EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DA REAÇÃO DE TROCA IÔNICA K^+ - Ca^{2+} EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS FÍSICO-QUÍMICOS

MARCELO EDUARDO ALVES
Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. ARQUIMEDES LAVORENTI

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Agronomia, Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo - Brasil
Novembro - 1997

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - Campus "Luiz de Queiroz"/USP

Alves, Marcelo Eduardo

Equilíbrio termodinâmico da reação de troca iônica K^+ - Ca^{2+} em solos com diferentes atributos físico-químicos / Marcelo Eduardo Alves. - - Piracicaba, 1997.
80 p.

Dissertação (mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1997.
Bibliografia.

1. Cálcio 2. Potássio 3. Propriedade físico-química do solo 4. Química do solo 5. Termodinâmica aplicada 6. Troca iônica I. Título

CDD 631.41

**EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DA REAÇÃO DE TROCA IÔNICA K^+ - Ca^{2+} EM
SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS FÍSICO-QUÍMICOS**

MARCELO EDUARDO ALVES

Aprovada em: 18.12.1997

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Arquimedes Lavorenti

ESALQ/USP

Prof. Dr. Luis Reynaldo Ferracciú Alleoni

ESALQ/USP

Dr^a Jussara Borges Regitano

CENA/USP

Prof. Dr. ARQUIMEDES LAVORENTI

Orientador

*Este trabalho é dedicado aos meus pais e irmãos
e à toda nossa família com amor.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, causa primária de todas as coisas, pela constante presença em nossas vidas;

Ao Prof. Dr. Arquimedes Lavorenti pela orientação que se fez constantemente acompanhada de apoio, liberdade, paciência e amizade e, sobretudo, pela pessoa humana que é;

Ao Prof. Dr. José Carlos Chitolina pela colaboração amiga e pelo exemplo de dedicação à vida acadêmica;

Ao Prof. Dr. Francisco Antonio Monteiro pela receptividade, oportunidade e atenciosidade que se fez presente em todos os momentos, desde nosso primeiro contato;

Ao Prof. Dr. Reinaldo Bertola Cantarutti do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa pela amizade, orientação e incentivo;

Ao Prof. Dr. Luiz Eduardo Dias do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa pelo primeiro contato com a Ciência do Solo;

Às secretárias Angélica e Giovana pela gentileza e atenciosidade constantes;

Aos laboratoristas do Setor de Química Analítica e Físico-Química Aplicadas e do Setor de Nutrição Mineral de Plantas do Departamento de Química da ESALQ pela gentil colaboração;

Aos colegas Quelmo, Walter, Fábio Vale, Oscarlina, Miguel, Ana Rosa, Luty, Nagib, Tadeu, Mônica, Fábio Prata, Daniela, Edna, Fernando, Cristina, Cláudia, Fábio Campos e tantos outros que tornaram esta fase da minha vida mais agradável ;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Capes - pela concessão da bolsa de estudo;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo auxílio financeiro;

À todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	vii
SUMMARY.....	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Matéria orgânica do solo.....	3
2.2 Troca de cátions.....	6
2.3 Seletividade de troca de cátions.....	7
2.4 Isotermas de troca de cátions.....	9
2.5 Desenvolvimento termodinâmico para o equilíbrio de troca de cátions.....	13
2.5.1 Constante de equilíbrio termodinâmico (K_t).....	13
2.5.2 Variação da energia livre de troca (ΔG°).....	14
2.5.3 Coeficientes de atividade dos íons adsorvidos (f_i).....	15
2.6 Aplicação da termodinâmica para a troca K^+ - Ca^{2+} em solos e argilas.....	16
2.7 Influência da matéria orgânica sobre a reação de troca K^+ - Ca^{2+}	17
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	21
3.1 Solos.....	21
3.2 Caracterização química dos solos.....	22
3.3 Caracterização física.....	22
3.4 Caracterização mineralógica.....	23
3.5 Estudo do equilíbrio de troca iônica.....	24
3.6 Tratamento dos resultados.....	25
3.6.1 Isotermas de adsorção de cátions.....	25
3.6.2 Coeficientes de seletividade.....	27
3.6.3 Constante de equilíbrio termodinâmico.....	29
3.6.4 Cálculo da energia livre de Gibbs.....	29

3.6.5 Coeficientes de atividade dos íons adsorvidos.....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1 Características químicas, físicas e mineralógicas dos solos estudados.....	31
4.2 Cátions adsorvidos e frações equivalentes.....	34
4.3 Isotermas de adsorção catiônica.....	37
4.4 Coeficientes de seletividade.....	37
4.5 Parâmetros termodinâmicos.....	45
4.5.1 Constante de equilíbrio termodinâmico (K_t).....	47
4.5.2 Variação da energia livre de troca (ΔG°).....	47
4.5.3 Coeficientes de atividade dos íons adsorvidos (f_K e f_{Ca}).....	47
5 CONCLUSÕES.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57
APÊNDICE.....	68

EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DA REAÇÃO DE TROCA IÔNICA K^+ - Ca^{2+} EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS FÍSICO-QUÍMICOS

AUTOR: MARCELO EDUARDO ALVES

ORIENTADOR: PROF. Dr. ARQUIMEDES LAVORENTI

RESUMO

Com o objetivo de se estudar o equilíbrio da reação de troca iônica envolvendo os cátions K^+ e Ca^{2+} amostras de solos com diferentes atributos físico-químicos foram saturadas com íons K^+ e Ca^{2+} em proporções variáveis, por meio de agitação com soluções trocadoras constituídas por diferentes frações equivalentes desses íons e que apresentavam mesma força iônica.

Na condição de equilíbrio, isotermas de adsorção iônica foram traçadas e comparadas com a isoterma de adsorção não preferencial para troca iônica heterovalente. A partir destas comparações pode-se observar que o K^+ foi preferencialmente adsorvido em relação ao Ca^{2+} em todos os solos estudados.

O cálculo do coeficiente de seletividade de Gaines e Thomas (k_c), para diferentes graus de saturação do complexo de troca dos solos com K^+ , indicou que a adsorção preferencial de potássio ocorreu com maior intensidade quando os teores de K^+ adsorvidos foram baixos, e que os solos estudados comportaram-se como trocadores não ideais, face às variabilidades observadas para este coeficiente nos diferentes graus de saturação de K^+ no complexo de troca.

Através do cálculo da constante de equilíbrio termodinâmico (K_t) pode-se obter a tendência global de equilíbrio para a reação. Os valores obtidos para K_t confirmaram a preferência dos solos estudados em adsorverem o íon K^+ , tendo tal processo revelado-se espontâneo, em função dos valores negativos obtidos para a variação de sua energia livre (ΔG°).

Os coeficientes de atividade dos íons adsorvidos (f_i) apresentaram variações com os diferentes graus de saturação de K^+ no complexo de troca, sendo que os coeficientes de atividade dos cátions K^+ adsorvidos apresentaram um aumento inicial e um posterior decréscimo com o aumento do grau de saturação de K^+ no complexo de troca. Comportamento oposto foi demonstrado pelos coeficientes de atividade dos cátions Ca^{2+} adsorvidos. Estas diferenças foram atribuídas às variações na distribuição desses cátions nas camadas de Stern e Gouy-Chapman.

Não foram observadas relações quantitativas diretas ou inversas entre os teores de matéria orgânica dos solos e as constantes de equilíbrio termodinâmico, bem como entre os teores de matéria orgânica e os valores de ΔG° . Provavelmente, tal fato pode ser devido a diferenças relacionadas à natureza da matéria orgânica dos diferentes solos, a diferenças quanto aos componentes inorgânicos dos seus complexos de troca e a outros fatores que diferiram entre eles e que interferem na reação de troca catiônica, como por exemplo o pH.

THERMODYNAMICS EQUILIBRIUM OF POTASSIUM-CALCIUM EXCHANGE REACTION IN SOILS WITH DIFFERENTS PHYSICAL CHEMISTRY ATRIBUTES

AUTHOR: MARCELO EDUARDO ALVES

ADVISER: PROF. Dr. ARQUIMEDES LAVORENTI

SUMMARY

An experiment was carried out with the objective of studying the potassium - calcium exchange equilibrium in soil samples presenting different physical chemistry atributes, using a batch technique, under same ionic strength and variable potassium and calcium equivalent fraction.

For the exchange equilibrium conditions, ionic adsorption isotherms were drawn compared with to a non-preferencial adsorption isotherm for heterovalente cationic exchange. It was observed that K^+ was preferentially adsorbed compared to Ca^{2+} for all isotherms obtained.

The Gaines and Thomas (k_c) selectivity coefficient under different degree of K^+ saturation in the exchanger complex, showed a preferential potassium adsorption mainly when the content of K^+ adsorbed was low and the soils behaved as non-ideal exchanger.

Thermodynamics equilibrium constant values (K_r) showed the preference for K^+ adsorption into the exchanger complex, indicating a spontaneous process given by negative values for the Gibbs free energy (ΔG°).

Activity coefficient values for the adsorbed ions (f_i) were variable as function of degree of K^+ saturation into the exchanger complex. The K^+ activity coefficients increased on the beginning and decreased later as the K^+ saturation increased. On the other hand, the Ca^{2+} activity coefficients presented opposite results. Such difference could be attributed to the variations in the distribution of these ions into the Stern and Gouy-Chapman layers.

It was not observed any direct or indirect relationship between soil organic matter content and the thermodynamics equilibrium constants or the Gibbs free energy. Probably such results might be due to the differences in the nature of the soil organic matter or in the mineralogy of the exchanger complex or even others factors that could be interfering in the cationic exchange reaction, such as the soil pH.

1 INTRODUÇÃO

O solo apresenta um sistema coloidal com fases dispersante e dispersa representadas, respectivamente, por sua fase líquida e pela fração de sua fase sólida constituída por partículas de diâmetro médio inferior a $2\mu\text{m}$. Estas partículas apresentam cargas elétricas que são responsáveis pelo fenômeno de troca iônica.

A troca de íons no sistema solo é um fenômeno reversível através do qual um tipo de cátion ou ânion retido na fase sólida é trocado com qualquer outra espécie de cátion ou ânion livre presente na fase líquida. A troca de cátions é considerada a mais importante para a agricultura, visto que os solos retêm geralmente muito mais cátions do que ânions, (Tisdale et al., 1985).

Os cátions do solo não são adsorvidos com a mesma intensidade pelas cargas negativas das micelas coloidais. Essa reação diferencial do solo depende de alguns fatores, entre eles, a valência e a camada de solvatação dos cátions, a forma de distribuição dos cátions na superfície das micelas coloidais, a estrutura dos sítios de carga onde os cátions são adsorvidos e a matéria orgânica, (Helfferich, 1962).

