficientes de atividade dos íons A e B na solução.

d3) Obtenção dos coeficientes de seletividade

O termo seletividade de troca de íons nos solo é utilizado para expressar a relação entre os íons na superfície do colóide e os íons na solução:

Os coeficientes de seletividade foram

calculados pela equação (3) (GAINES & THOMAS, 1953):

$$K_c = \frac{\bar{E}_B \cdot \gamma_A^{z_A} \cdot m_A^{z_B}}{\bar{E}_A \cdot \gamma_B^{z_B} \cdot m_A^{z_A}} \quad (3)$$

\bar{E}_B e \bar{E}_A são, respectivamente, as frações equivalentes dos cátions A e B na fase trocadora; γ_B e γ_A são, respectivamente, os coeficientes de atividades dos cátions B e A nas soluções de equilíbrio; m_B e m_A são, respectivamente, as molaridades dos cátions A e B na fase solução e z_A e z_B são, respectivamente, as valências dos cátions A e B

Os coeficientes de atividade dos cátions foram calculados pela equação de Debye-Hückel (4):

$$-\log \gamma = \frac{A(Z_i)^2 I^{1/2}}{1 + dB I^{1/2}} \quad (4)$$

onde A e B são constantes à temperatura constante (HARNED & OWEN, 1950), Z_i é a carga do cátion, d é o raio do cátion hidratado (FREISER & FERNANDO, 1966) e I é a força iônica da solução, definida pela equação (5):

$$I = 1/2 \sum C_i \cdot z_i^2 \quad (5)$$

onde C_i é a concentração dos íons em solução e z_i é a valência dos íons em solução.

Das curvas das isotermas de absorção de troca de cátions foram tirados valores de fração equivalente dos íons em solução (E_B) para valores específicos do íon na fase trocadora (\bar{E}_B). A partir destes valores o coeficiente de seletividade, K_C , foi calculado estimando-se os teores de cátions em mol/L (JENSEN & BABCOCK, 1973).

d3) Obtenção de parâmetros termodinâmicos

d3.1) Constante termodinâmica de equilíbrio (K)

Aplicou-se a equação (6) proposta por

GAINES & THOMAS (1953):

$$\ln K = .1 + \int_0^1 \ln K_c d \bar{E}_B \quad (6)$$

onde a constante termodinâmica de equilíbrio (K) pode ser encontrada fazendo-se um gráfico de $\ln K_c$ como uma fração de \bar{E}_B e determinando-se a área abaixo da curva usando a regra de integração de Simpson.

d3.2) Variação da energia livre de troca (ΔG^0)

A partir do valor de K pode ser calculada ΔG^0 (energia livre padrão de troca) através da equação (7):

$$\Delta G^0 = - RT \ln K \quad (7)$$

onde T é a temperatura controlada do experimento e R é a constante geral dos gases.

d3.3) Coeficientes de atividade dos
íons na fase trocadora

Para sistemas de troca heterovalentes o coeficiente de atividade dos íons adsorvidos (f) é calculado através das expressões obtidas por GAINES & THOMAS (1953):

$$\ln f_{B_{ad}}^{zA} = (1 - \bar{E}_B) \cdot (1 - \ln K_C) + \int_{\bar{E}_B}^1 \ln K_C d\bar{E}_B \quad (8)$$

$$\ln f_{A_{ad}}^{zB} = -\bar{E}_B (1 - \ln K_C) - \int_0^{\bar{E}_B} \ln K_C d\bar{E}_B \quad (9)$$

onde: $f_{B_{ad}}^{zA}$ e $f_{A_{ad}}^{zB}$ são respectivamente os coeficientes de atividade dos íons B e A adsorvidos no sistema heterovalente elevado à valência dos íons A e B.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Solos

Os resultados obtidos nas análises química e física dos solos são apresentados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Os latossolos foram coletados numa mesma topossequência na região de Rio Verde - GO, área típica sob vegetação de cerrados, e apresentam algumas características em comum. Conforme descrito por COUTINHO JUNIOR (1990), estes solos são desenvolvidos a partir de rochas efusivas básicas da formação Serra Geral. Apresentam teores de Fe_2O_3 superiores a 15%, podendo ser eutróficos ou distróficos. A influência de material de cobertura detrito laterítico e/ou material areno-argiloso de cobertura detrito laterítico (terciário), com possível influência das rochas efusivas básicas, são os possíveis materiais de origem responsáveis pela formação dos solos LV e LE2 e podem explicar a granulometria mais grosseira e os menores teores de óxido de ferro.

Tabela 2 - Análise química dos solos estudados, profundidade 0-20 cm

SOLOS ⁽¹⁾	C %	pH H ₂ O	2+	2+	+	Al+H	3+	CTC	
			Ca	Mg	K		Al	EFET.	pH 7,0
----- meq/100g -----									
LR	1,14	5,6	1,60	1,40	0,36	2,6	0,20	3,56	5,96
LE1	1,02	5,4	1,10	0,30	0,15	4,6	0,30	1,85	6,15
LE2	0,91	5,8	1,10	0,70	0,12	3,2	0,20	2,12	5,11
LV	0,79	5,5	1,40	0,30	0,08	4,0	0,30	2,08	5,78
TR	1,14	5,8	4,65	1,91	0,21	3,0	-	6,77	9,77

(1) LR - latossolo Roxo, LE1 - Latossolo vermelho Escuro
 LE2 - latossolo vermelho escuro textura media, LV -
 latossolo vermeho amarelo, TR - Terra Roxa Estrutura.

Tabela 3 - Análise granulométrica e ataque sulfúrico dos solos utilizados. Resultados expressos em porcentagem de TFSA

SOLOS	(1) GRANULOMETRIA ⁽²⁾			ATAQUE SULFURICO ⁽³⁾				
	Areia	Silte	Argila	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Ki ⁽⁴⁾
				%				
LR	19	14	67	9,38	21,00	18,83	5,21	0,85
LE1	26	10	64	8,87	17,54	25,95	4,90	0,58
LE2	62	6	32	6,92	8,52	9,22	2,21	1,28
LV	68	05	27	4,90	5,74	7,11	1,83	1,17
TR	19	23	58	18,26	18,52	16,11	5,28	1,92

(1) LR - Latossolo Roxo, LE1 - Latossolo Vermelho Escuro
LE2 - Latossolo Vermelho Escuro textura media, LV -
Latossolo Vermelho Amarelo, TR - Terra Roxa Estrutura.

(2) Método do densímetro,

(3) Metodologia de VETORI (1969)

(4) Índice Ki refere-se a relação molar entre SiO₂ e Al₂O₃.

O solo TR, coletado em Piracicaba - SP, é originado de rochas básicas extrusivas e apresenta-se como um solo profundo, argiloso, com cerosidade forte e abundante, revestindo os agregados. A riqueza do material de origem e o menor grau de intemperização em relação aos demais explicam a sua maior atividade e conteúdo de bases trocáveis.

Os solos LR e LE1 são solos muito semelhantes entre si, sendo distingüidos pelo teor de óxido de ferro: no Latossolo Roxo é superior a 20% (CAMARGO *et alii*, 1987). Tratam-se de solos profundos a muito profundos, bem ou acentuadamente drenados mesmo quando os teores de argila são superiores a 50%.

O solo LV, até certo ponto, é similar ao LE2, diferindo do mesmo pelos menores teores de Fe_2O_3 e pela coloração mais amarelada.

Os solos LR e LE1 são solos bastante intemperizados ($K_i < 1,0$), tendo sofrido, durante a sua gênese, intensa lixiviação. Sua fração argila é predominada por argilominerais do tipo 1:1 (caulinita), óxidos de alumínio (gibbsita) e de ferro (hematita). Em consequência, são solos muito pobres em bases, de baixa CTC como demonstram os dados apresentados na Tabela 2.

O solo TR apresenta teor de bases trocáveis superior aos demais. Trata-se de solo menos intemperizado

($K_i > 2,0$) e com colóides com maior atividade, podendo implicar em diferenças de comportamento como material trocador de cátions.

Os teores de carbono orgânico em todos os solos estão em níveis bastante baixos, principalmente no solo LV .

Em todos os solos o cátion predominante no complexo de troca foi o cálcio.

Quanto à granulometria (Tabela 2), os solos LR, LE1 E TR apresentam-se muito argilosos e o LE2 e LV com textura média.

4.2 Cargas elétricas do solo

As relações entre as cargas e o pH dos solos para as diferentes concentrações de eletrólitos (0,001 e 0,500 N) são apresentados nas figuras 1, 2, 3, 4 e 5.

O ponto de interseção entre as duas curvas representa o ponto de carga zero (PCZ), isto é, o pH do solo onde o balanço de cargas é igual a zero.

Devido à relativa incerteza quanto à determinação exata do PCZ dentro de décimos de pH (ATKINSON *et alii*, 1967 e RAIJ, 1973) o PCZ situa-se entre 3,9 e

4,1 para os solos LR, LE1, LE2 e LV (Oxisols). O solo TR (Ultisol) por outro lado apresentou valor de PCZ 3,2, inferior aos demais.

KENG & UEHARA (1973), estudando oxisols e ultisols, também observaram maiores valores de PCZ para os primeiros. Os autores inferiram a existência de maior proporção de cargas permanentes nos ultisols.

A presença de caulinita e de matéria orgânica explicam estes valores de PCZ, pois mesmo em menores proporções, devido aos seus valores muito baixo de PCZ, esses constituintes contribuem para baixar marcadamente o PCZ dos solos. O PCZ da caulinita situa-se em torno de 2 (PARKS, 1967) e da matéria orgânica contribui somente com cargas negativas. Goetita e hematita apresentam valores de PCZ entre 7 e 9, conforme o grau de cristalização (PARKS & BRUYN, 1962 e BREEUWSMA & LYKLEMA, 1973) e contribuem consideravelmente na formação de cargas positivas em horizontes subsuperficiais.

Comparando-se os valores do PCZ com os valores de pH apresentados na Tabela 2, observa-se que todos os solos apresentam carga líquida negativa.

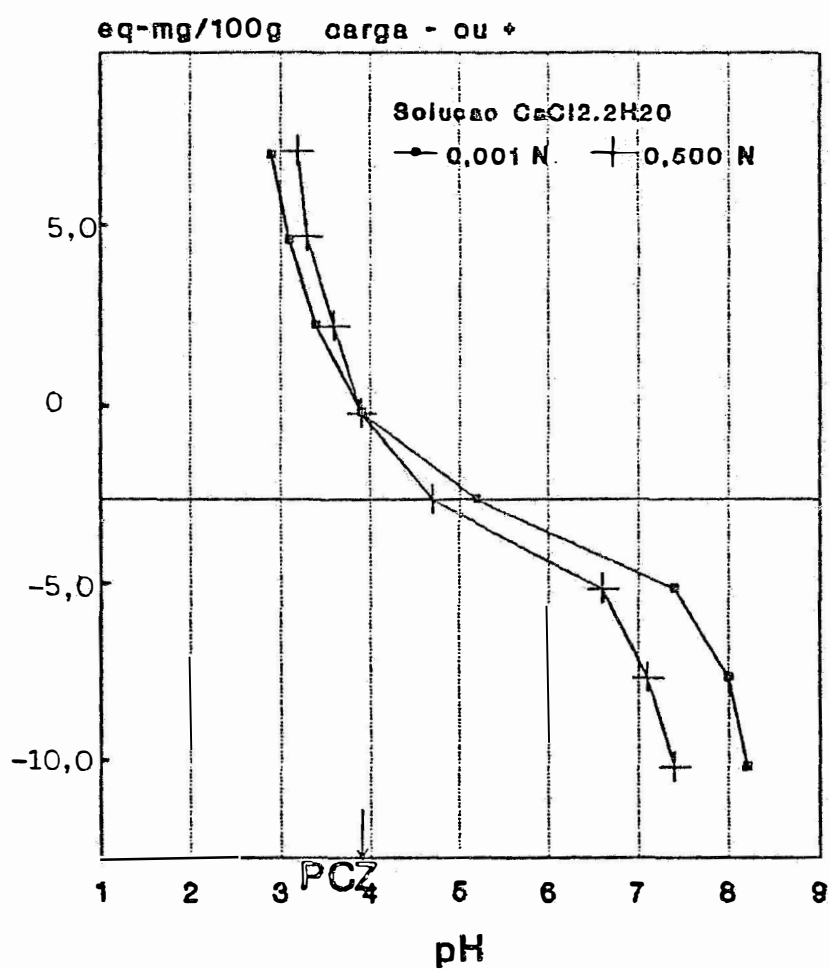


Figura 1 - Relação entre as cargas do solo e o pH para o solo Latossolo Roxo - LR.