Vários estudos sobre o equilíbrio de troca iônica envolvendo os cátions K^+ e Ca^{2+} têm demonstrado certa preferência da fase sólida do solo em adsorver K^+ . Todavia, aqueles que avaliaram a influência da matéria orgânica nesse fenômeno apresentaram resultados distintos.

A atuação da matéria orgânica do solo como agente complexante e quelante de íons metálicos é cientificamente conhecida. As reações de complexação/quelação entre a matéria orgânica e os cátions levam a formação de complexos/quelatos solúveis e/ou

insolúveis em água (Pendias & Pendias, 1986). Surge então o questionamento sobre a influência do teor de matéria orgânica do solo no equilíbrio de troca K^+ - Ca^{2+} , uma vez que se tem observado a adsorção preferencial de K^+ pela fase trocadora, principalmente, quando a atividade desse íon na fase líquida é menor que a do íon Ca^{2+} , ou seja, quando a relação entre as atividades do K^+ e a do Ca^{2+} na solução apresenta baixo valor. Assim sendo, uma possível complexação e ou quelação de Ca^{2+} pela matéria orgânica poderia fazer com que a atividade deste cátion na fase líquida diminuísse o que poderia resultar na diminuição ou até mesmo na inversão desta seletividade.

Quando uma reação de troca iônica atinge o estado de equilíbrio, é possível, através de equações, calcular parâmetros termodinâmicos como o coeficiente de seletividade de Gaines e Thomas (k_c), a constante de equilíbrio termodinâmico (K_t), a variação da energia livre de troca (ΔG°) e os coeficientes de atividade dos íons adsorvidos (f_i), o que permite caracterizar a afinidade dos cátions pelas fases sólida e líquida dos solos.

Considerando-se que os diferentes processos pedogenéticos, bem como as diferentes práticas de manejo, conferem aos solos características e/ou propriedades distintas, seria interessante conhecer a influência do teor de matéria orgânica sobre aspectos de preferência de troca iônica, uma vez que esta informação, associada às já existentes, poderá fornecer subsídios para um melhor entendimento das práticas envolvidas nas relações solo-planta.

Com base no exposto, a execução deste trabalho teve como objetivo principal estudar o equilíbrio da reação de troca iônica envolvendo os cátions K^+ e Ca^{2+} em solos com diferentes atributos físico-químicos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Matéria orgânica do solo

A matéria orgânica exerce influência muito desproporcional sobre as propriedades físicas e químicas de solos minerais bem drenados quando consideradas as diminutas quantidades em que se faz presente nos mesmos, com teores que variam de 20 a 60 g kg⁻¹ (Brady, 1989). No tocante às propriedades físicas e às características morfológicas do solo, a matéria orgânica exerce influência sobre a estrutura, a capacidade de retenção de água, a consistência e a cor.

De acordo com Tan (1993), a matéria orgânica do solo pode se apresentar sob duas formas básicas: aquela cujo material de origem ainda pode ser reconhecido e aquela cujo grau de decomposição não mais permite a identificação do material do qual provém. Sob o ponto de vista da química do solo, esta última fração pode ser considerada de maior importância.

A fração da matéria orgânica do solo com maior grau de decomposição é frequentemente dividida em não humificada e humificada. As substâncias não humificadas podem ser representadas pelos compostos que apresentam características definidas e que estão sujeitos a reações de decomposição. São representantes deste grupo os carboidratos, aminoácidos, proteínas, lipídios, ácidos nucleicos e a lignina.

A fração humificada, ou correntemente chamada de substâncias ou compostos húmicos, corresponde ao produto final da decomposição dos resíduos orgânicos no solo. Estes compostos podem ser definidos como substâncias coloidais amorfas e polidispersas, apresentando cores amarela e marron escura e pesos moleculares elevados (Tan, 1993).

As substâncias húmicas podem ser separadas, de acordo com sua solubilidade em ácidos e álcalis, nas seguintes frações: ácidos húmicos, solúveis em álcalis; ácidos fúlvicos, solúveis em ácidos e álcalis; ácidos himatomelânicos, que correspondem à porção dos ácidos húmicos solúvel em álcool; e humina, que corresponde à fração insolúvel da matéria orgânica humificada (Stevenson, 1994).

O comportamento químico da matéria orgânica humificada é, em geral, controlado por dois grupos funcionais, o carboxílico e o fenólico. A ionização dos íons hidrogênio presentes nestes radicais promove a manifestação de cargas negativas de superfície, verificando-se um aumento no número das mesmas à medida que o pH da solução do solo aumenta.

O grau de influência da matéria orgânica sobre as propriedades químicas de um solo pode variar em função de sua quantidade, da sua natureza e das condições do meio. Segundo Tan (1993), os ácidos fúlvicos apresentam em sua composição cerca de duas a três vezes mais radicais carboxílicos que os ácidos húmicos. Além disso, de acordo com o mesmo autor, a ionização do próton nos radicais carboxílicos tem início a pH 3, ao passo que a ionização dos grupamentos fenólicos se inicia a pH 9.

Embora o elevado valor da superfície específica da matéria orgânica, determinado pela retenção do etileno glicol, venha sendo questionado por alguns autores (Pennel et al. , 1995) , verifica-se que a fração orgânica exerce marcante influência nas propriedades físico-químicas dos solos, sobretudo, daqueles das regiões de clima tropical.

A capacidade de troca de cátions (CTC) da matéria orgânica pode variar de 2000 - 4000 mmol_c kg⁻¹, podendo ser de 2-20 vezes maior que a dos minerais da fração argila (Kiehl, 1979). Rajj (1967) estudando a CTC das frações orgânica e mineral de 22 perfis de solo do Estado de São Paulo constatou que a matéria orgânica contribuiu com cerca de 71% da CTC para as amostras superficiais.

Um complexo se forma quando as moléculas de água que se encontram ligadas eletrostaticamente à íons metálicos em solução, hidratando-os, são substituídas por outras moléculas ou íons, com o estabelecimento de ligações covalentes. A molécula que se liga ao íon metálico é normalmente chamada de ligante, Stevenson (1994). O complexo é

formado quando dentre as ligações estabelecidas entre o íon metálico e o ligante há pelo menos uma que é coordenada dativa; já um quelato é formado quando há duas ou mais ligações coordenadas dativas dentre as ligações covalentes estabelecidas entre o ligante e o íon.

Sholkovitz & Copland¹, citados por Pendias & Pendias (1986), estudando a complexação e a quelação de elementos traços com ligantes orgânicos, verificaram que a solubilidade dos ácidos húmicos complexados com Fe, Cu, Ni, Cd e Mn teve comportamento oposto ao observado nas formas inorgânicas. A complexação destes íons com aquelas substâncias húmicas conduziu a uma maior solubilização em valores mais elevados de pH.

Segundo Tan (1993), as diferenças de solubilidade dos quelatos metálicos são devidas às diferenças de solubilidade apresentadas pelos ligantes orgânicos. De acordo com o ligante mais abundante no sistema, os quelatos poderão ter uma maior ou menor mobilidade. Tan (1978) verificou a presença de quelatos de ferro e alumínio com grande mobilidade em Spodosols e a ocorrência de quelatos de cálcio imóveis em Mollisols. Segundo o autor, nos Spodosols os ligantes orgânicos eram principalmente ácidos fúlvicos, que por sua vez são solúveis em água; por outro lado, nos Mollisols os ligantes eram representados por ácidos húmicos, caracterizados por sua insolubilidade em água.

Uma importante característica dos complexos organo-metálicos é a constante de estabilidade que caracteriza a afinidade do cátion pelo ligante (Stevenson, 1994), fornecendo, desse modo, informações quanto à estabilidade dos complexos/quelatos formados.

A matéria orgânica também influencia o poder tampão do solo, que refere-se à resistência demonstrada pelo solo à variação do pH de sua solução. Quanto maior o teor de matéria orgânica do solo, maior a quantidade de calcário necessária para corrigir sua acidez (Jorge, 1972).

---

¹ SHOLKOVITZ, E.R.; COPLAND, D. The coagulation and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 181, 1981.

2.2 Troca de cátions

A troca iônica se deve a existência de cargas elétricas nas superfícies das partículas coloidais minerais e orgânicas (Wiklander, 1964). Tais cargas podem ser de natureza positiva ou negativa e podem ser de caráter permanente, quando oriundas de substituições isomórficas, ou de caráter variável quando originadas pelo caráter anfótero de alguns grupos funcionais presentes na matéria orgânica e na superfície dos óxidos de ferro e alumínio, bem como, nas chamadas bordas quebradas dos argilominerais do tipo 1:1 como a caulinita por exemplo.

Nos estudos das reações de troca iônica, o solo pode ser considerado, sob o ponto de vista físico-químico, como constituído por duas fases distintas, ou seja, uma fase sólida e uma fase líquida. A primeira é composta pela fração mineral e orgânica, enquanto que a última corresponde à solução do solo. Entre essas fases são estabelecidas reações de troca iônica as quais além de serem características de cada solo em particular, indicam a natureza da fase sólida do solo com respeito aos processos de retenção iônica. Esses mecanismos são de real importância para o conhecimento da intensidade de lixiviação de íons (Bittencourt et al., 1978).

A reação de troca catiônica é um fenômeno que ocorre, principalmente, na superfície das partículas de tamanho coloidal do solo sendo, provavelmente, o mais importante aspecto da química de superfície de solos (White & Zelazny, 1986). Esta troca é um processo reversível através do qual as micelas coloidais do solo adsorvem cátions da fase aquosa e liberam, de forma estequiométrica e rápida, cátions que se encontram adsorvidos, estabelecendo-se assim um equilíbrio entre as duas fases (Fassbender, 1980).

Os cátions presentes no solo não são adsorvidos com a mesma força pelas cargas negativas das micelas coloidais (Bolt, 1967). Essa adsorção preferencial tem sido explicada pelas variações de tamanho e forma dos cátions, pelas formas de distribuição de cargas na superfície das partículas coloidais e pela estrutura dos sítios de troca onde os cátions são adsorvidos.

2.3 Seletividade da troca de cátions

Segundo White & Zelazny (1986), se as propriedades de troca de cátions dos solos fossem limitadas às concentrações e cargas dos cátions, a relação entre dois cátions no complexo de troca seria idêntica à relação desses dois cátions em solução. Contudo, isso não é observado. Ainda de acordo com estes autores, o termo seletividade de troca de cátions é utilizado para expressar a relação entre os íons na superfície da micela coloidal (ou fase trocadora) e os íons na solução (ou fase solução).

Uma reação de troca entre um cátion **A** adsorvido, de valência u , e um cátion **B** em solução, de valência v , pode ser descrita pela seguinte equação geral :

O estado de equilíbrio desta reação é atingido a partir do instante em que não há mais transferência líquida de cátions entre a fase trocadora e a solução. Nesta condição, este equilíbrio pode ser caracterizado pela constante de equilíbrio termodinâmico (K_t), a qual é dada por:

$$K_t = \frac{(\mathbf{B} \text{ ads})^u (\mathbf{A} \text{ sol.})^v}{(\mathbf{A} \text{ ads})^v (\mathbf{B} \text{ sol.})^u} \quad (2)$$

em que os termos entre parênteses representam as atividades dos cátions adsorvidos e em solução.

Para a resolução da equação (2), é relativamente mais fácil determinarem-se as atividades dos cátions em solução do que as dos cátions adsorvidos na superfície das micelas coloidais. Este fato constitui a maior limitação de sua aplicação ao estudo de equilíbrio de troca iônica no solo.

Vanselow (1932) sugeriu a fração molar ($\bar{N}_i$) para expressar a atividade do cátion adsorvido, considerando a fase trocadora uma solução sólida ideal. A fração

molar N_i de uma substância i qualquer em uma solução é definida como a relação entre o número de mols dessa substância e o número total de mols de solutos presentes na solução (Daniels & Alberty, 1960). Assim, a constante de equilíbrio, de acordo com Vanselow, é dada por :

$$K_v = \frac{\bar{N}_B^u a_A^v}{\bar{N}_A^v a_B^u} \quad (3)$$

em que :

$\bar{N}_A$ e $\bar{N}_B$ são, respectivamente, as frações molares dos cátions **A** e **B** adsorvidos na fase trocadora e

a_A e a_B são respectivamente as atividades dos íons **A** e **B** em solução.

Gaines & Thomas (1953) quantificaram os cátions adsorvidos com o uso de frações equivalentes e introduziram o conceito de coeficiente de seletividade. Assim, de acordo com estes autores, a equação (2) pode ser escrita como:

$$k_c = \frac{\bar{E}_B^u a_A^v}{\bar{E}_A^v a_B^u} \quad (4)$$

em que:

k_c = coeficiente de seletividade de Gaines e Thomas;

$\bar{E}_A$ e $\bar{E}_B$ = frações equivalentes, respectivamente, dos cátions **A** e **B** adsorvidos na fase trocadora;

a_A e a_B = atividades, respectivamente, dos cátions **A** e **B** na solução.

A fração equivalente $\bar{E}_i$ de um íon i adsorvido corresponde à relação entre o número de equivalentes deste íon e o número total de equivalentes de íons adsorvidos à fase trocadora.

Qualquer valor de k_c diferente da unidade mede a diferença relativa na preferência da fase trocadora e da solução para os dois cátions. A preferência por um cátion em relação a outro numa determinada fase é uma medida dos efeitos relativos dos dois componentes sobre as propriedades termodinâmicas daquela fase. Estes efeitos podem ser resumidos no termo atividade, a qual é uma medida da tendência de escape. Em uma solução contendo vários íons, quanto menor a probabilidade de formação de aglomerados iônicos, o que se verifica em soluções mais diluídas, maior será a atividade de cada íon ou seja, maior será o grau de liberdade de cada espécie iônica, ou ainda, maior será a tendência de escape de cada íon. Analogamente, quanto menos intensa é a adsorção de um íon por um trocador, maior será a mobilidade ou a tendência de escape deste íon no campo de influência do adsovente. Portanto, a preferência da solução para os cátions **A** e **B** é verificada em relação a um estado padrão ou ideal, no qual considera-se que a solução não apresente preferência por qualquer dos cátions.

2.4 Isotermas de troca de cátions

Isotermas de troca ou isotermas de adsorção são curvas que descrevem a adsorção de solutos por sólidos em temperatura constante. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de soluto adsorvido por um adsorvente (sólido) como uma função da concentração de equilíbrio do primeiro na solução (Bohn et al., 1979).

Uma isoterma de adsorção catiônica relaciona a fração equivalente do cátion adsorvido com sua fração equivalente em solução sendo que ela pode ser usada para indicar seletividade num processo de troca ou para calcular coeficientes de seletividade (Goulding, 1983).

Para o equilíbrio entre cátions homovalentes, como não há influência da valência e da força iônica, a linha diagonal nas isotermas pode ser considerada a linha de adsorção não preferencial, permitindo verificar-se a tendência de um cátion em

permanecer na fase trocadora ou na solução (Jensen & Babcock, 1973). Entretanto, isotermas de troca entre cátions heterovalentes baseadas na fração equivalente estão sujeitas a erros de interpretação com respeito às afinidades dos cátions na fase trocadora (Jensen & Babcock, 1973); Jardine & Sparks, 1984). Isto é devido ao fato de que a força iônica afeta a posição das isotermas sendo que, quanto maior a força iônica de uma solução trocadora, mais próxima do eixo das ordenadas estará a isoterma que, do mesmo modo, tenderá ao eixo das abcissas à medida que a força iônica desta solução diminua. Assim, no caso de equilíbrio de troca heterovalente, a diagonal não pode ser considerada como indicadora da preferência de um determinado cátion pela fase trocadora. Sposito (1981) propôs uma equação que permite calcular a isoterma de troca entre cátions mono e divalentes, a qual é apresentada a seguir :

$$\bar{E}_i = \left[1 + \frac{2}{\tau \text{ TN}} \left(\frac{1}{E_i^2} - \frac{1}{E_i} \right) \right]^{-1/2} \quad (5)$$

em que :

$\bar{E}_i$ = fração equivalente do cátion monovalente adsorvido;

E_i = fração equivalente do cátion monovalente na solução de equilíbrio;

$\tau = \gamma_{i+}^2 / \gamma_{i2+}$, sendo γ_{i+} e γ_{i2+} os coeficientes de atividade dos

cátions mono e divalentes, respectivamente;

TN = concentração total de cátions expressa em mol de cargas por litro.

O coeficiente de atividade γ é calculado através da equação de Debye-Hückell:

$$-\log \gamma = \frac{A(z_i)^2 I^{1/2}}{1 + dBI^{1/2}} \quad (6)$$

sendo

A e B = constantes a temperatura constante, cujos valores podem ser encontrados em tabelas apropriadas;

z_i = a carga do íon;

d = o raio iônico hidratado, cujo valor pode ser obtido em Freiser & Fernando (1963) ;

I = força iônica da solução, definida pela equação (7), de acordo com Moore (1976) :

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2 \quad (7)$$

sendo

c_i a concentração de cada íon em solução, expressa em mol L⁻¹;

z_i a valência do íon em solução.

A isoterma de troca não preferencial é definida pelas seguintes condições (Sposito, 1981):

- a) que a variação da energia livre padrão para a reação de troca seja zero, ($\Delta G^\circ = 0$).
- b) que a fase trocadora possua propriedades de solução sólida ideal, ou seja, que os coeficientes de atividade dos cátions na fase trocadora tenham valor unitário. Desta forma, a troca de cátions não exibirá seletividade se a constante de equilíbrio termodinâmico ou, nestas condições, se o próprio coeficiente de seletividade for igual a unidade. De uma comparação entre a isoterma obtida experimentalmente e a isoterma não preferencial podem ser tiradas conclusões a respeito da preferência de uma fase trocadora por um determinado cátion.

A temperatura em que a reação de troca se processa exerce influência sobre a seletividade de adsorção iônica. Sparks & Liebhardt (1982), estudando os efeitos da temperatura sobre o equilíbrio da reação de troca $K^+ - Ca^{2+}$ em solos ricos em argilominerais do tipo 2:1, e Chitolina (1993), estudando o equilíbrio da mesma reação em solos e argilas cauliniticos, observaram diminuições nos coeficientes de seletividade com o aumento da temperatura na qual a reação se processou. Isto correspondeu a uma

redução na quantidade adsorvida de K^+ , com um conseqüente aumento de sua concentração na solução de equilíbrio e, ao mesmo tempo, a um incremento nos teores de Ca^{2+} adsorvido com a diminuição na concentração desse cátion na solução.

A elevada seletividade ao cátion K^+ , exibida por alguns sítios de adsorção existentes em certos argilominerais do tipo 2:1, deve-se ao fato de tais sítios serem acessíveis apenas a íons de menor tamanho como o próprio K^+ e o NH_4^+ (Sparks & Liebhardt, 1982). Com o aumento da temperatura a camada de hidratação do Ca^{2+} seria reduzida e, assim, este cátion passaria a competir com o K^+ pelos mesmos pontos de adsorção, sendo, devido ao seu maior estado de oxidação, adsorvido em proporção maior a que seria em temperaturas mais baixas. Isto teria como conseqüência um decréscimo na seletividade ao K^+ .

Em um estudo que envolveu as variações temporais e espaciais associadas à força iônica da solução do solo, bem como a influência das diferentes práticas de manejo sobre este parâmetro, Edmeades et al. (1985) verificaram que as forças iônicas das soluções extraídas de diferentes solos da Nova Zelândia apresentaram valores que variaram entre 0,003 a 0,016 mol L⁻¹, com um valor mais típico de 0,005 mol L⁻¹. Os resultados obtidos por estes autores foram semelhantes aos obtidos por Gillman & Bell (1978) para solos intemperizados das regiões de clima tropical.

Lavorenti et al. (1997), estudando a influência da força iônica da solução trocadora sobre o equilíbrio da reação de troca K^+-Ca^{2+} , verificaram que a posição das isotermas de adsorção foi bastante afetada pela variação da força iônica da fase líquida. Conseqüentemente, os parâmetros termodinâmicos calculados a partir destas isotermas apresentaram valores muito diferentes considerando-se uma mesma reação e uma mesma fase trocadora. Desse modo, em estudos de equilíbrio de troca iônica grande atenção deve ser dada à força iônica da solução trocadora, uma vez que os resultados obtidos serão tão mais realísticos quanto mais próxima for a força iônica da solução trocadora da força iônica média da solução do solo.

2.5 Desenvolvimento termodinâmico para o equilíbrio de troca de cátions

Argersinger et al. (1950) foram os primeiros a aplicar os princípios termodinâmicos aos estudos de equilíbrio de troca iônica. Estes autores utilizaram a lei de ação das massas tratando a fase trocadora, no caso resina, como uma solução sólida não ideal, ampliando o uso da equação de Vanselow para o caso de trocadores não ideais através da introdução de coeficientes de atividade (f_i) para os íons adsorvidos, os quais são dados por:

$$f_i = \frac{a_{iads}}{\bar{E}_i} \quad (8)$$

em que

f_i = coeficiente de atividade para o íon adsorvido;

a_{iads} = atividade do íon adsorvido;

$\bar{E}_i$ = fração equivalente do íon adsorvido.

Posteriormente, Gaines & Thomas (1953) aperfeiçoaram o tratamento de Argersinger et al. (1950), aplicando-o a minerais de argila. Incluíram um termo para a correção dos efeitos do solvente nas equações de troca e utilizaram para quantificação dos cátions adsorvidos a fração equivalente.