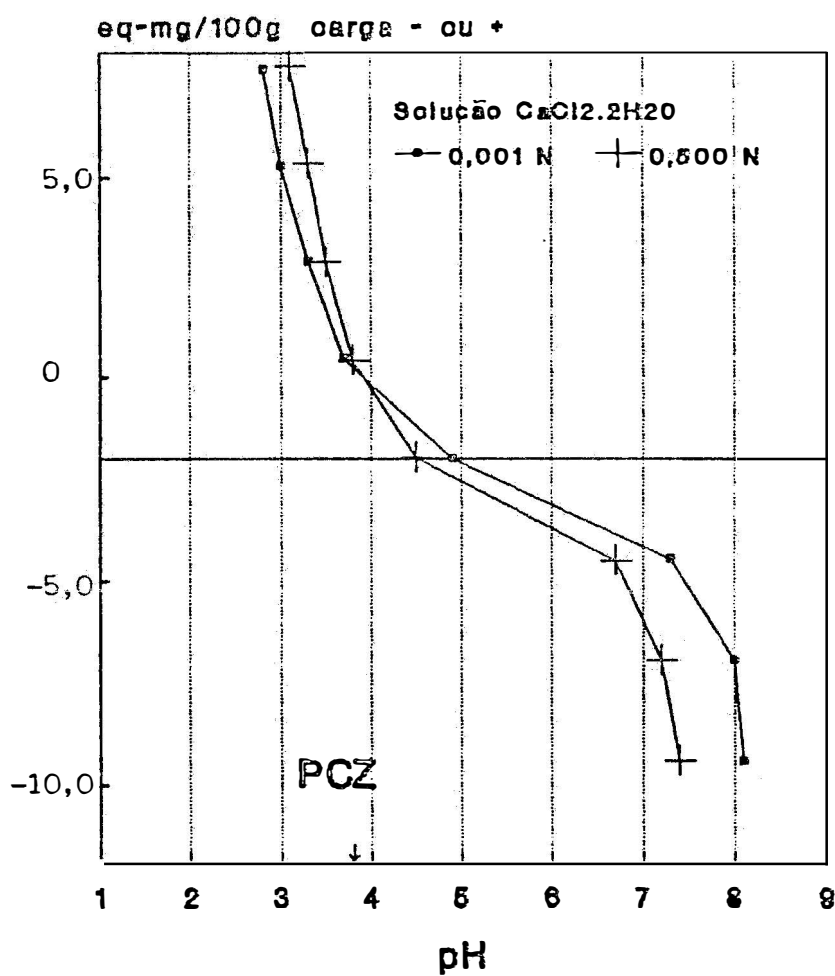


Figura 2 - Relação entre as cargas do solo e o pH para o solo Latossolo Vermelho Escuro - LE1.

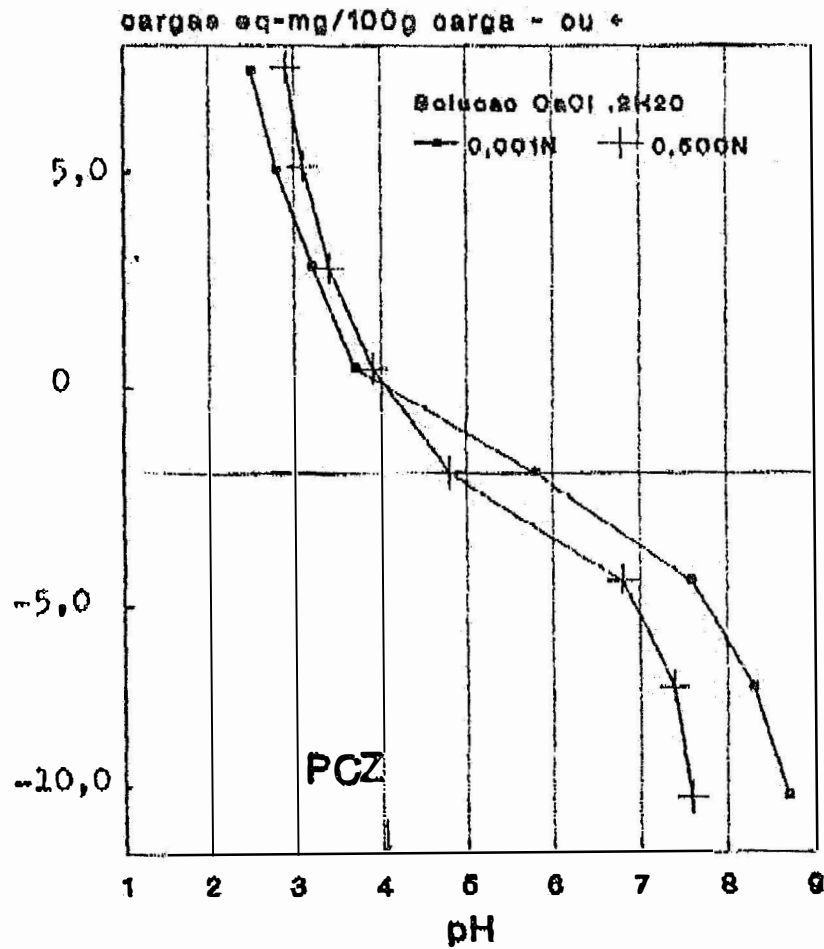


Figura 3 - Relação entre as cargas do solo e o pH para o solo Latossolo Vermelho Escuro textura média - LE2.

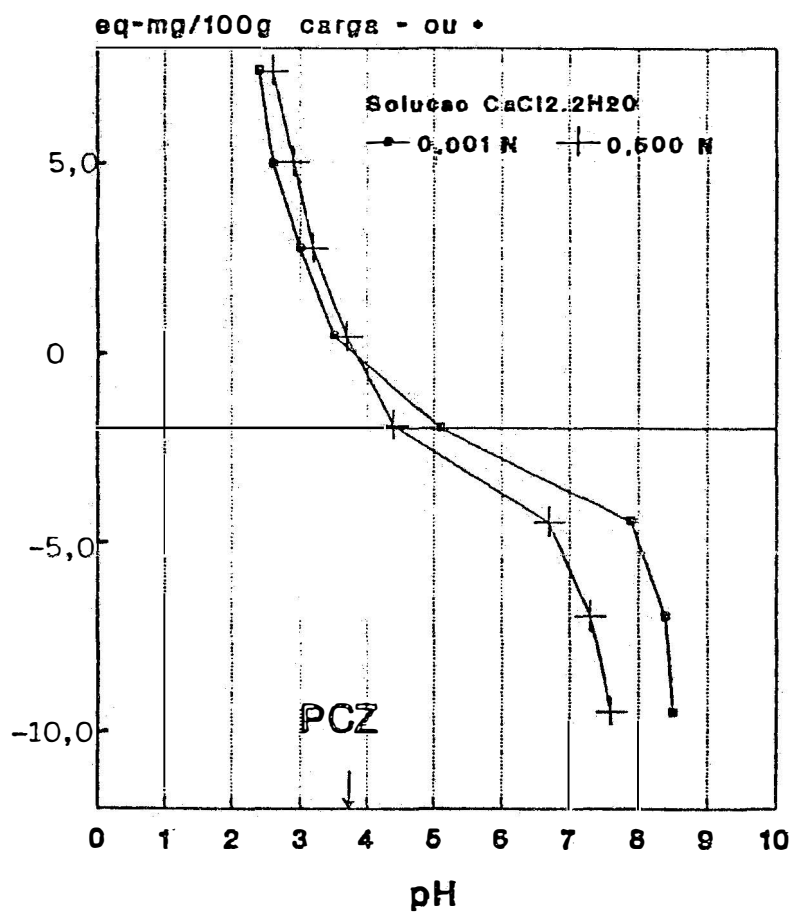


Figura 4 - Relação entre as cargas do solo e o pH para o solo Latossolo Vermelho Amarelo - LV.

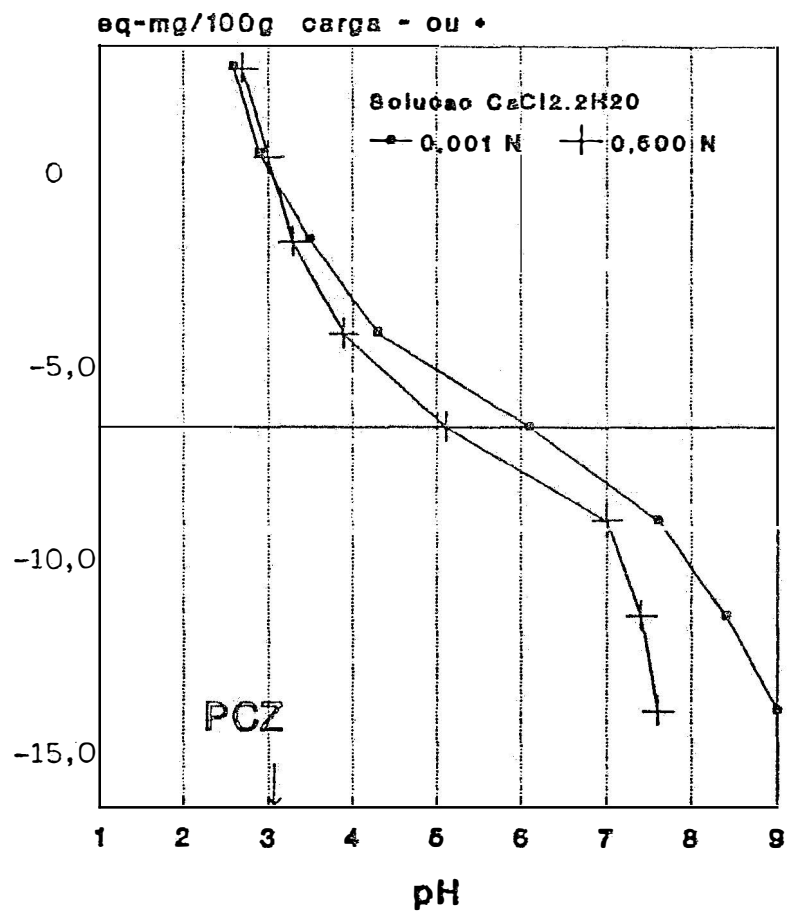


Figura 5 - Relação entre as cargas do solo e o pH para o solo Terra Roxa Estruturada - TR.

4.3. Cátions adsorvidos e CTC

A análise de variância para os teores de cálcio e potássio adsorvidos, CTC e \bar{E}_K (Apêndices 1, 2, 3 e 4, respectivamente) mostrou efeitos significativos para os valores de E_K , solos e interação solo versus E_K . Nas Tabelas 4, 5, 6 e 7 são apresentados os valores médios, respectivamente, dos teores de cálcio, potássio, CTC efetiva e \bar{E}_K para os diferentes tratamentos.

Com relação aos cátions adsorvidos, verifica-se que os teores de cálcio (Tabela 4) diminuíram e os de potássio (Tabela 5) aumentaram com o aumento das frações equivalentes de potássio na solução (E_K), razão pela qual os valores das frações equivalentes de potássio na fração adsorvida (\bar{E}_K) (Tabela 7) também aumentaram. Tais respostas estão ligadas à lei da ação de massas.

Verifica-se também que o solo TR é o que apresenta maiores teores de cátions adsorvidos em todos os valores de frações equivalentes de potássio na solução. Tal fato decorre do maior valor de CTC apresentado por este solo.

As diferentes frações equivalentes na solução foram adequadas para propiciar diferentes frações

equivalentes na fase adsorvida, condição esta necessária para os cálculos dos parâmetros termodinâmicos.

Quanto aos valores de CTC efetiva (Tabela 6), verifica-se que os solos apresentaram diferentes comportamentos nas diferentes frações equivalentes na solução. A CTC efetiva do solo LE1 não diferiu com as soluções, porém, as dos solos LR, LE2 LV e TR apresentaram diferenças quanto aos diferentes valores de E_K . Variações da CTC efetiva em relação à fração equivalente na solução são relatadas por vários autores para troca heterovalente (LAUDELOUT *et alii*, 1968; VAN BLADEL *et alii*, 1973; JENSEN & BABCOCK, 1973; VAN BLADEL & GHEYI, 1980). Tais variações podem ocorrer devido a diversos fatores. Os mais relatados na literatura são: formação de complexos com ligantes, (no caso Cl^- na forma de $CaCl^+$); colapso dos espaços entre as camadas de argila expansivas (DEIST & TALIBUDEEN, 1967a); maior capacidade dos cátions divalentes de deslocar o H^+ da fração orgânica do solo em relação a cátions monovalentes (RHUE & MANSEL, 1988) e criação de cargas superficiais pela adsorção de íons na superfície (LEIJ & DANE, 1990).

A formação de complexos monovalentes a partir do íon Ca, como por exemplo $CaCl^+$, quando a solução

Tabela 4 - Cálcio adsorvido em função das diferentes frações equivalentes de potássio na solução (E_K), para os diferentes solos⁽¹⁾.

E_K	Ca adsorvido				
	LR	LE1	LE2	LV	TR
	----- meq/100g -----				
0,000	3,87 ^{aB} (²)	2,58 ac	2,43 abc	2,30 ac	5,22 aA
0,143	3,38 abB	2,38 abc	2,51 ac	2,21 ac	4,91 aA
0,333	2,77 bcB	2,22 abc	1,80 abc	1,81 abc	5,42 aA
0,500	2,34 cB	1,85 bcBC	1,80 abBC	1,64 abc	3,89 bA
0,778	2,46 cB	1,44 cdC	1,83 bc	1,67 abc	3,16 cA
0,895	2,63 cA	1,47 cdB	1,95 bB	1,51 bcB	2,69 cA
0,931	0,93 dB	0,84 dB	0,76 cB	0,92 cB	1,70 dA
1,000	0,00 eA	0,00 eA	0,00 dA	0,00 dA	0,00 eA

(1) LR - Latossolo Roxo; LE1 - Latossolo Vermelho Escuro; LE2 - Latossolo Vermelho Escuro, textura média; LV - Latossolo Vermelho Amarelo; TR - Terra Roxa Estruturada.