2.5.1 Constante de equilíbrio termodinâmico (K_t)

Aplicando-se o tratamento de Gaines e Thomas à equação (2) obtém-se:

$$K_t = \frac{f_B^u \bar{E}_B^u a_A^v}{f_A^v \bar{E}_A^v a_B^u} \quad (9)$$

Substituindo-se a igualdade dada pela equação (4) na equação (9) obtém-se :

$$K_t = \frac{f_B^u}{f_A^v} k_c \quad (10)$$

Através do tratamento matemático da equação (10), apresentado no trabalho de Gaines & Thomas (1953), chega-se a uma equação que permite o cálculo da constante de equilíbrio termodinâmico, a qual é dada por:

$$\ln K_t = (u - v) + \int_0^1 \ln k_c d\bar{E}_B \quad (11)$$

Integrando-se portanto $\bar{E}_B$, variando de 0 a 1, K_t pode ser calculada.

2.5.2 Variação da energia livre de troca (ΔG°)

Além da constante de equilíbrio termodinâmico K_t , costuma-se expressar a preferência da fase trocadora por um determinado cátion através da função energia livre. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) para uma reação de troca catiônica expressa a seletividade global de uma fase trocadora por um determinado cátion, em temperatura e pressão constantes. O valor de ΔG° de uma reação indica a espontaneidade do processo. Para uma reação de troca $A_{ads} \rightarrow B_{ads}$ por exemplo, um valor negativo para ΔG° indica que o cátion B é preferencialmente adsorvido e que o processo é espontâneo (Goulding, 1983). O cálculo de ΔG° é feito através da seguinte equação (Moore, 1976):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_t \quad (12)$$

em que R = constante universal dos gases perfeitos ($8,32433 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

T = temperatura absoluta.

Em consequência da diminuição dos valores dos coeficientes de seletividade com o aumento da temperatura, a constante de equilíbrio termodinâmico sofre uma redução que se reflete em uma menor espontaneidade para a reação de troca $K^+ - Ca^{2+}$, ou seja, com o aumento da temperatura os valores de ΔG° tornam-se menos negativos (Chitolina, 1993, Hundal & Pasricha, 1994).

2.5.3 Coeficientes de atividade dos íons adsorvidos (f_i)

O coeficiente de atividade de um íon adsorvido (f_i) diz respeito à fugacidade desse íon. Fugacidade é o grau de liberdade que um íon tem para deixar o estado adsorvido em relação a um estado padrão unitário de máxima liberdade. Gráficos de f_i versus a fração equivalente do íon adsorvido mostram como essa “liberdade” se altera durante a troca, podendo indicar assim heterogeneidade de troca (Goulding, 1983). Apesar de os coeficientes de atividade dos cátions adsorvidos não poderem ser medidos experimentalmente, pode-se calculá-los com os coeficientes de seletividade, através de equações que aparecem na dedução de Gaines & Thomas (1953) para a obtenção de K_r .

Considerando-se a reação geral representada pela equação (1) tais equações são representadas por:

$$u \ln f_B = (1 - \bar{E}_B)(u - v - \ln k_c) + \int_{\bar{E}_B}^1 \ln k_c d\bar{E}_B \quad (13)$$

$$v \ln f_A = \bar{E}_B [\ln k_c - (u - v)] - \int_0^{\bar{E}_B} \ln k_c d\bar{E}_B \quad (14)$$

Sposito (1981) considera que os coeficientes de atividade dos íons adsorvidos calculados através das equações (13) e (14) não são verdadeiros coeficientes de atividade porque são definidos através de frações equivalentes e não por frações molares de acordo com o proposto por Vanselow (1932). Contudo, apesar de os valores absolutos dos

coeficientes de atividade não serem os mesmos, gráficos de f_i versus $\bar{E}_i$ ou f_i versus $\bar{N}_i$ são muitos parecidos e resultam em conclusões semelhantes (Goulding, 1983).

2.6 Aplicação da termodinâmica para a troca K^+ - Ca^{2+} em solos e argilas

Para uma reação de troca heterovalente como a que envolve os íons K^+ - Ca^{2+} , não é adequado o uso da isoterma de troca para atribuir seletividade porque ela varia com a força iônica e pode mostrar histerese, ou seja, as reações de troca direta e inversa não são as mesmas (Goulding, 1983). Portanto, a seletividade global é melhor verificada através de K_t ou ΔG^0 , e as mudanças de seletividade durante o processo de troca são melhores explicadas através de um gráfico de $\ln k_c$ versus a saturação de K^+ ($\bar{E}_K$).

Dentre os estudos de equilíbrio de troca iônica em solos desenvolvidos especificamente para a reação de troca K^+ - Ca^{2+} , estão: Deist & Talibudeen (1967a,b), Jensen & Babcock (1973), Mehta et al. (1983), Goulding & Talibudeen (1984a,b), Jardine & Sparks (1984), Poonia et al. (1986), Chaves & Kinjo (1988), Rhue & Mansell (1988), Loyola & Pavan (1989), Poonia & Niederbudde (1990), Dhillon & Dhillon (1991a,b), Leandro (1992), Parfitt (1992), Chitolina (1993), Hundal & Pasricha (1994), Salazar et al. (1995), Naidu et al. (1996) e Lavorenti et al. (1997). Em argilas tem-se os trabalhos de Hutcheon (1966), Jensen (1973), Bittencourt et al. (1978), Udo (1978), Goulding & Talibudeen (1980), Jardine & Sparks (1984), Levy et al. (1988), Chitolina (1993) e Lavorenti et al. (1996).

A grande maioria dos trabalhos realizados com solos e argilominerais isolados do tipo 1:1 ou 2:1 demonstra que há maior preferência de adsorção pelo K^+ em relação ao Ca^{2+} , independentemente da natureza da fase trocadora. Além disso, observou-se que esta preferência é maior principalmente em baixas saturações de K^+ adsorvido.

Os argilominerais do tipo 2:1 apresentam três posições de pontos de troca de cátions com diferentes níveis de afinidade de adsorção de K^+ (Mielniczuk, 1981). As cargas negativas localizadas nas superfícies planas externas, também conhecidas como cargas da posição “p” (planar), apresentam seletividade muito baixa para o K^+ . As cargas

da posição “e” (externa) são aquelas situadas junto às bordas das partículas; nestas o K^+ é retido com uma força maior que na posição “p”. As cargas da posição “i” (interna) são aquelas situadas entre as unidades cristalográficas. O K^+ é retido preferencialmente nestas cargas em relação aos demais cátions com raio hidratado maior. Todos os sítios de adsorção dos argilominerais do tipo 1:1 e da matéria orgânica seriam em termos funcionais do tipo “p”, ou seja, não apresentariam seletividade para o K^+ (Mengel & Kirkby, 1982),

A fixação de K^+ na caulinita é impossível, sendo que a preferência por K^+ , quando ocorrer, deve-se à pequena quantidade de vermiculita e mica presentes como impurezas junto a este argilomineral (Ferris & Jepson, 1975). Contudo, nos trabalhos de Jensen (1973), Udo (1978) e Levy et al. (1988), a presença de impurezas de argilominerais do tipo 2:1 resultando na adsorção preferencial de K^+ em relação ao Ca^{2+} observada nos mesmos não pode ser utilizada para uma completa explicação do fenômeno, visto que empregaram-se nos estudos argilas padrão (Jensen, 1973; Levy et al., 1988) ou argilas oriundas de solos altamente intemperizados (Udo, 1978) onde a presença de argilominerais do tipo 2:1 é mais difícil.

A presença de sítios específicos de adsorção e o menor grau de hidratação dos cátions K^+ , que provavelmente superariam o efeito do estado de oxidação dos cátions Ca^{2+} , têm sido uma outra maneira de explicar esta seletividade. Jensen (1973), trabalhando com caulinita, sugeriu que os sítios de troca com diferentes afinidades por K^+ podem explicar a adsorção preferencial deste cátion por este argilomineral. Atribuiu também a mais forte ligação do K^+ comparada ao Ca^{2+} , parcialmente, à presença de sítios de adsorção específicos e a um menor volume de hidratação do cátion K^+ .

2.7 Influência da matéria orgânica sobre a reação de troca K^+ - Ca^{2+}

Salmon (1964) verificou a adsorção preferencial de cátions divalentes pela matéria orgânica em relação ao K^+ . O estabelecimento de ligações mais fortes entre o cátion Ca^{2+} e a matéria orgânica foi relatado também por Naylor & Overstreet (1969) e van Bladel & Gheyi (1980).

Olk et al. (1995) determinaram o coeficiente de seletividade de Gapon para a reação de troca $K^+ - Ca^{2+}$ utilizando dois tipos de ácidos húmicos como fase trocadora e verificaram adsorção preferencial do íon divalente por ambos os trocadores, que, por sua vez, apresentaram diferentes comportamentos quanto a esta adsorção preferencial devido às suas naturezas distintas.

Evangelou & Blevins (1985) e Evangelou et al. (1986), estudando o efeito do teor de matéria orgânica do solo sobre a adsorção de cátions monovalentes, verificaram que a afinidade da fase trocadora pelos íons de K^+ e NH_4^+ diminuiu com o aumento do teor de matéria orgânica do solo; além disso, observaram também que a redução da afinidade ocorreu em maior grau com o cátion NH_4^+ .

Sparks & Liebhardt (1982) observaram maior seletividade de adsorção de K^+ nos horizontes subsuperficiais, com menores teores de matéria orgânica, do que nos superficiais.

Jardine & Sparks (1984) verificaram, para um sistema no qual se observou a inversão da preferência de adsorção com o aumento na saturação de K^+ na fase trocadora, que a destruição da matéria orgânica promoveu um incremento na adsorção preferencial de K^+ , verificada em baixas saturações deste íon na fase trocadora, e uma redução na seletividade ao Ca^{2+} , observada em maiores saturações de K^+ no complexo sortivo.

Goulding & Talibudden (1984b) observaram um considerável decréscimo na adsorção preferencial de K^+ em parcelas experimentais submetidas exclusivamente à adubação orgânica em experimentos de longa duração.

Estudando os efeitos do cultivo sobre a composição da solução de alguns solos australianos, Naidu et al. (1996) verificaram que, para uma mesma profundidade de amostragem, a seletividade da fase trocadora pelo íon K^+ em relação ao cátion Ca^{2+} em algumas áreas nativas foi maior do que a observada em áreas cultivadas adjacentes, cujos teores de matéria orgânica eram mais baixos do que os das primeiras. Por outro lado, observou-se também neste trabalho que em algumas áreas o decréscimo do teor de

carbono orgânico com a profundidade foi acompanhado de um incremento na adsorção preferencial de K^+ .