(2) Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%. Maiúsculas comparação na linhas e minúsculas comparação nas colunas.

Tabela 5 - Potássio adsorvido em função das diferentes frações equivalentes de potássio na solução (E_K) para os diferentes solos⁽¹⁾.

E_K	K adsorvido				
	LR	LE1	LE2	LV	TR
	----- meq/100g -----				
0,000	0,00 eA ⁽²⁾	0,00 cA	0,00 dA	0,00 dA	0,00 eA
0,143	0,08 deA	0,23 cA	0,18 dA	0,18 cdA	0,31 deA
0,333	0,69 cdeA	0,51 cA	0,41 cdA	0,28 cdA	0,89 cdA
0,500	0,81 cdAB	0,62 cB	0,52 cdB	0,39 bcDB	1,41 cA
0,778	1,43 bcB	0,99 bc	1,02 bcBC	0,78 bcBC	2,56 bA
0,895	2,09 abAB	1,44 bBC	1,37 bc	1,07 abc	2,73 bA
0,931	2,33 aB	1,46 bc	1,62 abc	1,07 abc	3,52 bA
1,000	2,82 aB	2,25 aBC	2,14 ac	1,65 ac	5,06 aA

(1) LR - Latossolo Roxo; LE1 - Latossolo Vermelho Escuro; LE2 - Latossolo Vermelho Escuro, textura média; LV - Latossolo Vermelho Amarelo; TR - Terra Roxa Estruturada.

(2) Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%. Maiúsculas comparação nas linhas e minúsculas comparação nas colunas.

Tabela 6- Capacidade de troca de cátions efetiva (CTC efetiva) em função das diferentes frações equivalentes de potássio na solução (E_K), para diferentes solos⁽²⁾.

E_K	CTC				
	LR	LE1	LE2	LV	TR
	----- meq/100 g -----				
0,000	3,87 bcB ⁽²⁾	2,58 ac	2,43 bc	2,30 abc	5,22 bA
0,143	3,46 bcB	2,61 ac	2,69 abc	2,39 abc	5,22 bA
0,333	3,46 bcB	2,73 abc	2,21 bc	2,09 abc	6,31 aA
0,500	3,16 bcB	2,47 abc	2,32 bc	2,03 abc	5,30 bA
0,778	3,90 abB	2,42 ac	2,85 abc	2,45 abc	5,72 cA
0,895	4,72 aA	2,91 ab	3,32 ab	2,58 ab	5,42 cA
0,931	3,26 bcB	2,30 ac	2,38 bc	1,99 abc	5,22 dA
1,000	2,82 cb	2,25 abc	2,14 bbc	1,65 bc	5,06 eA

(1) LR - Latossolo Roxo; LE1 - Latossolo Vermelho Escuro; LE2 - Latossolo Vermelho Escuro, textura média; LV - Latossolo Vermelho Amarelo; TR - Terra Roxa Estruturada.

(2) Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%. Maiúsculas comparação nas linhas e minúsculas comparação nas colunas.

Tabela 7- Fração equivalente de potássio adsorvido (E_K) em função das diferentes frações equivalentes de potássio na solução (E_K) para os diferentes solos⁽¹⁾.

EK	Fração equiv. Adsorv. (E_K)				
	LR	LE1	LE2	LV	TR
0,000	0,00 eA ⁽²⁾	0,00 fA	0,00 eA	0,00 fA	0,00 eA
0,143	0,02 eA	0,09 efA	0,07 eA	0,08 efA	0,06 eA
0,333	0,20 dA	0,19 edA	0,18 dA	0,13 deA	0,14 dA
0,500	0,29 dA	0,25 dA	0,22 dA	0,19 dA	0,27 dA
0,778	0,37 cAB	0,41 cAB	0,36 cAB	0,32 cB	0,45 cA
0,895	0,44 cA	0,50 cA	0,41 dA	0,42 cA	0,50 cA
0,931	0,71 bA	0,63 bAB	0,68 bA	0,54 bB	0,67 bA
1,000	1,00 aA	1,00 aA	1,00 aA	1,00 aA	1,00 aA

(1) LR - Latossolo Roxo; LE1 - Latossolo Vermelho Escuro; LE2 - Latossolo Vermelho Escuro, textura média; LV - Latossolo Vermelho Amarelo; TR - Terra Roxa Estruturada.

(2) Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%. Maiúsculas comparação nas linhas e minúsculas comparação nas colunas.

apresenta íons Cl^- e altos valores de E_{Ca} , tem sido relatada por SPOSITO et alii (1983); nesse caso, haveria uma superestimação dos valores de CTC.

Em solos de curva variável, aumento da CTC podem ocorrer, com o aumento de saturação de cálcio, devido a criação de cargas na superfície pelo efeito da valência do íon (LEIJ & DANE, 1990).

Comparando-se os valores de CTC efetiva (pela soma de Ca + Mg após o equilíbrio) com a CTC efetiva apresentada na Tabela 2, observa-se que há uma grande semelhança entre elas. Os menores valores de CTC efetiva em relação à CTC ao pH 7,0 (Tabela 2) demonstra que os cátions na solução não conseguiram deslocar os íons hidrogênicos ligados por covalência. Observa-se na Tabela 2 que a contribuição das cargas do hidrogênio ligado por covalência na CTC ao pH 7,0 são consideráveis ($3,48 \pm 1,12$ meq/100g), implicando em pronunciada diferença entre os valores de CTC efetiva e potencial. O envolvimento de íons hidrogênicos como causa das diferenças na CTC quando os solos foram saturados com cátions divalentes (Ca) e monovalentes (Na) também foi observado por RHUE & MANSELL (1988). Os autores relacionaram este comportamento com a troca mais intensa dos íons hidrogênio da matéria orgânica do solo pelo Ca do que pelo Na.

4.3. Isotermas de Adsorção

Relacionando-se os valores de E_K com os de \bar{E}_K obtêm-se as isotermas de adsorção. Nas Figuras 6, 7, 8, 9 e 10 são apresentadas as isotermas de adsorção e a isoterma não preferencial (calculada pela equação 2) para a troca K-Ca, respectivamente, para os solos LR, LE1, LE2, LV e TR.

O fato da isoterma de adsorção, obtida experimentalmente, situar-se abaixo da isoterma não preferencial, indica que o trocador apresenta preferência pelo cálcio. Quando a isoterma de adsorção apresentar-se acima da isoterma não preferencial, conclui-se assim que o potássio é adsorvido preferencialmente pelo trocador.

Verifica-se pelos dados obtidos no sistema K-Ca que todas as isotermas se situaram acima de linha não preferencial, indicando que há adsorção preferencial ao potássio em todos os solos.

Resultados semelhantes foram obtidos por UDO (1978), JENSEN (1973) e JENSEN & BABCOCK (1973) em argilas caulíníticas. Os autores relacionaram tal comportamento à

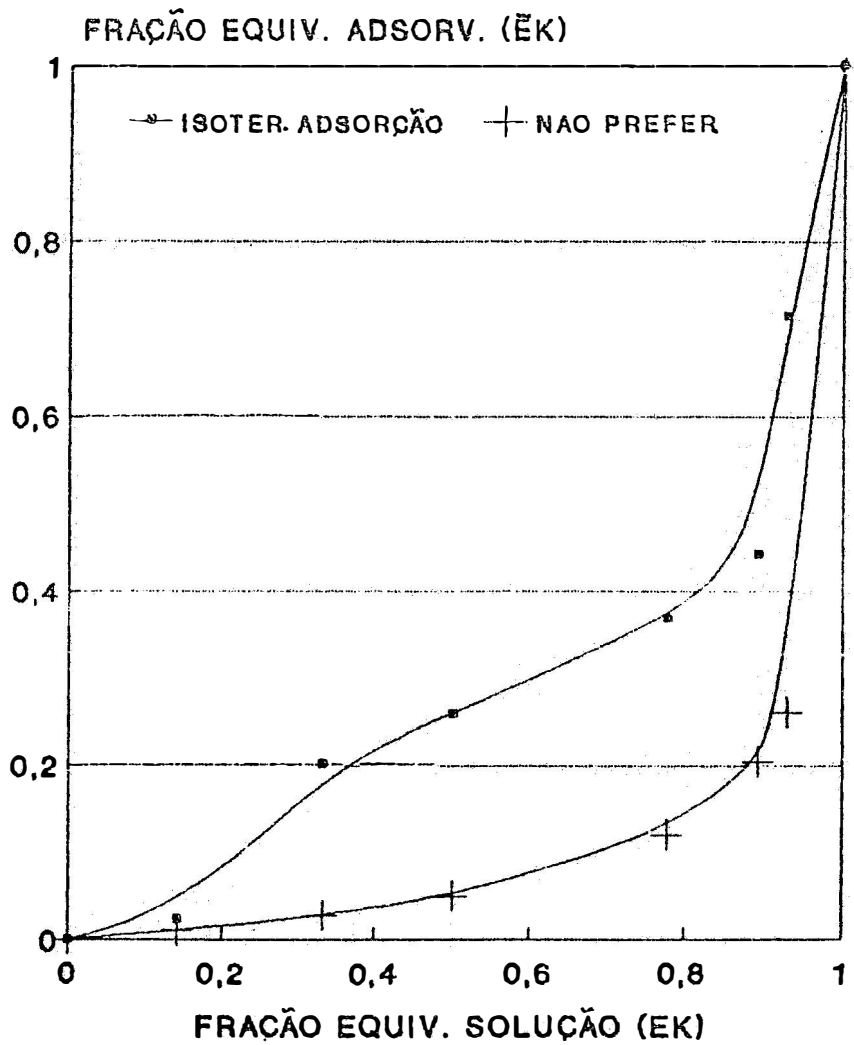


Figura 6 - Isotherma de adsorção e isoterma não preferencial do Latossolo Roxo (LR), para o sistema de troca K-Ca.

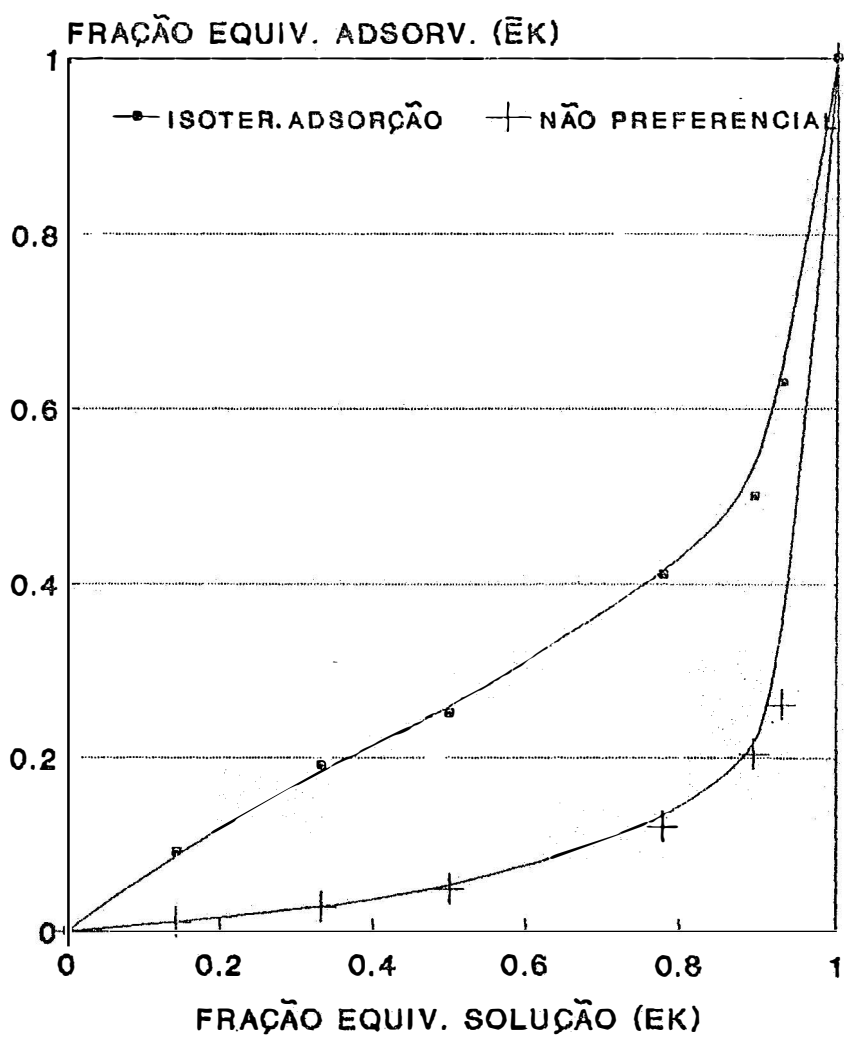


Figura 7 - Isotherma de adsorção e isoterma não preferencial do Latossolo Vermelho Escuro (LE1), para o sistema de troca K-Ca.

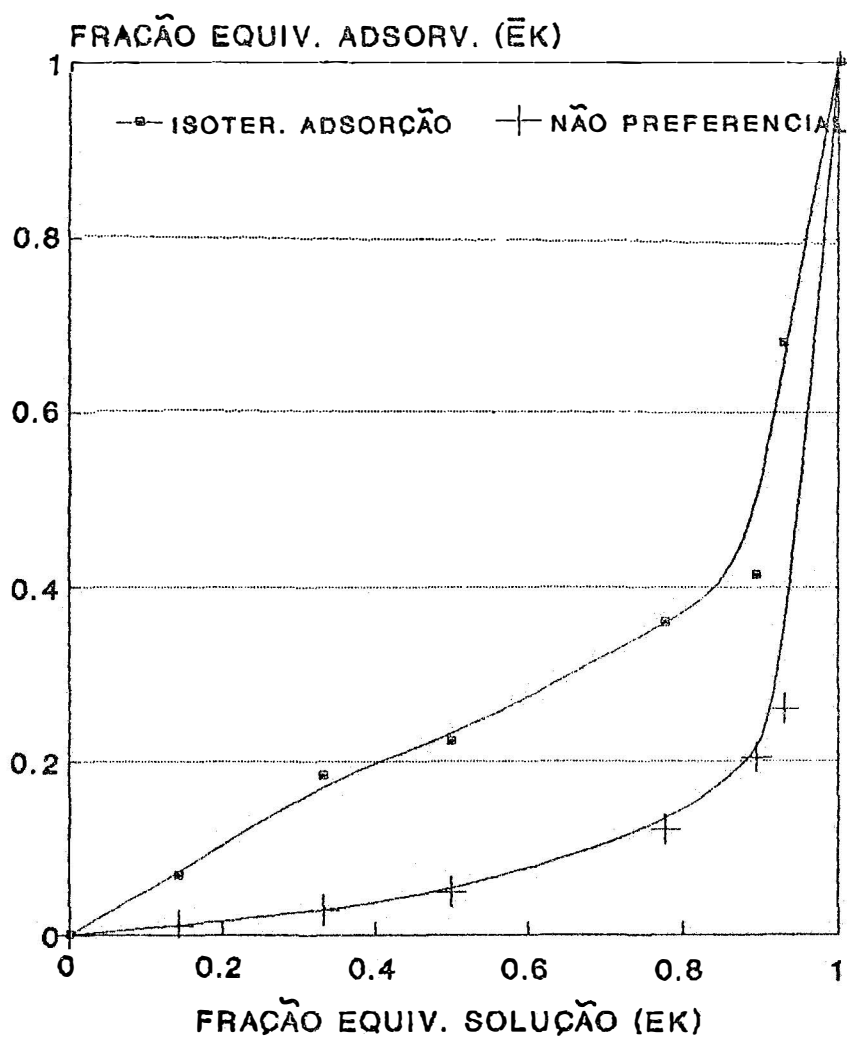


Figura 8 - Isotherma de adsorção e isotherma não preferencial do Latossolo Vermelho Escuro Textura Média (LE2), para o sistema de troca K-Ca.

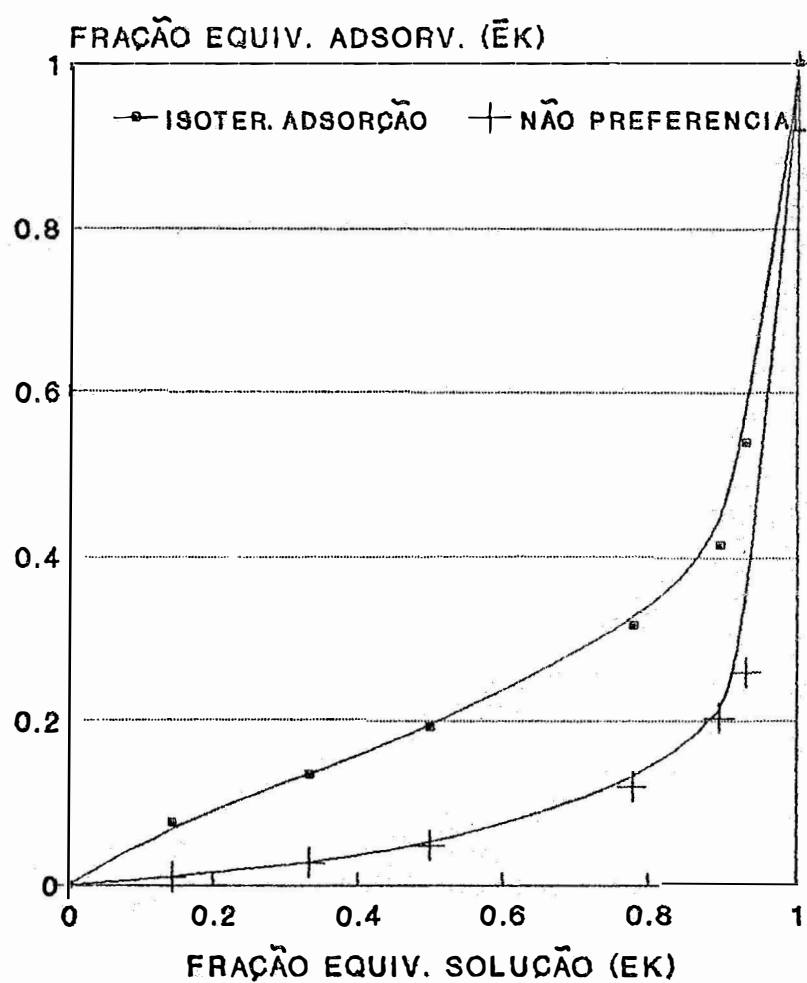


Figura 9 - Isotherma de adsorção e isoterma não preferencial do Latossolo Vermelho Amarelo (LV), para o sistema de troca K-Ca.

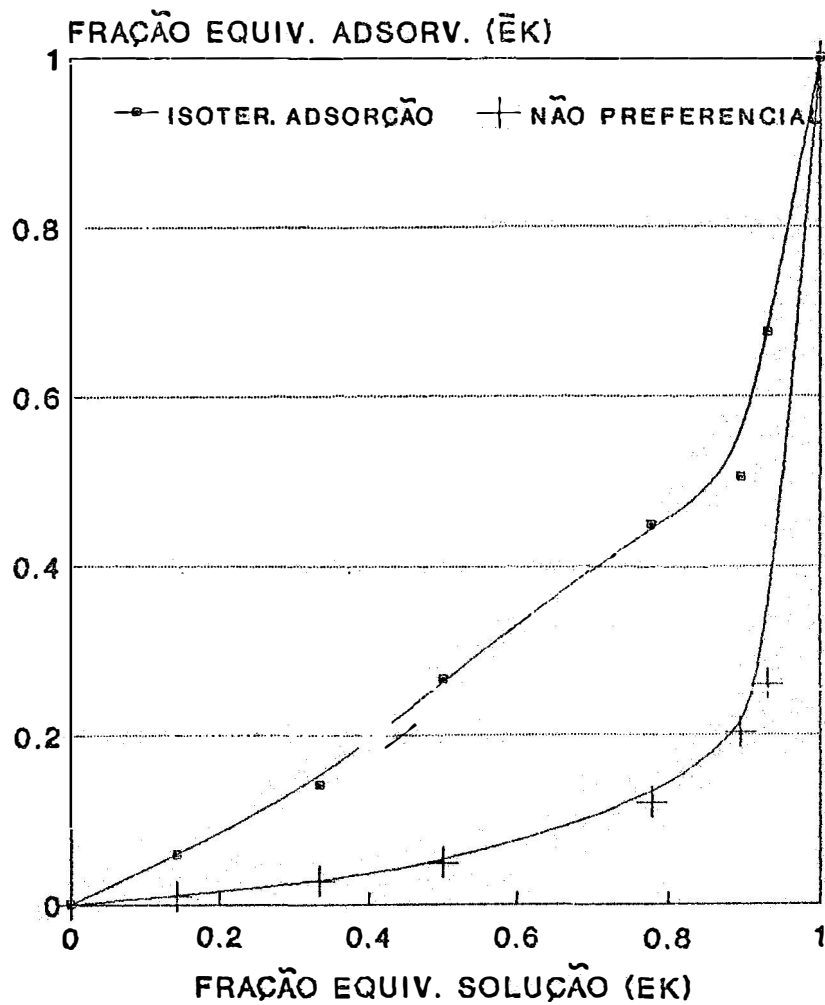


Figura 10- Isotherma de adsorção e isoterma não preferencial do solo Terra Roxa Estruturada (TR), para o sistema de troca K-Ca.

presença de sítios de troca de alta afinidade ao potássio.

Admite-se nas extremidades das isotermas de adsorção ($\bar{E}_K = 0$ e $\bar{E}_K = 1$) as seguintes condições: que a isoterma em baixas concentrações de um dos cátions (Ca ou K) é linear e de inclinação finita e que o excesso de energia do íon presente em baixa concentração é finita. DEIST & TALIBUDEEN (1967a) comentam que tais considerações limitam a interpretação das isotermas, sendo mais conveniente para interpretações sobre seletividade de troca o cálculo de parâmetros termodinâmicos como a constante termodinâmica e a variação da energia livre de Gibbs.

4.4 Coeficiente de Seletividade

A partir das isotermas de adsorção, obtiveram-se valores de E_K para valores de \bar{E}_K de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 e 1,0 e calcularam-se os teores de cátions na solução (apêndice 5 e 6). Substituindo-se estes valores na equação (3) obtiveram-se os coeficientes de seletividade (K_c) para o sistema de troca K-Ca (tabela 8). As relações dos valores de K_c e as diferentes frações equivalentes dos íons adsorvidos para os solos LR, LE1, LE2, LV e TR são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 11, 12, 13, 14 e

Tabela 8 - Coeficientes de seletividade (K_c) em função das diferentes frações equivalentes de potássio adsorvido (\bar{E}_K), para o sistema K-Ca.

$\bar{E}_K^{(1)}$	Solo ⁽²⁾				
	LR	LE1	LE2	LV	TR
	K_c				
0,0	14,76	27,32	17,94	14,76	9,10
0,1	9,39	18,89	13,01	9,37	9,37
0,2	12,66	12,66	9,51	4,91	8,87
0,3	6,74	7,63	5,23	2,89	9,80
0,4	3,25	5,19	2,49	2,04	7,35
0,5	3,06	3,44	2,71	2,06	3,83
0,6	3,70	3,70	3,70	2,63	4,28
0,7	4,48	3,88	4,78	3,02	4,78
0,8	5,93	5,93	5,93	4,33	5,93
0,9	7,13	3,47	7,13	3,47	3,47
1,0	8,79	2,33	8,27	2,51	2,50

(1) frações equivalentes de potássio adsorvido, selecionados na isoterma,

(2) LR - Latossolo Roxo, LE1 - Latossolo Vermelho Escuro, LE2 - Latossolo Vermelho Escuro textura média, LV - Latossolo Vermelho Amarelo e TR - Terra Roxa Estrutura.

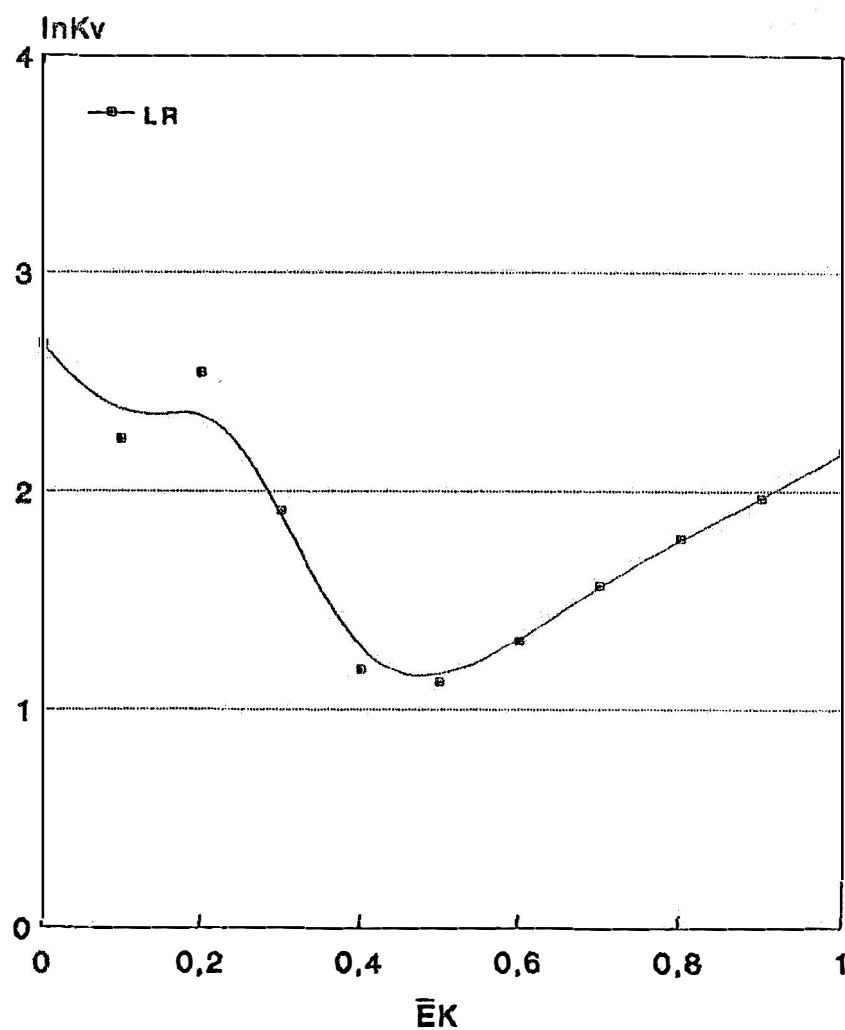


Figura 11 - Relação entre os coeficientes de seletividade (K_c) do solo LR e frações equivalentes do potássio (\bar{E}_K).