Evangelou & Blevins (1988) verificaram que, embora o K^+ tenha sido preferencialmente adsorvido em relação aos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , houve uma diminuição no valor do coeficiente de seletividade de Gapon com o aumento do teor de matéria orgânica no solo.

Mehta et al. (1983) observaram um decréscimo na adsorção preferencial de potássio em amostras de solos florestais tratadas com peróxido de hidrogênio.

Poonia et al. (1986) observaram um incremento na adsorção preferencial de potássio em solos que receberam adubação orgânica.

Poonia & Niederbudde (1990), estudando o efeito da matéria orgânica nativa do solo sobre o equilíbrio da reação de troca K^+-Ca^{2+} , obtiveram adsorção preferencial de potássio para todos os solos estudados; além disso, verificaram que o tratamento de amostras com peróxido de hidrogênio resultou no aumento desta seletividade em alguns solos, ao passo que em outros, causou uma diminuição dos coeficientes de seletividade indicativos da adsorção preferencial de K^+ .

A influência da matéria orgânica sobre a seletividade de adsorção iônica tem sido explicada com base no papel que desempenha em relação ao tamanho e estabilidade dos tactóides, que correspondem a lâminas agrupadas de argilominerais (Mehta, 1983). Considera-se que os sítios de adsorção podem se dividir em dois grupos: externos, facilmente acessíveis a todos os íons, e os internos, acessíveis apenas a certos íons que apresentam raio iônico hidratado compatível com a geometria dos mesmos. Estes últimos recebem a denominação de sítios específicos. A matéria orgânica favorece a agregação dos tactóides e, conseqüentemente, um aumento na proporção dos sítios internos para os externos. Assim, em relação aos íons K^+ e Ca^{2+} , o K^+ teria sua adsorção favorecida pela matéria orgânica em virtude de seu raio iônico hidratado ser compatível com a geometria dos sítios internos.

Considerando-se os trabalhos acima mencionados, verifica-se que não há uma unanimidade acerca da influência da matéria orgânica sobre o equilíbrio da reação de troca $K^+ - Ca^{2+}$. Provavelmente, tal fato se deva a sua complexa e variável composição, bem como à marcante influência de características do solo sobre seu comportamento físico-químico.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Solos

Para a elaboração do presente trabalho procurou-se utilizar solos que apresentassem teores contrastantes de matéria orgânica. Neste contexto, foram coletadas seis amostras superficiais (0-20cm) de solos pertencentes a cinco classes distintas. Quatro delas foram coletadas no Campus “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo, em Piracicaba, e, as outras duas, na Estação Experimental de Pariquera-Açu do Instituto Agrônômico de Campinas, situada no Vale do Ribeira, sudeste do estado de São Paulo.

Os solos cujas amostras foram coletadas em Piracicaba pertencem, de acordo com o levantamento de solos do Campus “Luiz de Queiroz” (Vidal Torrado & Sparovek, 1993)¹, às classes Latossolo Vermelho Escuro (LE), Terra Roxa Estruturada (TR), Brunizém Avermelhado (BA) e Gley Húmico (HG); a coleta de amostras em Pariquera-Açu. foi efetuada áreas distintas que apresentavam solos originalmente pertencentes à classe Solo Orgânico (HO), de acordo com levantamento detalhado dos solos da estação experimental efetuado por Sakai & Lepsch (1984). Embora apresentem solos pertencentes originalmente à uma mesma classe, estas áreas vêm sendo manejadas de formas diferentes; em uma delas a última calagem foi realizada há cinco anos com a aplicação de 12 t ha⁻¹ de calcário, ao passo que na outra nunca se realizou esta prática. Considerando esta diferença de manejo, coletou-se uma amostra na área em que se efetuou a calagem e outra na área que nunca recebeu calcário.

Uma vez coletadas, as amostras foram secas ao ar, passadas em peneira de 2mm de malha, caracterizadas química, física e mineralogicamente e submetidas ao estudo de equilíbrio de troca iônica.

1- VIDAL TORRADO, P. ; SPAROVEK, G. Mapa pedológico detalhado 1:10.000 do Campus “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba. 1993. (não publicado).

3.2 Caracterização química dos solos

Os solos empregados no presente estudo foram caracterizados quimicamente quanto:

- ao teor de matéria orgânica, empregando-se o método colorimétrico;
- aos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis, através de extração com resina trocadora de íons e determinação por espectrofotometria de absorção atômica;
- ao teor de K^+ trocável, através de extração com resina trocadora de íons e determinação por fotometria de emissão de chama;
- ao teor de Al^{3+} trocável, através de extração com KCl 1 mol L^{-1} e determinação por volumetria de neutralização;
- acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$), através do método potenciométrico, empregando-se a solução SMP;
- pH em água na proporção 1:2,5 (solo:solução), pelo método potenciométrico;
- pH em KCl 1 mol L^{-1} na proporção 1:2,5 (solo:solução), pelo método potenciométrico;

Com base nos resultados analíticos foram obtidos ainda os seguintes parâmetros:

- CTC efetiva, correspondente à soma dos teores de bases trocáveis com o de Al^{3+} trocável;
- CTC potencial, correspondente à soma das bases trocáveis com a acidez potencial;
- ΔpH correspondente à diferença entre o pH determinado em KCl 1 mol L^{-1} e o pH determinado em água.

3.3 Caracterização física

Os solos foram fisicamente caracterizados quanto à granulometria empregando-se o método do densímetro (Bouyoucos, 1951) e quanto à superfície específica (S.E.) através da técnica da retenção do éter monoetílico do etileno glicol (EMEG) proposta por Heilman et al. (1965) com algumas modificações. Esta determinação foi realizada da seguinte maneira:

- as amostras de solo foram passadas em peneira de 0,5mm de malha e secas em estufa a 110°C por 24 horas, com o objetivo de se substituir a pré-secagem das amostras com pentóxido de fósforo, conforme proposição de Ratner-Zohar et al. (1983);
- pesou-se 0,5000g de cada amostra seca, transferiu-se esta massa para um porta amostra com 0,5cm de altura e 4cm de diâmetro que foi colocado em dessecador por uma hora;
- após este período, os conjuntos foram pesados e 0,5 mL de EMEG foi lentamente aplicado sobre a amostra devidamente espalhada no porta-amostra;
- os conjuntos foram transferidos, em número de seis, para um dessecador com 25cm de diâmetro interno contendo CaCl_2 anidro, submetendo-se o seu interior ao grau de vácuo correspondente ao mínimo possível (0,05cmHg) com a bomba de vácuo disponível, por 45 minutos;
- vinte e quatro horas após a primeira aplicação de vácuo os conjuntos foram pesados à cada duas horas, intercaladas pela aplicação de 45min de vácuo. Admitiu-se que a máxima retenção de EMEG foi atingida quando a diferença entre duas pesagens consecutivas foi menor que 0,002g.
- a superfície específica foi calculada através da seguinte expressão:

$$\text{S.E. (m}^2 \text{ g}^{-1}) = \text{EMEG (g g}^{-1} \text{ de solo)} / 0,000286 \text{ g m}^{-2} \quad (15)$$

sendo o valor 0,000286 referente à massa de EMEG em gramas necessária para a formação de um camada monomolecular dessa substância, com 1m² de área, na superfície do argilomineral montmorilonita.

3.4 Caracterização mineralógica

Com o objetivo de se fazer inferências acerca da mineralogia da fração argila dos solos estudados procedeu-se ao ataque sulfúrico dos mesmos para a obtenção dos elementos necessários ao cálculo do índice Ki. Para tanto, adotou-se o método descrito em Embrapa (1979).

3.5 Estudo do equilíbrio de troca iônica

Para o estudo do equilíbrio da reação de troca iônica envolvendo os íons K^+ e Ca^{2+} foi utilizada uma adaptação da metodologia proposta por Udo (1978):

- 2,00 g de cada amostra de solo foram transferidos para tubos de centrífuga de 50ml de capacidade e de massas previamente conhecidas, formando-se um conjunto de oito tubos por solo;
- a cada tubo foram adicionados 25 mL de uma solução pertencente a um conjunto de oito soluções trocadoras de cloreto de potássio e cloreto de cálcio com diferentes frações equivalentes e de força iônica (I) constante e igual a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Tabela 1), conforme proposição de Jensen & Babcock (1973);
- Os tubos foram agitados por 30 minutos a temperatura ambiente, centrifugados por 5 minutos a 15000rpm e, em seguida, o sobrenadante de cada tubo foi descartado;
- 25 ml da mesma solução trocadora foram novamente adicionados aos respectivos tubos que, por sua vez, foram novamente agitados e centrifugados, procedendo-se ao descarte dos sobrenadantes.

Tabela 1- Soluções trocadoras empregadas no estudo do equilíbrio de troca K^+ - Ca^{2+} .

Solução trocadora	E_{K^+}	K^+	Ca^{2+}
		(meq L ⁻¹)	
1	0,000	0,000	6,660
2	0,143	1,000	6,000
3	0,333	2,500	5,000
4	0,500	4,000	4,000
5	0,778	7,000	2,000
6	0,895	8,500	1,000
7	0,931	9,000	0,660
8	1,000	10,000	0,000

$$*E_K = K^+ (\text{meq } L^{-1}) / [K^+ (\text{meq } L^{-1}) + Ca^{2+} (\text{meq } L^{-1})]$$

Após testes preliminares, estas operações foram repetidas por 15 vezes; na décima quinta vez o sobrenadante foi recolhido e procedeu-se à determinação dos teores de K^+ e Ca^{2+} no mesmo. Obteve-se a indicação de que a reação de troca atingiu o equilíbrio pelo fato dos teores encontrados para estes íons terem sido semelhantes aos das soluções adicionadas. Uma vez constatado o equilíbrio, os conjuntos tubo-solo foram pesados com o objetivo de se determinarem os volumes remanescentes das soluções trocadoras, cujas massas específicas foram consideradas unitárias.

Os cátions K^+ e Ca^{2+} , adsorvidos e presentes nas soluções remanescentes, foram quantificados mediante duas extrações sucessivas com solução de acetato de amônio 1 mol L^{-1} a pH 7. A determinação das concentrações de Ca^{2+} e de K^+ nos extratos obtidos efetuada, respectivamente, por espectrofotometria de absorção atômica e por fotometria de emissão de chama.

Os teores adsorvidos de K^+ e Ca^{2+} foram obtidos descontando-se dos teores totais as contribuições das soluções remanescentes, conhecidas a partir de suas concentrações e massas, levando-se em consideração, como acima mencionado, que as mesmas apresentassem massa específica unitária.

A saturação preliminar da fase trocadora com um dos íons em estudo é uma prática recomendada nos estudos de troca iônica. Assim, grande parte dos trabalhos envolvendo os íons K^+ e Ca^{2+} foram feitos com fases trocadoras previamente homoionizadas com Ca^{2+} . Lavorenti et al. (1996) estudando o efeito da saturação e da não saturação da fase trocadora no equilíbrio da reação de troca K^+-Ca^{2+} verificaram que a saturação pode ser suprimida uma vez que os resultados obtidos com e sem a sua realização foram bastante semelhantes. Com base nesta observação, não se procedeu a saturação da fase trocadora com Ca^{2+} neste trabalho.

3.6 Tratamento dos resultados

3.6.1 Isotermas de adsorção de cátions

A reação de troca iônica em consideração no presente trabalho pode ser representada pela seguinte equação:

sendo os subscritos **ads.** e **sol.** indicativos de íon na fase trocadora e íon em solução, respectivamente.

As frações equivalentes de K^{+} na fase trocadora ($\bar{E}_K$) e na solução (E_K) são definidas por:

$$\bar{E}_K = \text{K}^{+}_{\text{ads.}} / (\text{K}^{+}_{\text{ads.}} + \text{Ca}^{2+}_{\text{ads.}}) \quad (17)$$

$$E_K = \text{K}^{+}_{\text{sol.}} / (\text{K}^{+}_{\text{sol.}} + \text{Ca}^{2+}_{\text{sol.}}) \quad (18)$$

com o subscrito **ads.** indicando o teor do íon na fase trocadora, expresso em meq $(100\text{g})^{-1}$, e o subscrito **sol.** a concentração do íon na fase solução, expressa em meq L^{-1} .

Embora o equivalente-grama não seja adotado pelo Sistema Internacional de Unidades, manteve-se o seu uso em alguns pontos deste trabalho pelo fato do tratamento de Gaines & Thomas (1953), empregado neste estudo, estabelecer o uso da fração equivalente para a quantificação dos íons adsorvidos em substituição à fração molar, como proposto inicialmente por Vanselow (1932).

Colocando-se os valores de E_K no eixo das abcissas, os valores de $\bar{E}_K$ no eixo das ordenadas e unindo-se os pontos, foram obtidas as isotermas experimentais de adsorção para o sistema de troca em estudo.

Sendo a reação de troca $\text{K}^{+}\text{-Ca}^{2+}$ heterovalente, calculou-se a isoterma de adsorção não preferencial através da equação (5), a qual, aplicada ao sistema em estudo, é dada por:

$$\bar{E}_K = \left[1 + \frac{2}{\tau \text{TN}} \left(\frac{1}{E_K^2} - \frac{1}{E_K} \right) \right]^{-1/2} \quad (19)$$

3.6.2 Coeficientes de seletividade

Aplicando-se a equação (2) ao sistema em estudo, a constante de equilíbrio termodinâmico (K_t) pode ser expressa por:

$$K_t = \frac{a_{K(ads.)}^2 a_{Ca(sol)}}{a_{Ca(ads.)} a_{K(sol.)}^2} \quad (20)$$

em que :

$a_{K(ads.)}$ e $a_{Ca(ads.)}$ correspondem, respectivamente, às atividades dos cátions K^+ e Ca^{2+} na fase trocadora ;

$a_{K(sol.)}$ e $a_{Ca(sol.)}$ correspondem, respectivamente, às atividades dos cátions K^+ e Ca^{2+} na solução.

De acordo com Gaines & Thomas (1953) as atividades dos cátions adsorvidos são dadas por:

$$a_{K(ads.)} = f_K \bar{E}_K \quad (21)$$

$$a_{Ca(ads.)} = f_{Ca} \bar{E}_{Ca} \quad (22)$$

sendo f_K e f_{Ca} os coeficientes de atividade dos íons potássio e cálcio adsorvidos, respectivamente.

Substituindo-se (21) e (22) em (20) obtém-se:

$$K_t = \frac{f_K^2 \bar{E}_K^2 a_{Ca(sol)}}{f_{Ca} \bar{E}_{Ca} a_{K(sol.)}^2} \quad (23)$$

O coeficiente de seletividade (k_c) para o sistema de troca K^+ - Ca^{2+} foi calculado com a equação (27), obtida com a aplicação da equação (4) à reação em estudo:

$$k_c = \frac{\bar{E}_K^2 a_{Ca(sol)}}{\bar{E}_{Ca} a_{K(sol)}^2} \quad (24)$$

Considerando-se que:

$$a_{K(sol)} = [K^+] \gamma_K \quad (25)$$

$$a_{Ca(sol)} = [Ca^{2+}] \gamma_{Ca} \quad (26)$$

onde:

$[K^+]$ e $[Ca^{2+}]$ correspondem, respectivamente, às concentrações molares de K^+ e Ca^{2+} na solução.

γ_K e γ_{Ca} correspondem, respectivamente, aos coeficientes de atividade dos cátions K^+ e Ca^{2+} em solução.

Substituindo-se as equações (25) e (26) em (24) obtém-se:

$$k_c = \frac{\bar{E}_K^2 [Ca^{2+}] \gamma_{Ca}}{\bar{E}_{Ca} [K^+]^2 \gamma_K^2} \quad (27)$$

Os coeficientes de atividade γ foram calculados com o uso da equação (6).

A partir de cada isoterma de troca foram obtidos por interpolação valores de frações equivalentes de potássio em solução (E_K) para os seguintes valores de $\bar{E}_K$: 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80 e 0,90. Com os valores obtidos para E_K foram obtidas as concentrações de K^+ e Ca^{2+} na solução, sendo as mesmas expressas em mol L^{-1} , e com estes valores, calculados os coeficientes de seletividade para cada um dos valores de $\bar{E}_K$ acima mencionados com o emprego da equação (27).

3.6.3 Constante de equilíbrio termodinâmico

A constante de equilíbrio termodinâmico foi calculada através da equação (11), que aplicada ao sistema em estudo, adquiriu a seguinte forma:

$$\ln K_t = 1 + \int_0^1 \ln k_c d\bar{E}_K \quad (28)$$

O cálculo da integral envolvida na equação (28) foi efetuado utilizando-se a regra trapezoidal.

3.6.4 Cálculo da energia livre de Gibbs

Conhecendo-se o valor da K_t para a reação em cada solo, pode-se então calcular a respectiva variação da energia livre de troca (ΔG^0) através do emprego da equação (12).

3.6.5 Coeficientes de atividade dos íons adsorvidos

Os coeficientes de atividade para os íons K^+ e Ca^{2+} adsorvidos, simbolizados respectivamente por f_K e f_{Ca} , foram calculados através das equações (13) e (14). Considerando-se o sistema de troca em estudo, tais equações passaram a:

$$2\ln f_K = (1 - \bar{E}_K)(1 - \ln k_c) + \int_{\bar{E}_K}^1 \ln k_c d\bar{E}_K \quad (29)$$

$$\ln f_{Ca} = \bar{E}_K[\ln k_c - 1] - \int_0^{\bar{E}_K} \ln k_c d\bar{E}_K \quad (30)$$

As integrais envolvidas nas equações acima foram calculadas com o emprego da regra trapezoidal.

O experimento foi conduzido adotando-se o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 6 X 8 (seis solos e oito soluções trocadoras) com duas repetições.

Os quadros de análise de variância e os cálculos efetuados são apresentados no Apêndice deste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características químicas, físicas e mineralógicas dos solos estudados

Os solos empregados neste estudo foram escolhidos de forma a apresentarem teores contrastantes de matéria orgânica. Na Tabela 2 pode-se observar que os solos estudados diferenciaram-se quanto aos seus teores de matéria orgânica, com exceção dos solos Brunizém Avermelhado e Latossolo Vermelho Escuro. Entretanto, a inclusão de ambos neste estudo foi feita com o objetivo de se observar seus comportamentos no tocante a seletividade de troca iônica, considerando-se as diferenças que apresentam quanto às demais características químicas e mineralógicas. A influência do manejo sobre o teor de matéria orgânica do solo pode ser notada ao se comparar o teor da mesma nos Solos Orgânicos utilizados neste trabalho. Verifica-se que a amostra coletada na área que foi submetida à calagem apresenta um menor teor de matéria orgânica que aquela coletada na área que nunca recebeu corretivo. Embora ambas as áreas venham sendo cultivadas convencionalmente, o que segundo Dalal (1989) já contribui para a redução do teor de carbono orgânico da camada superficial, pode-se inferir que a diferença observada se deva à realização da calagem em uma delas, uma vez que esta prática favorece a mineralização da matéria orgânica.

Todas as amostras estudadas, com exceção à referente ao solo Gley Húmico, apresentaram o Ca^{2+} como cátion predominante no complexo de troca.

Os valores negativos para o parâmetro ΔpH indicaram que todos os solos apresentaram carga superficial líquida negativa. O Latossolo Vermelho Escuro e o Solo

Tabela 2 - Características químicas dos solos estudados

Solo	pH		Δ pH	g dm ⁻³			mmol _c dm ⁻³							CTC		m	V
	H ₂ O	KCl		M.O	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	S	CTC Eft.	CTC Pot.					
TR	6,47	5,56	-0,91	29	1,2	51	11	0	28	63,2	63,2	91,2	0	69			
BA	6,37	5,00	-1,37	50	1,0	255	90	0	52	346	346	398,0	0	87			
LE	5,98	5,31	-0,67	51	6,7	101	34	2	42	141,7	143,7	183,7	1	77			
HO-calagem	5,22	4,16	-1,06	68	1,3	63	8	2	109	72,3	74,3	181,3	3	40			
HG	4,06	3,66	-0,40	80	2,0	8	3	58	228	13	71,0	241,0	82	5			
HO	4,73	3,84	-0,89	122	1,9	52	25	10	166	78,9	88,9	244,9	11	32			

Orgânico submetido à calagem apresentaram, respectivamente, textura média arenosa (15-24% de argila) e muito argilosa (maior que 60% de argila), enquanto que os demais solos se caracterizaram por apresentarem textura argilosa (35-59% de argila) (Tabela 3). Os valores obtidos para a superfície específica apresentaram certa correspondência com os teores de matéria orgânica e argila dos solos, bem como com a mineralogia de suas frações argila.

Na Tabela 4 são apresentados os valores do índice Ki calculados a partir dos teores de SiO_2 e Al_2O_3 obtidos através do ataque sulfúrico das amostras. Pode-se verificar que os solos Brunizém Avermelhado e Gley Húmico apresentaram índices Ki maiores que o do argilomineral caulinita, ou seja, maiores que 2,00, o que indica a presença de argilominerais do tipo 2:1 na fração argila destes solos. Os índices Ki dos demais solos sugerem que as frações argila dos mesmos apresentam em sua constituição predominância de caulinita e de óxidos de ferro e alumínio.