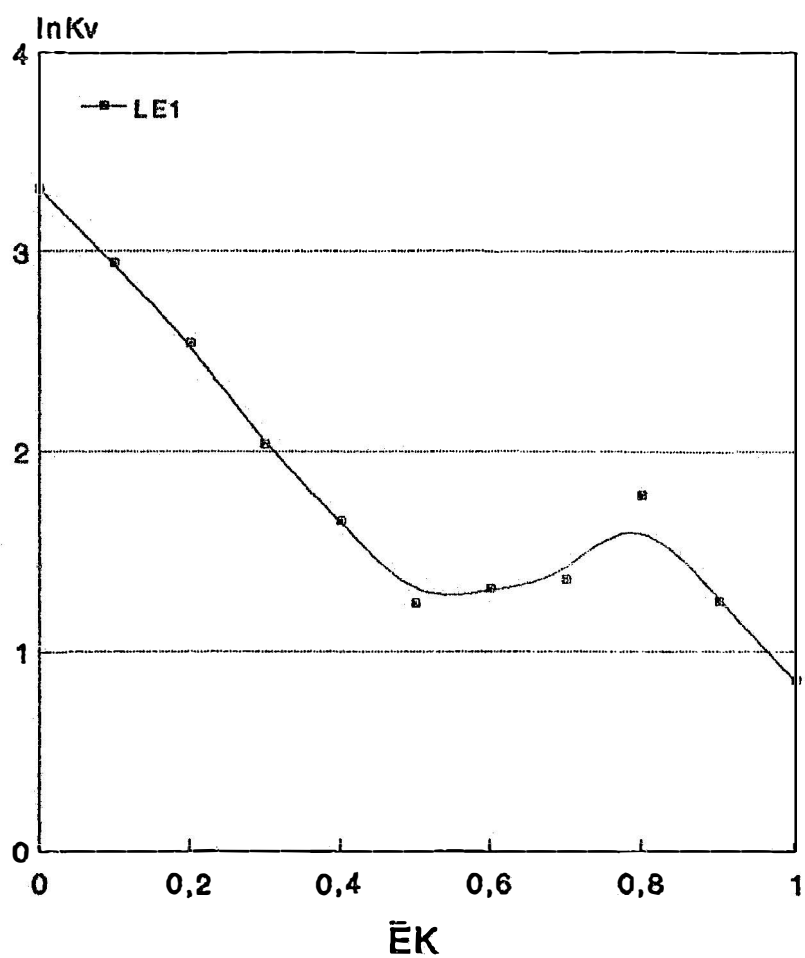


Figura 12 - Relação entre os coeficientes de seletividade (K_c) do solo LE1 e frações equivalentes do potássio (\bar{E}_K).

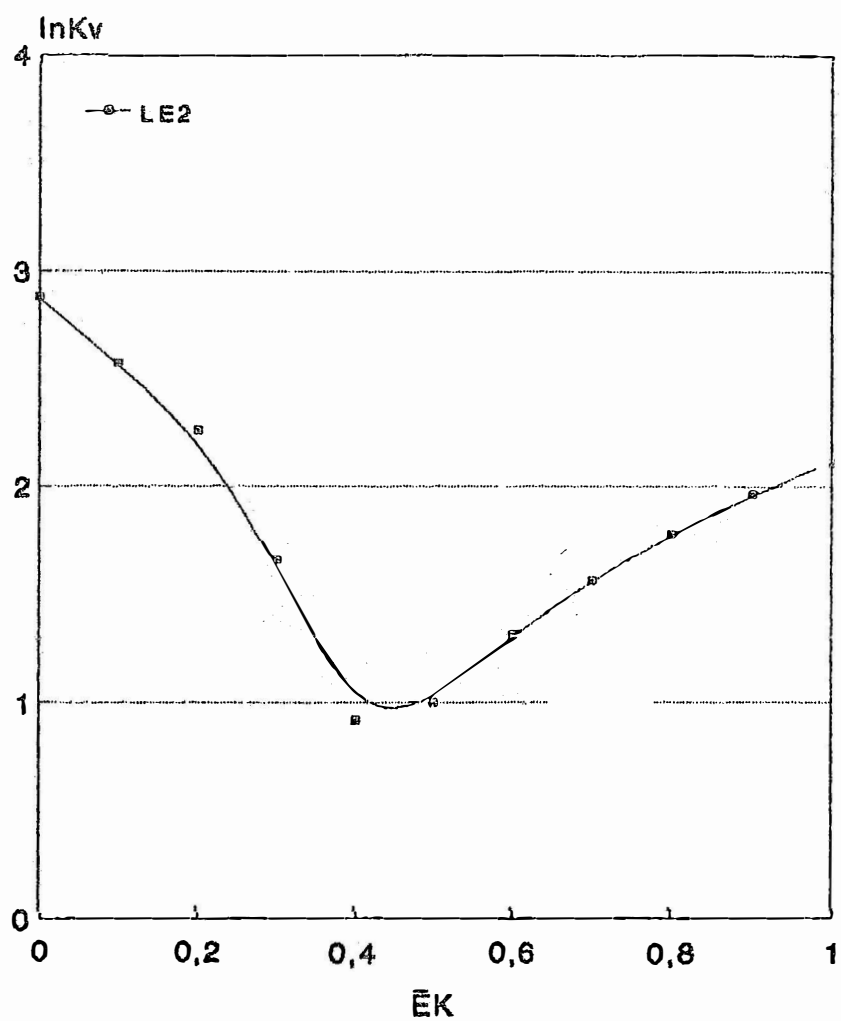


Figura 13 - Relação entre os coeficientes de seletividade (K_c) do solo LE2 e frações equivalentes do potássio (\bar{E}_K).

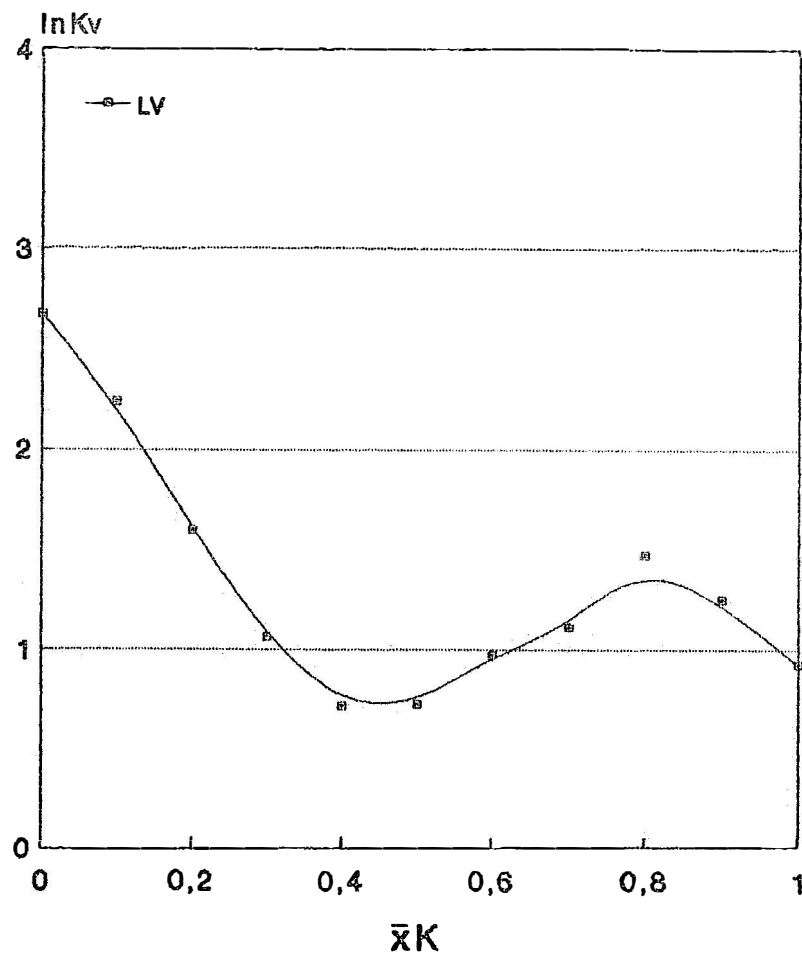


Figura 14 - Relação entre os coeficientes de seletividade (K_c) do solo LV e frações equivalentes do potássio (\bar{E}_K).

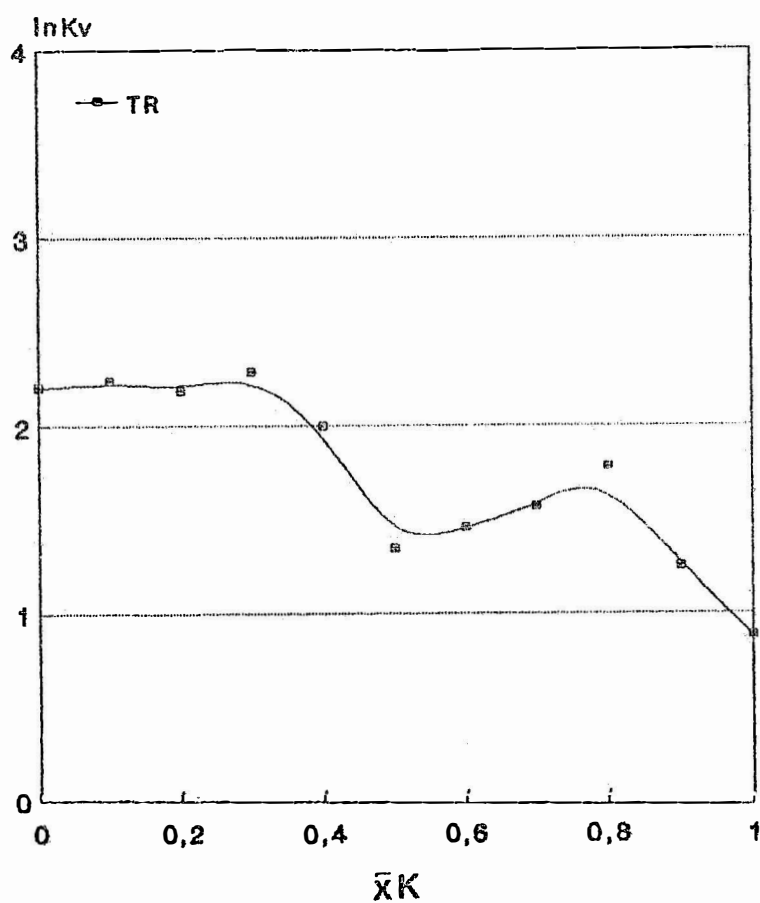


Figura 15 - Relação entre os coeficientes de seletividade (K_c) do solo TR e frações equivalentes do potássio (\bar{E}_K).

15.

Nos equilíbrios de troca, representados pela equação (1) o coeficiente de seletividade indica em que sentido se processa a reação. Quando os valores de K_c são menores que 1 (um) a reação se dá no sentido da esquerda para a direita (seletividade para o potássio) e se menor que um a reação se processa da direita para a esquerda (seletividade ao cálcio).

DEIST & TALIBUDEEN (1967a) ressaltam que há uma certa incerteza quanto à determinação dos valores de K_c nas extremidades das isotermas de adsorção ($\bar{E}_K = 0$ e $\bar{E}_K = 1$), pois admite-se, conforme discutido anteriormente, que a isoterma em baixas concentrações de um dos cátions (Ca ou K) é linear e de inclinação finita, e que o excesso de energia do íon presente em baixa concentração é finita.

Analisando-se os valores de K_c na Tabela 8, verifica-se que os coeficientes de seletividade são, para todos os valores de \bar{E}_K , maiores que um, indicando a preferência dos solos pelo potássio. Tais resultados corroboram com os obtidos por UDO (1978) e JENSEN (1973a) para a caulinita, e com os de LEVY *et alii* (1988), para solos com predominância de argila caulinita. Verifica-se, ainda, que os valores de K_c são inicialmente altos, diminuem com o aumento da saturação de potássio até 0,4 e 0,5 e posteriormente aumentam. Comportamento similar dos

valores de K_c foram obtidos por CHITOLINA & McCALLISTER (1988)

O solo LR (Figura 11) apresenta, ainda, um aumento nos valores de K_c entre \bar{E}_K 0,15 e 0,25. Resultados semelhantes foram obtidos por LEVY et alii, (1988), SPOSITO & LeVESQUE (1985) e OGWADA & SPARKS (1986). Os autores sugerem que tal comportamento pode estar relacionado com a manifestação de sítios de troca heterogêneos de alta seletividade ao potássio. Considerando tais causas como verdadeiras, verifica-se que nos solos LE1, LV e TR sítios de troca heterogêneos também se manifestam entre valores \bar{E}_K de 0,75 e 0,85.

Apesar das dificuldades em se relacionar o aparecimento destes sítios de adsorção preferencial ao potássio com a mineralogia da fração argila s dos solos estudados, variações nos valores de K_c com \bar{E}_K têm sido relatadas por várias autores (JENSEN, 1973a; UDD, 1978; LEVY et alii 1988, CHITOLINA & McCALLISTER, 1988).

A alta preferência por potássio em relação ao cálcio a baixos valores de \bar{E}_K tem sido atribuída também à formação de complexos monovalentes com o íon cálcio do tipo CaCl^- , os quais teriam menor eficiência em competir com íon monovalentes (SPOSITO et alii, 1983b).

Outra explicação para a diminuição da afinidade do trocador ao cálcio a baixos valores de \bar{E}_{Ca} foi

sugerida por LEVY et alii (1988) Segundo os autores, haveria a existência de sítios com diferentes afinidades ao cálcio. A altos valores de \bar{E}_K , sítios de alta afinidade ao cálcio estariam se manifestando, mas com a diminuição de \bar{E}_K esses sítios estariam ocupados e sítios com baixa afinidade ao cálcio seriam ocupados por último. Assim, a afinidade para o cálcio diminuiria com a diminuição de \bar{E}_K e esta tendência se manifestaria através da diminuição dos valores de K_c .

A alta seletividade ao potássio em caulinita e em solos com predominância de argila caulinita pode ser relacionada, além das hipóteses apresentadas anteriormente, a modificações na hidratação do potássio. SHAINBERG et alii (1980) e SPÓSITO et alii (1983a) relatam que o aumento do potencial negativo da dupla camada em baixos valores de \bar{E}_K poderia implicar na desidratação dos íons potássio, pois estes apresentam energia de adsorção da água menor que o cálcio (respectivamente 114,4 e 310,8 KJ.mol^{-1}). Este efeito na desidratação possivelmente supera o efeito de maior valência do cálcio. Com o aumento dos valores de \bar{E}_K , devido à supressão da dupla camada difusa, a capacidade de desidratação dos íons potássio diminui e os valores de seletividade também, porém, acima de \bar{E}_K 0,5 e 0,6 possivelmente a mudança na agregação das partículas do solo promova aumento dos valores de K_c . Mudanças na agregação

das partículas dos solos foram relatadas por VAN BLADEL et alii (1973) e VAN BLADEL & GHEYI (1980) para a troca do Na-Ca em solos, tendo também sido observado na condução do trabalho nos valores de E_K iguais a 0,931 e 1,00.

Possivelmente um ou mais destes mecanismos podem estar atuando nos solos estudados, contudo, a abordagem termodinâmica utilizada no presente estudo não permite inferir qual ou quais deles são responsáveis pela adsorção preferencial do potássio em relação ao cálcio.

Considerando um trocador ideal como aquele que apresenta completa uniformidade das forças coesivas (MOORE, 1968), o coeficiente de seletividade indica, se constante, tal condição de idealidade.

Face ao exposto, verifica-se na Tabela 8 que há variação dos valores de K_c em função de \bar{E}_K , indicando desvios da condição de idealidade, isto é, que há heterogeneidade dos sítios de troca nos solos estudados para o sistema K-Ca.

4.5 Constante termodinâmica e variação da energia livre de Gibbs

A constante termodinâmica (K) e a variação na energia livre de Gibbs (ΔG^0) para os dois sistemas de

troca K-Ca foram calculadas pelas equações 6 e 7, respectivamente, e são apresentados na tabela 9.

A constante termodinâmica e a energia livre de Gibbs indicam, da mesma forma que o K_c , o sentido em que a reação se processa, porém, estes dois parâmetros apresentam a vantagem de serem uma medida rigorosa que pode ser utilizada com precisão satisfatória para comparação de diferentes trocadores (JENSEN, 1973a; UDO, 1978 e VAN BLADEL & GHEYI, 1980).

Valores de $\Delta G^0 < 0$ ou de $K > 1$ indicam que a reação é exotérmica e não há necessidade de introduzir energia no sistema para que a reação se processe, ou seja há espontaneidade de reação da esquerda para a direita. Valores de $\Delta G^0 > 0$ e de $K < 1$ indicam, por outro lado, reação endotérmica, ou seja, há necessidade de introdução de energia no sistema.

Os valores negativos de ΔG^0 obtidos para o sistema K-Ca (Tabela 9) confirmam as considerações anteriores sobre a seletividade ao potássio em relação ao cálcio nos solos estudados. Valores semelhantes de ΔG^0 para o sistema K-Ca foram observadas por DEIST & TALIBUDEEN (1967b), UDO (1978), CHITOLINA & McCALLISTER (1988).

Tabela 9 - Energia livre de gibbs (ΔG^0) e constante termodinâmica (K) para as trocas K-Ca e Mg-Ca em diferentes solos.

SOLO ⁽¹⁾	K-Ca	
	K	ΔG^0 (kJ/mol)
LR	16,05	- 6,89
LE1	16,93	- 6,91
LE2	15,50	- 6,80
LV	10,10	- 5,78
TR	16,42	- 6,81

(1) LR - Latossolo Roxo, LE1 - Latossolo vermelho Escuro, LE2 - Latossolo Vermelho Escuro, Textura média; LV - Latossolo Vermelho Amarelo e TR - Terra Roxa Estruturada

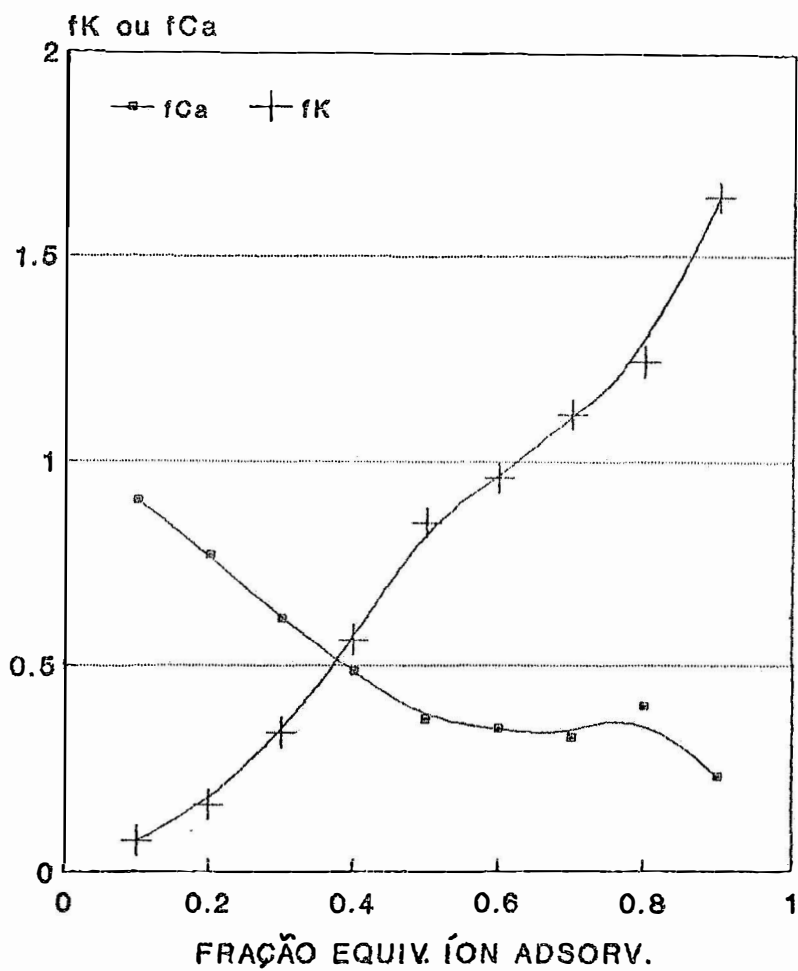


Figura 16 - Coeficiente de atividade dos cátions adsorvidos no solo LR em função das frações equivalentes dos íons adsorvidos

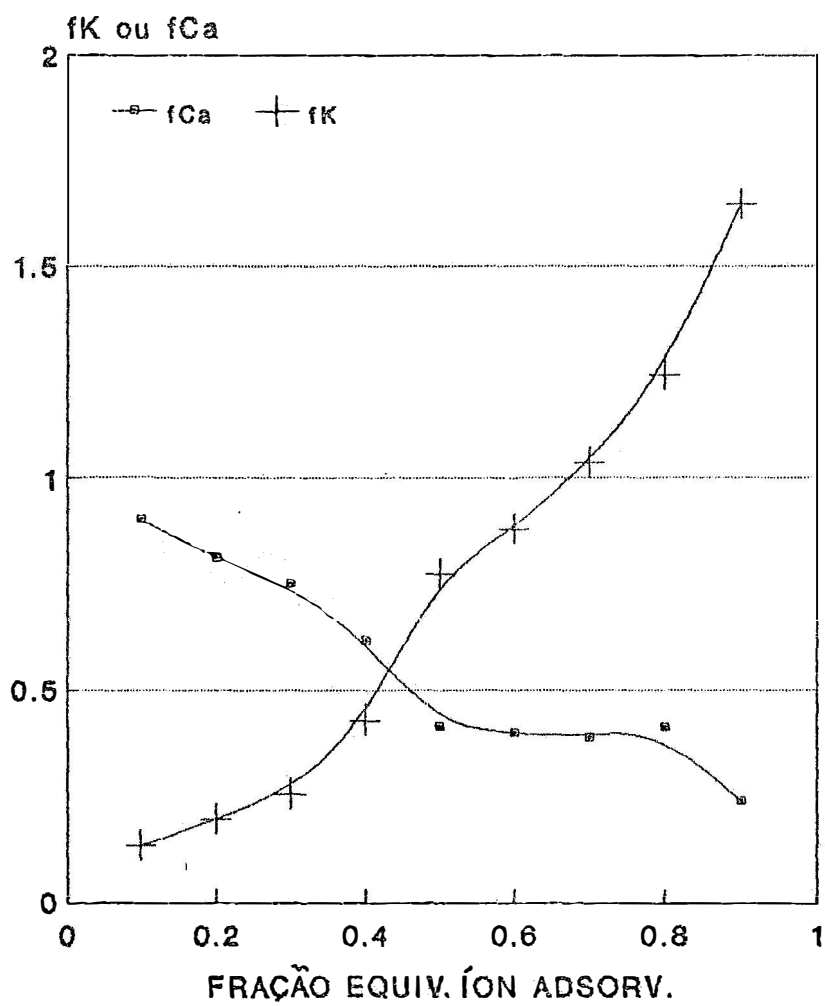


Figura 17 - Coeficiente de atividade dos cátions adsorvidos no solo LE1 em função das frações equivalentes dos íons adsorvidos

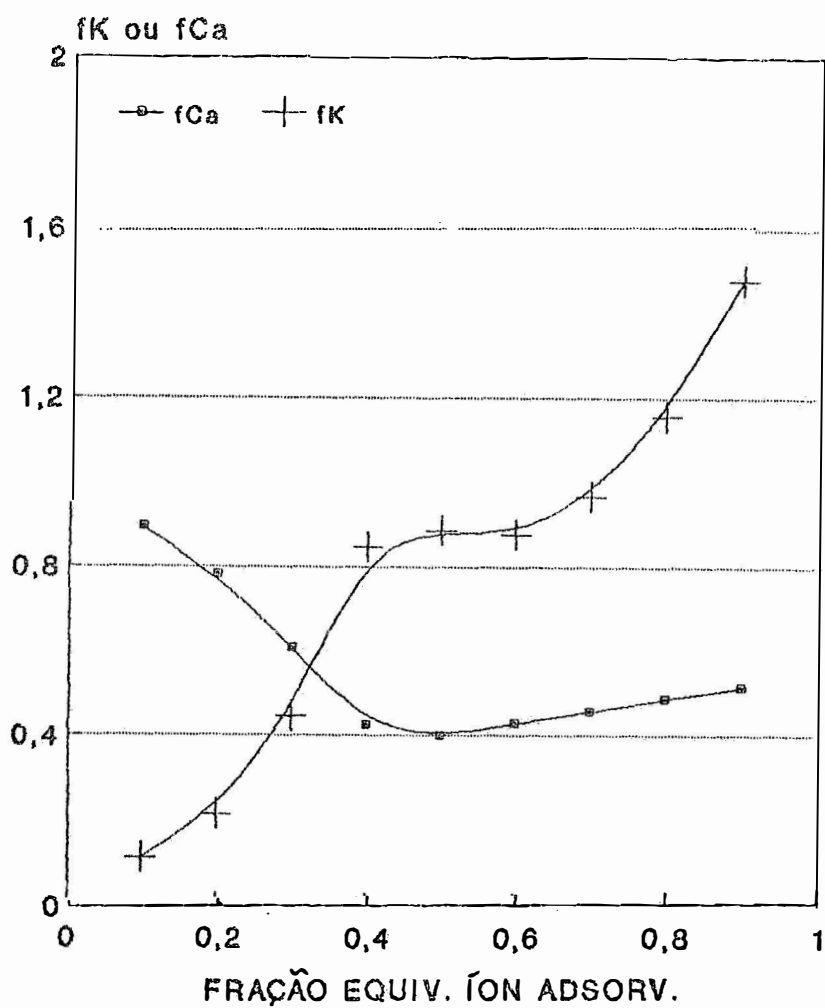


Figura 18 - Coeficiente de atividade dos cátions adsorvidos no solo LE2 em função das frações equivalentes dos íons adsorvidos