O solo Brunizém Avermelhado destaca-se em relação aos demais pelo seu elevado teor de Ca^{2+} , sua elevada CTC e pelo maior índice Ki. Tais características são, de acordo com Oliveira et al.(1992), decorrentes do fato deste solo originar-se de rochas básicas, gnaisses de caráter básico, calcários e outros materiais ricos em cátions bivalentes e da significativa presença de argilominerais com alta atividade, como a montmorilonita e a vermiculita, em sua fração argila.

Tabela 3 - Caracterização granulométrica e superfície específica dos solos estudados

Solo	Areia	Silte	Argila	S.E
	-----g kg ⁻¹ -----			m ² g ⁻¹
TR	420	180	400	35,66
BA	210	310	480	55,01
LE	630	130	240	48,95
HO-calagem	50	210	740	61,89
HG	200	260	540	51,05
HO	270	240	490	100,35

Tabela 4 - Resultados do ataque sulfúrico nos diferentes solos

Solo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ki
	g kg ⁻¹			
TR	110,62	100,82	100,75	1,83
BA	160,00	80,26	130,64	3,29
LE	60,40	60,78	70,56	1,60
HG	250,20	180,76	10,48	2,28
HO	160,20	140,07	10,79	1,96

4.2 Cátions adsorvidos e frações equivalentes

Os teores trocáveis de potássio e cálcio na condição de equilíbrio nos diferentes solos e para cada solução trocadora são apresentados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

As concentrações de potássio e cálcio nas soluções de equilíbrio são apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 16 e 17 do Apêndice deste trabalho.

Tabela 5- Teores trocáveis de potássio nos diferentes solos na condição de equilíbrio, para cada fração equivalente de K⁺ em solução (E_K)

E _K	TR	BA	LE	HO-cal.	HG	HO
	K ⁺ (mmol _c kg ⁻¹)					
0,000	0,40a	0,90a	1,20a	1,00a	1,20a	1,30a
0,143	3,20c	20,1a	5,50bc	7,60b	6,10bc	6,80bc
0,333	6,20d	40,9a	8,80cd	14,9b	10,2c	11,7bc
0,500	8,60d	60,0a	14,1c	20,5b	15,6c	17,2bc
0,778	14,9e	109,3a	22,2d	33,7b	22,8d	29,5c
0,895	18,7e	148,9a	27,7d	44,6b	29,2d	38,3c
0,931	19,0d	167,6a	27,0c	51,0b	30,7c	51,1b
1,000	33,3e	224,3a	51,3d	82,6b	35,4e	77,1c

Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

Comparações feitas na linha. DMS = 3,80 mmol_c kg⁻¹ K⁺. C.V = 3,71%

Com relação aos cátions adsorvidos, verifica-se que os teores de K^+ aumentaram (Tabela 5) e os de Ca^{2+} diminuíram (Tabela 6) com o aumento da fração equivalente de K^+ na solução (E_K), razão pela qual os valores das frações equivalentes de K^+ na fase trocadora ($\bar{E}_K$) também aumentaram (Tabela 7), fato este que está de acordo com a lei de ação das massas.

Pode-se notar que apesar da reação ter atingido o estado de equilíbrio, o que se verifica pela semelhança entre as concentrações de potássio e cálcio das soluções trocadoras aplicadas e obtidas na 15ª agitação (Tabelas 16 e 17), os teores de Ca^{2+} nas amostras tratadas com a solução trocadora 8 foram diferentes de zero, teor teoricamente esperado. O mesmo ocorreu em relação aos teores de K^+ nas amostras que receberam a solução 1. Algo semelhante foi observado no trabalho de Salazar et al. (1995).

Considerando-se que a execução dos cálculos termodinâmicos segundo o tratamento de Gaines & Thomas (1953) requer que as frações equivalentes de potássio na fase trocadora variem de 0 para a primeira solução trocadora a 1 para a oitava solução de troca, adotou-se neste trabalho o seguinte procedimento: para cada solo descontou-se de cada teor de potássio adsorvido o teor encontrado na amostra tratada com a solução trocadora 1 de forma a se obter, para a amostra equilibrada com esta solução, uma fração equivalente de K^+ igual a 0; do mesmo modo procedeu-se com o cátion Ca^{2+} , descontando-se de todos os teores trocáveis deste cátion para um mesmo solo, o teor referente à amostra equilibrada com a solução trocadora 8, de modo a se obter uma fração equivalente de K^+ na fase trocadora tratada com esta solução igual a 1. Desse modo, foram obtidos valores aproximados para os parâmetros termodinâmicos calculados a partir destes teores.

Somando-se os teores de K^+ e Ca^{2+} para cada amostra e solução trocadora apresentados respectivamente nas Tabelas 5 e 6, pode observar-se que os valores obtidos foram, em geral, mais próximos da CTC efetiva do solo do que da potencial, ambas apresentadas na Tabela 2. Isto se deve ao fato dos cátions trocáveis não terem conseguido deslocar com grande intensidade os íons H^+ ligados por covalência.

Resultados semelhantes foram obtidos por Leandro (1992) , Chitolina (1993) e Salazar (1995).

Tabela 6 - Teores trocáveis de cálcio nos diferentes solos na condição de equilíbrio, para cada fração equivalente de K^+ em solução (E_K).

E_K	TR	BA	LE	HO-cal.	HG	HO
----- Ca^{2+} (mmol _c k g ⁻¹) -----						
0,000	58, 9e	315,4a	114,0b	84,6d	42,6f	94,7c
0,143	59,5d	305,7a	107,2b	81,4c	38,8e	85,0c
0,333	52,2d	284,0a	103,8b	75,9c	36,5e	81,5c
0,500	53,8d	272,2a	106,6b	73,0c	31,6e	71,3c
0,778	46,2d	218,6a	95,4b	65,9c	24,6e	56,4c
0,895	42,7d	176,8a	83,7b	56,0c	18,9e	45,0d
0,931	39,7c	162,0a	77,7b	48,6c	16,2d	44,6c
1,000	21,7c	107,5a	49,8b	27,5c	8,70d	21,3c

Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

Comparações feitas na linha. DMS = 9,90 mmol_c k g⁻¹ Ca^{2+} . C.V = 3,84%

Tabela 7 - Frações equivalentes aproximadas de potássio na fase tocadora ($\bar{E}_K$) para cada fração equivalente de potássio na solução (E_K), nos diferentes solos.

E_K	TR	BA	LE	HO-cal.	HG	HO
----- $\bar{E}_K$ -----						
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,143	0,069	0,088	0,070	0,109	0,140	0,079
0,333	0,160	0,185	0,124	0,223	0,246	0,148
0,500	0,204	0,264	0,185	0,299	0,386	0,241
0,778	0,371	0,494	0,315	0,460	0,576	0,446
0,895	0,466	0,681	0,438	0,605	0,734	0,610
0,931	0,509	0,754	0,480	0,703	0,797	0,682
1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

4.3 Isotermas de adsorção catiônica

Com os resultados apresentados na Tabela 7 foram traçadas as isotermas de adsorção para a reação de troca $K^+ - Ca^{2+}$, plotando-se os valores de E_K contra os de $\bar{E}_K$ e unindo-se os pontos. A Figura 1 apresenta as isotermas obtidas. A isoterma não preferencial para troca iônica heterovalente também é apresentada nesta figura, sendo seu cálculo efetuado com a equação (19).

Em uma reação de troca iônica heterovalente pode-se observar a preferência da fase trocadora por um dos íons envolvidos verificando-se o posicionamento da isoterma de adsorção experimental em relação à isoterma não preferencial. Conforme Jensen & Babcock (1973), o fato de uma isoterma experimental situar-se acima da não preferencial indica que a fase trocadora apresenta preferência pelo cátion monovalente.

Com base nas considerações anteriores e observando-se a Figura 1, verifica-se que as isotermas obtidas experimentalmente situaram-se acima da isoterma de não preferência indicando, portanto, adsorção preferencial de K^+ em relação ao Ca^{2+} em todos os solos estudados.

Resultados semelhantes foram obtidos por Jensen (1973), Jensen & Babcock (1973), Levy et al (1988), Leandro (1992), Chitolina (1993), Lavorenti et al. (1996) e Lavorenti et al. (1997) para solos e argilas onde as isotermas experimentais foram comparadas com as isotermas não preferenciais.

4.4 Coeficientes de seletividade

A partir das isotermas de adsorção de cátions foram obtidos, por interpolação, valores de E_K para valores específicos de $\bar{E}_K$ ($\bar{E}_K = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; \dots; 1,0$) e calculadas as concentrações dos cátions na solução. As Tabelas 8, 9 e 10 apresentam os valores obtidos para E_K e as respectivas concentrações molares de K^+ e Ca^{2+} na solução para cada um dos solos estudados.

Figura 1- Isothermas de adsorção catiônica. a - Terra Roxa Estruturada, b - Brunizém Avermelhado, c - Latossolo Vermelho Escuro, d - Solo Orgânico submetido à calagem, e - Gley Húmico, f - Solo Orgânico não submetido à calagem.

Com o emprego da equação (6) foram calculados os coeficientes de atividade para os cátions em solução, obtendo-se os seguintes valores para a temperatura de 25°C : $\gamma_K = 0,8988$ e $\gamma_{Ca} = 0,6760$.

Substituindo-se os valores de $\bar{E}_K$, $\bar{E}_{Ca}$, as concentrações molares de K^+ e Ca^{2+} em solução e os coeficientes de atividade na equação (27), foram obtidos os coeficientes de seletividade de Gaines e Thomas para as trocas K^+-Ca^{2+} nos solos estudados para valores específicos de $\bar{E}_K$. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 11 e 12, nas quais verifica-se que os valores de k_c foram maiores que a unidade e mais elevados em baixas saturações de potássio na fase trocadora.

A maior seletividade de adsorção apresentada pelo K^+ em relação ao Ca^{2+} tem sido atribuída a diversos mecanismos:

- presença de pequenas quantidades de vermiculita e mica, segundo proposição de Ferris & Jepson (1975), Goulding & Talibudden (1980) e Talibudeen & Goulding (1983);
- atuação de sítios de troca heterogêneos de alta seletividade a K^+ , de acordo com Jensen (1973), Sposito & Levesque (1985), Ogwada & Sparks (1986) e Levy et al. (1988);
- formação de complexos monovalentes com o cátion Ca^{2+} do tipo $CaCl^+$ que apresentaria menor capacidade de competição por sítios de adsorção que cátions monovalentes, de acordo com Sposito et al. (1983);
- modificações na camada de hidratação dos cátions K^+ que se tornariam menos hidratadas, em decorrência do aumento do potencial negativo da dupla camada difusa, principalmente em baixos valores de $\bar{E}_K$. Tal desidratação ocorreria mais facilmente com o íon K^+ em virtude da energia de hidratação deste íon (113,4 kJ mol⁻¹) ser menor que a observada para o íon Ca^{2+} (310,8 kJ mol⁻¹). Este efeito de desidratação possivelmente superaria o efeito do maior estado de oxidação de Ca^{2+} , conforme Shainberg & Kemper (1966), Shainberg et al. (1980) e Levy et al. (1988).