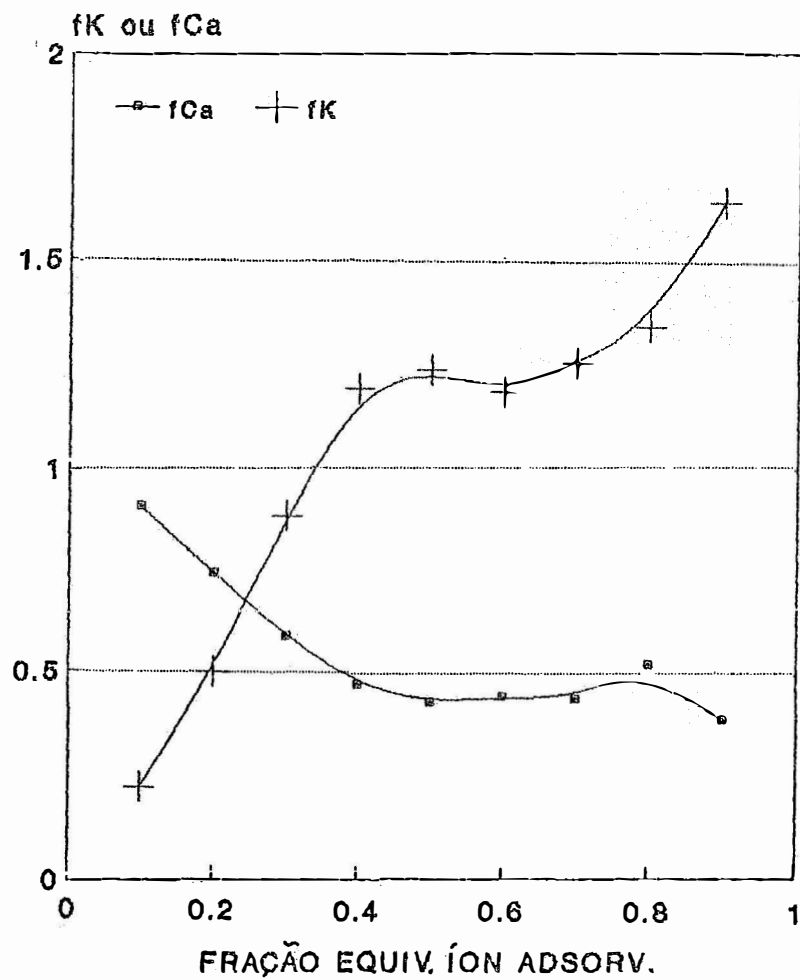


Figura 19 - Coeficiente de atividade dos cátions adsorvidos no solo LV em função das frações equivalentes dos íons adsorvidos

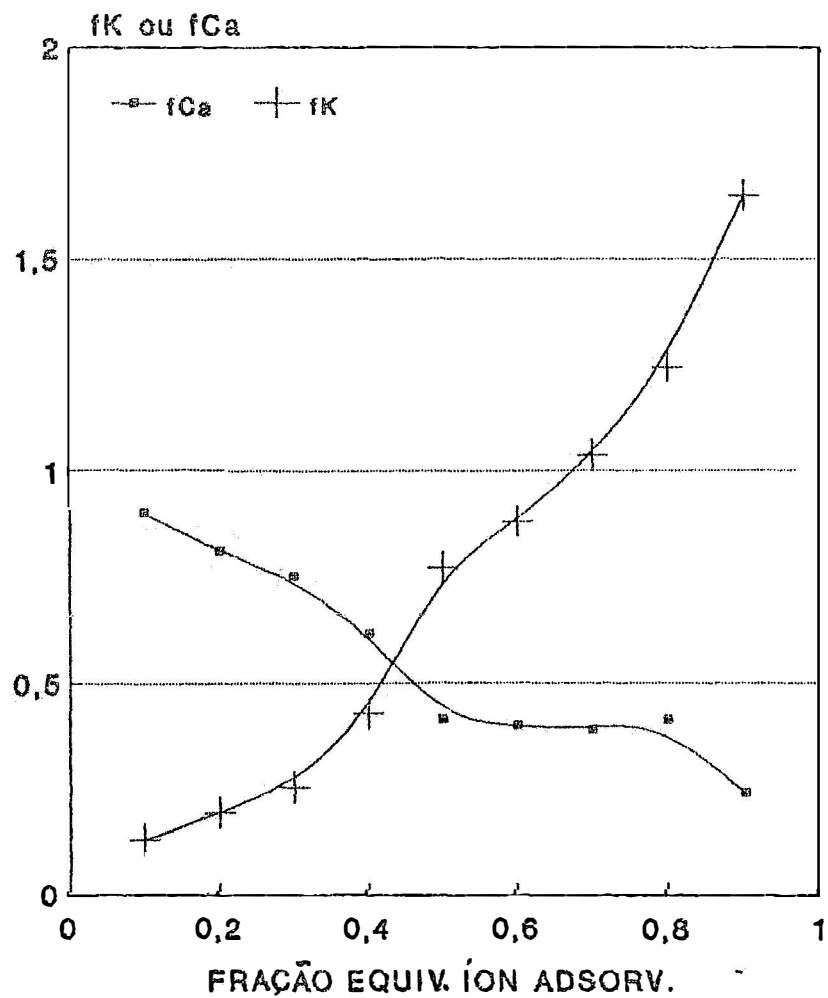


Figura 20 - Coeficiente de atividade dos cátions adsorvidos no solo TR em função das frações equivalentes dos íons adsorvidos

outro lado, estariam de forma mais difusa apresentando coeficientes de atividades maiores (maior mobilidade). Dephpande & Masrshall, citados por DEIST & TALIBUDEEN (1967a), relatam que os íons na camada de Gouy-Chapman podem se mover duas vezes mais rápido do que os da camada de Stern.

A distribuição dos íons entre as duas camadas vai depender da densidade de carga da superfície do trocador e do tamanho e valência dos íons. Para trocas heterovalentes os cátions com maior valência são preferencialmente adsorvidos na camada de Stern. No caso de trocas homovalentes, o grau de hidratação é o fator que mais afeta a distribuição dos cátions (DEIST & TALIBUDEEN, 1967a).

Verifica-se, pelos dados obtidos, que no sistema K-Ca os coeficientes de atividade do cálcio adsorvido (f_{Ca}) diminuíram com o aumento dos valores de \bar{E}_K e os coeficientes de atividade do potássio adsorvido (f_K) aumentaram. Os valores de f_K modificaram de forma mais pronunciada do que os valores de f_{Ca} , atingindo valores maiores que 1. Tais resultados estão de acordo com os obtidos por DEIST & TALIBUDEEN (1967a), JENSEN (1973b), JENSEN & BABCOCK (1973) e DHILLON & DHILLON (1991).

Os baixos valores de f_K em baixos valores de

\bar{E}_K podem ser indicativo da presença de íons potássio na camada de Stern, possivelmente, em sítios específicos como discutido anteriormente. Os íons cálcio poderiam estar, por outro lado, na camada de Gouy-Chapman. Com o aumento de \bar{E}_K ocorreria, possivelmente, uma inversão, os íons potássio migrariam para a camada difusa e os íons cálcio distribuir-se-iam na camada de Stern. A presença de íons potássio na camada de Stern a baixos valores de \bar{E}_K poderia ser consequência de modificações na hidratação dos íons, conforme discutido anteriormente. Tais efeitos superariam a maior valência do cálcio.

4.8 Considerações teóricas finais

Estudos de físico química são importantes à medida que podem dar esclarecimentos sobre alguns problemas práticos, como por exemplo, a adubação potássica, gessagem, calagem etc.

Os resultados deste trabalho demonstram que o coeficiente de seletividade da troca K-Ca é elevado e varia conforme o tipo de solo e saturação de potássio na fase trocadora.

Assim, considerando diferentes solos com

uma mesma saturação de potássio na fase trocadora e recebendo a mesma adubação potássica, se as respostas forem diferenciadas, deixando de considerar outros fatores que possam influenciar nesta resposta, pode-se dizer que, provavelmente, diferenças nos coeficientes de seletividades estejam interferindo na resposta da cultura. O solo com maior constante de seletividade faz com que o íon potássio seja fortemente adsorvido pelo solo. Para que haja resposta da cultura, a quantidade de adubos a aplicar deveria ser maior.

Assim, solos de uma mesma topossequência podem apresentar diferentes comportamentos quanto às respostas à adubação e lixiviação, mesmo que possuam a mesma saturação de potássio, implicando, assim, em diferentes formas de manejo.

Os resultados deste trabalho demonstram que o coeficiente de seletividade da troca K-Ca é elevado e varia conforme o tipo de solo e com a saturação de potássio. Os altos valores de K_c , principalmente sob baixas saturações de potássio, demonstram também que nestas condições os íons potássio são fortemente adsorvidos e, assim, menos sujeitos à lixiviação. Assim, práticas como a gessagem e calagem, que normalmente são relacionadas com a lixiviação de potássio, teriam este fenômeno amenizado pela adsorção mais enérgica deste elemento.

Outra informação importante foi a de que, apesar das variações dos coeficientes de seletividades, os valores da variação da energia livre de troca foram muito semelhantes. A energia livre de troca pode ser interpretada também como a energia que a planta deve gastar para absorver um equivalente de íons e, pelos dados obtidos, com exceção do solo LV, essa energia foi semelhante em solos com composição granulométrica e CTC diferentes.

Tendo em vistas estas considerações teóricas, o autor sugere que outras pesquisas sejam desenvolvidas relacionando parâmetros termodinâmicos com movimentação dos íons (difusão, fluxo de massa), lixiviação e absorção pelas plantas.

4. CONCLUSÕES

Através dos dados obtidos as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- Os valores de PCZ situaram-se entre 3,0 e 4,1, sendo que o solo Terra Roxa Estruturada apresentou o menor valor. Todas as amostras estudadas apresentaram carga líquida negativa, condição esta necessária ao estudo da troca de cátions;

- Os valores de CTC efetiva obtidos por saturação das amostras com K e Ca estão próximos aos valores da CTC efetiva do solo, indicando que os íons potássio e cálcio tem pouca capacidade de substituir os íons H_2O^+ ligados por covalência;

- As isotermas de troca, coeficiente de seletividade (K_c), constante de equilíbrio termodinâmica (K) e variação da energia livre de troca (ΔG°) indicam que os colóides do solo adsorvem preferencialmente o potássio em relação ao

cálcio. Os valores de ΔG° em kJ.mol^{-1} obtidos para os diferentes solos foram: LR = - 6,89, LE1 = - 6,91, LE2 = - 6,80, LV = - 5,78 e TR = - 6,81.

- Os valores dos coeficientes de atividade dos íons adsorvidos para todos os solos foram maiores para o potássio do que para o cálcio a baixos valores de \bar{E}_K o que parece indicar que os íons potássio estão na camada de Stern. Com o aumento de \bar{E}_K os valores de f_K diminuíram e os de f_{Ca} aumentaram, demonstrando que a diminuição dos valores de K_c com o aumento de \bar{E}_K ocorre provavelmente devido ao deslocamento dos íons potássio para a camada difusa, causada pelo cálcio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARGENSINGER JR., W.J.; DAVIDSON, A.W.; BONNER, D.S.
Thermodynamics and Ion Exchange Phenomena.
Transactions of the Kansas Academic of Science,
Kansas, 53:404-410. 1950

ATKINSON, R.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Adsorption of
potential determining ions of ferric oxide aqueous
electrolyte interface. J. Phys. Chem., Washington, 71:
550-558, 1967.

BABCOCK, K.L. & DUCKART, E.C. The Standard state for
exchangeable cations. Soil Sci. Baltimore, 130: 64-67.
1980.

BANSAL, D.P. Thermodynamics of K-Ni and Ca-Ni exchange

- reactions on Kaolinite clay. J. Soil Sci. Oxford, 33:63-71. 1982
- BAWEJA, A.S. & McLEAN. E.O. Bonding of calcium and potassium by vermiculite and kaolinite clay as affected by H-Clay addition. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 39:48-50. 1975.
- BITTENCOURT, V.A.; VASCONCELLOS, C.A.; CORDEIRO, D.A. BRAUNER, J.L. BAUMGARTNER, J.G. Equilíbrios de troca Ca-K e Ca-Mg na fração argila de Terra Roxa Estruturada. R. bras. Ci. Solo, Campinas, 2:179-184. 1977.
- BOHN, H.L.; McNEAL B.L. O'CONNOR, G.A. Soil Chemistry. New York. John Wiley Interscience. 1979. 329p.
- BOUYOUCOS, G.J. A recalibration of the hydrometer methods for making analysis of soils. Agrom. J. Madison 43:434-438. 1951
- CAMARGO, M.N., KLAMT, E., KAUFFMAN, J.H. Sistema brasileiro de classificação de Solos. B. Inf. Soc. bras. C. Solo, Campinas 12 (1):11-33, 1987.
- CATANI, R.A. & JACINTO, A.O. Análise química para avaliar a fertilidade do solo. Piracicaba, ESALQ/USP. 57p. 1974. (Boletim Técnico Científico n.º37).

CHAVES, L.H.G. Equilíbrio de troca entre potássio e cálcio e lixiviação destes cátions em solos com carga variável. Piracicaba. (Tese de Doutorado ESALQ/USP). 1988.

CHITOLINA, J.C & McCALLISTER, Thermodynamics of potassium-calcium exchange in kaolinitic brazilian soil clays. In: 80th annual Meeting of America Society of Agronomy, Anaheim, EUA, 1988. Abstracts, p.195-196.

COUTINHO JUNIOR, D.C. Levantamento e classificação do solo do campus da FESURV. Rio Verde (Trabalho de Graduação ESUCARV/FESURV). 1990.

DEIST, J. & TALIBUDEEN, O. Ion exchange in the pairs K-Ca, K-Rb e K-Na. J. Soil Sc., Oxford, 18:125-13. 1967a

DEIST, J. & TALIBUDEEN, O. Thermodynamic of K-Ca exchange in soil. J. Soil Sc. Oxford, 18:138-148. 1967b

DHILLON, S.K. & DHILLON. K.S. Exchange Equilibria of Potassium in some Red, Black and alluvial Soils of India. I. Effect of displacing Cations. Aust. J. Soil Res., Melbourne, 29:75-86 1991.

DOLCCATER D.L.; LOTSE, E.G. SYRES, J.K., JACKSON, M.L. Cation exchange selectivity of some clay-sized minerals and soil materials. Proc. Soil Sci. Am., Madison,

32:795-798. 1968.

FERRIS, A.P. & JEPSON, W.B. The exchange capacities of Kaolinite and the preparation of homoionic clays. *J. Colloids Interface Sci.*, Lancaster, 51:245-259. 1975.

FREISER, H. & FERNANDO, Q. Ionic equilibria in analytical chemistry. New York, John Wiley and Sons, Inc. 1966.

GAINES, G.L. & THOMAS, H.C. Adsorption studies on clay minerals II. A formulation of thermodynamics of exchange adsorption. *J. of chemical Physics*, New York, 21: 714-718. 1953

GOULDING, K.W.T. & TALIBUDEEN, O. Heterogeneity of Cation-Exchange Sites for K-Ca Exchange in Aluminosilicates. *Journal of colloid and Interface Science*, Lancaster, 78:15-24 1980.

HARNED, H.S. & OWEN, B.B. The physical Chemistry of eletrolytic solutions. Reinhold Publishing Corporation, New York, 645p. (1950).

HELFFERICH, F. Ion Exchange Series in Advanced chemistry. New York. McGraw-Hill. 1962

HUTCHEON, A.T. Thermodynamics of cations exchange on clays: Ca-K montmorilonite. *J. Soil Sci.*, Oxford, 17:399-355. 1966

JARDINE, P.M. & SPARKS, D.L. Potassium-calcium exchange equilibria in multireactive systems, II. Thermodynamic. J. Soil Sci Soc. Am., Madison, 48:45-50. 1984.

JENSEN, H.E. Potassium-Calcium exchange equilibria on a montmorillonite and a kaolinite clay. I. A teste on the Argensinger thermodynamic aproch. Agrochimia, Pisa 17:181-190 1973a.

JENSEN, H.E. Potassium-Calcium exchange equilibria on a montmorillonite and a kaolinite clay. II. Application of double-layer theory. Agrochimica, Pisa, 17: 191-201 1973b.

JENSEN, H.E. & BABCOCK, K.L. Cation-Exchange Equilibria on a Yolo Loam. Hgardia, Berkeley, 41:475-487. 1973

KENG, J.K.C & UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. Soil Crop Sci. Soc. Fla. Proc., Gainesville, 33: 119-126. 1973.

LAUDELOUT, H.; BLADEL, R. Van; BOLT, G.H.; PAGE, A.L. Thermodynamics of heterovalent cation exchange reactions in a montmorillonite clay. Trans. Faraday Soc., London, 64:1477-1488. 1968

LEIJ, F.J. & DANE, J.H. Determination of exchange

- isotherms for modeling cations transport in soils. Soil Sci, Baltimore, 150: 816-829. 1990.
- LEVY, G.J., VAN DER WATT, H.V.H., SHAINBERG, I, Du PLESSIS, H.M. Potassium-Calcium and Sodium-Calcium Exchange on Kaolinite and Kaolinite soils. J. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 52: 1259-1264. 1988
- LOYOLA, E.JR. & PAVAN. M.A. Seletividade de Troca de cátions em solos ácidos. R. bras. Ci. Solo, Campinas, 13:131-138. 1989.
- MEHTA, S.C.; POONIA,S.R.; RAIJ PAL. Exchange equilibria of potassium versus Calcium and sodium in soils from a semiarid region, india. Soil Sci., Baltimore, 135: 214-220. 1983
- MOORE, W.J. Físico-química. Rio de Janeiro, Ao livro Técnico S/A. 1968. 1001p.
- OGWADA, R.A. & SPARKS, D.L. Use of mole or equivalent fractions in determining thermodynamic parameters for potassium exchange in soils. Soil Sci., Baltimore, 141: 268-273. 1986
- PARKS, G.A. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Adv. Chem., Washington, 67:121-160. 1967

PARKS, G.A. & BRUYN, P.L. The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.* 67:121-160. 1962.

RAIJ, B. Van Determinação do ponto de carga zero em solos. *Bragantia*. Campinas, 32:337-347. 1973.

RAIJ, B. Van & PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Madison*, 36:587-593. 1972.

RHUE, R.D. & MANSELL, R.S. The effect of pH on Sodium-Calcium Exchange Selectivity for Cecil Soil. *J. Soil Sci. Soc. Am., Madison*, 52:641-647. 1988

SALMON, R.C. Cations exchange reactions. *J. Soil Sci., Oxford*, 15:273-283. 1964

SHAINBERG, I. OSTER, J.D., WOOD, J.D. Sodium/calcium exchange in montmorillonite and illite suspensions. *J. Soil Sci. Soc. Am., Madison*, 44:960-964. 1980.

SPOSITO, G. *The thermodynamic of Soil Solutions*. Charendon Press. Oxford. 1981 262p.

SPOSITO, G.; HOLTZCLAW K.M., JOUANY C., CHARLET, L. Cation selectivity in Sodium-Calcium and Sodium-magnesium and

calcium-magnesium exchange on Wyoming bentonite at
298K., J. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 47:917-921.
1983a

SPOSITO, G.; HOLTZCLAW K.M., CHARLET, L.; JOUANY, C.;
PAGE, L.A. Sodium-Calcium and Sodium-magnesium
exchange on Wyoming Bentonite in perchlorate an
chloride background Ionic Media. J. Soil Sci. Soc.
Am., Madison, 47:51-56. 1983b

SPOSITO, G. & LeVESQUE. C.S. Sodium-Calcium-Magnesium
exchange on Silver Hill Illite. J. Soil Sci. Soc.
Am., Madison, 49:1153-1159. 1985.

UDO, E.J. Thermodynamics of Potassium-Calcium and
Magnesium-Calcium Exchange Reactions on a Kaolinitic
Soil Clay. J. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 42:556-560.
1978.

VAN BLADEL, R.G. & GHEYI, H.R. Thermodynamic study of
calcium-sodium and calcium-Magnesium exchange in
calcareous soils. J. Soil Sci Soc. Am., Madison,
44:938-942. 1980.

VAN BLADEL, R.G., GALVIRI, LAUDELOUT, A comparison of the
thermodynamic, double layer theory and empiricl estudio
of exchange equilibria in clay wates systems. Proc.

Int. Clay Conf. (Madri) 2:15-30 1973.

VANSELOW, A.P. Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permutites, colloids and zeolites. *Soil Sci.*, Baltimore, 33:95-113. 1932.

VASCONCELLOS, C.A. Equilíbrio iônico e capacidade de troca de cátions, de alguns solos, em função do pH e dos teores de cálcio e magnésio. Piracicaba, 112P. (Doutoramento - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP). 1976.

WOODRUFF, C.M. The Energies of Replacement of Calcium by Potassium in Soils. *Proc. Soil Sci. soc. Am.* Madison :167-171. 1955.

APÊNDICE

APENDICE 1 - Análise de variância para a variável Ca adsorvido num delineamento experimental em fatorial 5x8 inteiramente casualizado.

Causa da variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
SOLO	4	39,7348	9,9337	209,49 ** ⁽¹⁾
SOL. TROC.	7	84,3974	12,0567	254,26 **
SOL*SOLO	28	15,9238	0,5687	11,99 **
RESIDUO	40	1,8967	0,0474	-
TOTAL	79	141,9527	-	-
COEF. VARIAÇÃO		10,46%		

(1) Dois asteriscos indica significância a nível de 1% na análise de variância.

APENDICE 2 - Análise de variância para a variável K adsorvido num delineamento experimental em fatorial 5x8 inteiramente casualizado.

Causa da variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
SOLO	4	17,4651	4,3663	78,08 ** ⁽¹⁾
SOL. TROC.	7	63,3895	9,05563	161,93 **
SOL*SOLO	28	12,1969	0,4356	7,79 **
RESIDUO	40	1,8967	0,0474	-
TOTAL	79	95,2882	-	-
COEF. VARIAÇÃO	20.60%			

(1) Dois asteriscos indica significância a nível de 1% na análise de variância.

APENDICE 3 - Análise de variância para a variável CTC adsorvido num delineamento experimental em fatorial 5x8 inteiramente casualizado.

Causa da variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
SOLO	4	112,1043	28,0261	398,86 ** ⁽¹⁾
SOL. TROC.	7	6,5386	0,9341	13,29 **
SOL*SOLO	28	4,3766	0,1563	2,22 **
RESIDUO	40	2,8106	0,070	-
TOTAL	79	125,8301	-	-
COEF. VARIAÇÃO		8,16%		

(1) Dois asteriscos indica significância a nível de 1% na análise de variância.

APENDICE 4 - Análise de variância para a variável EK adsorvido num delineamento experimental em fatorial 5x8 inteiramente casualizado.

Causa da variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
SOLO	4	0,0274	0,0068	6,04 ** ⁽¹⁾
SOL. TROC.	7	7,6871	1,0981	966,47 **
SOL*SOLO	28	0,0589	0,0021	1,85 * ⁽²⁾
RESIDUO	40	0,0454	0,0011	-
TOTAL	79	7,8188	-	-
COEF. VARIAÇÃO		9,10%		

(1) Dois asteriscos indica significância a nível de 1% na análise de variância,

(2) Um asterisco indica significância a nível de 5 % na análise de variância.

APENDICE 5 - Valores médios de potássio, na solução em equilíbrio, para as diferentes frações equivalentes na fase trocadora, tomadas na isoterma de adsorção.

$E_K^{(1)}$	Solos				
	LR	LE1	LE2	LV	TR
	mmol K/L				
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1	1,66	1,20	1,43	1,66	1,66
0,2	2,81	2,81	3,17	4,10	3,26
0,3	5,10	4,90	5,53	6,55	4,49
0,4	7,52	6,79	7,91	8,17	6,20
0,5	8,44	8,30	8,57	8,85	8,17
0,6	8,85	8,85	8,85	9,13	8,71
0,7	9,13	9,27	9,13	9,41	9,13
0,8	9,41	9,41	9,41	9,56	9,41
0,9	9,70	9,87	9,70	9,85	9,85
1,0	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00

(1) Frações equivalentes do potássio adsorvido, selecionado nas isotermas

(2) LR - Latossolo Roxo, LE1 - Latossolo Vermelho Escuro, LE2 - Latossolo Vermelho Escuro, textura média, LV - Latossolo Vermelho Amarelo e TE - Terra Roxa Estruturada.

APÊNDICE 6 - Valores médios de cálcio, na solução em equilíbrio, para as diferentes frações equivalentes na fase trocadora, tomadas na isoterma de adsorção.

$E_K^{(1)}$	Solos				
	LR	LE1	LE2	LV	TR
	mmol Ca/L				
0,0	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
0,1	2,78	2,93	2,86	2,93	2,78
0,2	2,40	2,40	2,28	2,40	2,25
0,3	1,63	1,70	1,49	1,70	1,84
0,4	0,83	1,07	0,70	1,07	1,27
0,5	0,52	0,57	0,48	0,57	0,61
0,6	0,38	0,38	0,38	0,38	0,43
0,7	0,29	0,24	0,29	0,24	0,29
0,8	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
0,9	0,10	0,05	0,10	0,05	0,05
1,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

(1) Frações equivalentes do potássio adsorvido, selecionado nas isotermas

(2) LR - Latossolo Roxo, LE1 - Latossolo Vermelho Escuro, LE2 - Latossolo Vermelho Escuro, textura média, LV - Latossolo Vermelho Amarelo e TE - Terra Roxa Estruturada.