Tabela 8 - Frações equivalentes de potássio em solução (E_K) em função de valores específicos de frações equivalentes de potássio na fase trocadora ($\bar{E}_K$) e concentrações de K^+ e Ca^{2+} em solução para os solos Terra Roxa Estruturada (TR) e Brunizém Avermelhado (BA).

$\bar{E}_K$	TR			BA		
	E_K	K^+	Ca^{2+}	E_K	K^+	Ca^{2+}
	— mol L ⁻¹ x 10 ⁻³ —			— mol L ⁻¹ x 10 ⁻³ —		
0,00	0,00	0,00	3,33	0,00	0,00	3,33
0,10	0,21	1,52	2,83	0,17	1,19	2,94
0,20	0,49	3,89	2,04	0,37	2,80	2,40
0,30	0,66	5,65	1,45	0,54	4,43	1,86
0,40	0,82	7,47	0,84	0,66	5,68	1,44
0,50	0,92	8,90	0,37	0,78	7,04	0,99
0,60	0,95	9,20	0,27	0,84	7,83	0,72
0,70	0,96	9,41	0,20	0,91	8,68	0,44
0,80	0,97	9,59	0,14	0,95	9,27	0,24
0,90	0,99	9,78	0,07	0,97	9,62	0,13
1,00	1,00	10,00	0,00	1,00	10,00	0,00

Tabela 9 - Frações equivalentes de potássio em solução (E_K) em função de valores específicos de frações equivalentes de potássio na fase trocadora ($\bar{E}_K$) e concentrações de K^+ e Ca^{2+} em solução para os solos Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Solo Orgânico submetido à calagem.

$\bar{E}_K$	LE			HO-calagem		
	E_K	K^+	Ca^{2+}	E_K	K^+	Ca^{2+}
	——mol L ⁻¹ x 10 ³ ——			——mol L ⁻¹ x 10 ³ ——		
0,00	0,00	0,00	3,33	0,00	0,00	3,33
0,10	0,25	1,80	2,73	0,11	0,78	3,07
0,20	0,53	4,31	1,90	0,29	2,16	2,61
0,30	0,75	6,64	1,12	0,50	4,00	2,00
0,40	0,86	8,04	0,65	0,68	5,82	1,39
0,50	0,94	9,07	0,31	0,81	7,40	0,87
0,60	0,95	9,24	0,25	0,89	8,46	0,51
0,70	0,96	9,41	0,20	0,93	9,01	0,33
0,80	0,97	9,59	0,14	0,96	9,35	0,22
0,90	0,99	9,79	0,07	0,98	9,66	0,11
1,00	1,00	10,00	0,00	1,00	10,00	0,00

Tabela 10 - Frações equivalentes de potássio em solução (E_K) em função de valores específicos de frações equivalentes de potássio na fase trocadora ($\bar{E}_K$) e concentrações de K^+ e Ca^{2+} em solução para os solos Gley Húmico (HG) e Solo Orgânico não submetido a calagem (HO).

$\bar{E}_K$	HG			HO		
	E_K	K^+	Ca^{2+}	E_K	K^+	Ca^{2+}
	— mol L ⁻¹ x 10 ⁻³ —			— mol L ⁻¹ x 10 ⁻³ —		
0,00	0,00	0,00	3,33	0,00	0,00	3,33
0,10	0,10	0,69	3,10	0,20	1,43	2,86
0,20	0,25	1,80	2,73	0,42	3,29	2,24
0,30	0,40	3,06	2,31	0,58	4,79	1,74
0,40	0,52	4,19	1,94	0,71	6,24	1,25
0,50	0,66	5,68	1,44	0,82	7,47	0,84
0,60	0,80	7,22	0,93	0,89	8,41	0,53
0,70	0,87	8,20	0,60	0,94	9,07	0,31
0,80	0,93	9,01	0,33	0,96	9,35	0,22
0,90	0,97	9,48	0,17	0,98	9,67	0,11
1,00	1,00	10,00	0,00	1,00	10,00	0,00

Tabela 11- Coeficientes de seletividade de Gaines e Thomas (k_c) e $\ln k_c$ em função da fração equivalente de potássio na fase trocadora ($\bar{E}_K$) para os solos Terra Roxa Estruturada (TR), Brunizém Avermelhado (BA) e Latossolo Vermelho Escuro (LE).

$\bar{E}_K$	TR		BA		LE	
	k_c	$\ln k_c$	k_c	$\ln k_c$	k_c	$\ln k_c$
0,00	12,06	2,49	19,82	2,99	8,59	2,15
0,10	11,36	2,43	19,41	2,97	7,82	2,06
0,20	5,65	1,73	12,85	2,55	4,27	1,45
0,30	4,88	1,59	10,18	2,32	2,73	1,00
0,40	3,37	1,21	9,93	2,30	2,26	0,82
0,50	1,93	0,66	8,33	2,12	1,58	0,46
0,60	2,38	0,87	8,89	2,18	2,24	0,80
0,70	3,03	1,11	7,98	2,08	3,03	1,11
0,80	4,02	1,39	7,60	2,03	4,02	1,39
0,90	5,28	1,66	9,41	2,24	4,91	1,59
1,00	6,23	1,83	10,74	2,37	5,82	1,76

Tabela 12- Coeficientes de seletividade de Gaines e Thomas (k_c) e $\ln k_c$ em função da fração equivalente de potássio na fase trocadora ($\bar{E}_K$) para os solos Solo Orgânico submetido à calagem (HO-calagem), Gley Húmico (HG) e Solo Orgânico não submetido à calagem (HO).

$\bar{E}_K$	HO-calagem		HG		HO	
	k_c	$\ln k_c$	k_c	$\ln k_c$	k_c	$\ln k_c$
0,0	45,52	3,82	58,65	4,07	13,67	2,62
0,1	46,62	3,84	60,67	4,11	13,02	2,57
0,2	23,52	3,16	35,20	3,56	8,63	2,16
0,3	13,45	2,60	26,60	3,28	8,13	2,10
0,4	9,19	2,22	25,56	3,20	7,20	1,97
0,5	6,63	1,89	18,62	2,92	6,31	1,84
0,6	5,39	1,68	13,36	2,59	5,65	1,73
0,7	5,53	1,71	12,24	2,50	5,15	1,64
0,8	6,59	1,89	10,84	2,38	6,59	1,89
0,9	8,26	2,11	12,96	2,56	7,88	2,06
1,0	9,51	2,25	14,39	2,67	9,10	2,21

Segundo Moore (1976) um trocador ideal ou uma solução sólida ideal é aquela que apresenta uniformidade de forças coesivas. Em outras palavras, um trocador ideal é aquele em que não se observa heterogeneidade de adsorção iônica, o que se traduz por um coeficiente de seletividade constante para quaisquer valores de saturação na fase trocadora de um dos cátions envolvidos na reação.

Os valores de k_c encontrados demonstram que as fases trocadoras se comportaram como trocadores não ideais, considerando-se as variabilidades observadas; este aspecto foi também observado por Jensen (1973), Udo (1978) e Salazar (1995). O conceito de trocador ideal está associado à natureza do íons adsorvidos e à natureza da fase trocadora (Jensen & Babcock, 1973). Consideraram estes autores que o comportamento não ideal de solos e argilas poderia estar associado com a presença de ilita.

A presença de pequenas quantidades de argilominerais do tipo 2:1 não explica por completo a adsorção preferencial de K^+ observada em argilominerais do tipo 1:1 como a caulinita, visto que, às vezes, esta seletividade se manifesta na presença de mínimas quantidades desses argilominerais misturados à caulinita (Levy et al., 1988).

4.5 Parâmetros termodinâmicos

A partir das relações entre os logaritmos neperianos dos coeficientes de seletividade aproximados de Gaines e Thomas (k_c) e as respectivas frações equivalentes de potássio na fase trocadora ($\bar{E}_K$), apresentadas graficamente na Figura 2, foram calculadas as constantes de equilíbrio termodinâmico (K_t) para cada solo com o emprego da equação (28), cuja integral foi calculada com o uso da regra trapezoidal.

Observando-se a Figura 2 verifica-se a inexistência de valores negativos para $\ln k_c$ dentro da faixa de variação de $\bar{E}_K$, o que indicaria adsorção preferencial de Ca^{2+} .

Figura 2 - Logarítmo natural dos coeficientes de seletividade aproximados em função das diferentes frações equivalentes de potássio na fase trocadora. a - Terra Roxa Estruturada; b - Brunizém Avermelhado; c - Latossolo Vermelho Escuro; d - Solo Orgânico submetido à calagem; e - Solo Gley Húmico; f - Solo Orgânico não submetido à calagem

4.5.1 Constante de equilíbrio termodinâmico (K_t)

Os valores aproximados da constante de equilíbrio termodinâmico (K_t), apresentados na Tabela 13, demonstram, como já havia sido observado inicialmente com as isotermas de troca catiônica, a maior seletividade das fases trocadoras pelo cátion K^+ em relação ao Ca^{2+} , visto K_t ter apresentado valores maiores que 1,0 em todos os solos.

Tabela 13 - Constante de equilíbrio termodinâmico (K_t) e variação da energia livre de troca (ΔG°) para a reação de troca K^+ - Ca^{2+} nos diferentes solos.

Parâmetro termodinâmico	TE	BA	LE	HO-calagem	HG	HO
K_t	11,95	28,41	9,62	30,37	57,30	20,83
ΔG° (J mol ⁻¹)	-6155	-8302	-5615	-8468	-10043	-7533

4.5.2 Variação da energia livre de troca (ΔG°)

As variações de energia livre aproximadas, calculadas com equação (12) e apresentadas na Tabela 13, indicam que adsorção do cátion K^+ foi acompanhada de um decréscimo de energia livre ou seja, a reação de troca representada pela equação (16) processou-se espontaneamente da esquerda para a direita em todos os solos estudados, haja visto os valores negativos obtidos para ΔG° .

4.5.3 Coeficientes de atividade dos íons adsorvidos (f_K e f_{Ca})

Os coeficientes de atividade aproximados dos cátions K^+ e Ca^{2+} adsorvidos foram calculados, respectivamente, através das equações (29) e (30), cujas integrais foram calculadas com $\bar{E}_K$ variando de 0,1 a 0,9. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 14 e 15 e representados graficamente na Figura 3. Os valores de f_K e f_{Ca} para $\bar{E}_K = 0,0$ e $\bar{E}_K = 1,0$ foram obtidos por extrapolação das curvas.

Tabela 14 - Coeficientes de atividade aproximados para os íons adsorvidos (f_K e f_{Ca}) em função das frações equivalentes de potássio na fase trocadora, ($\bar{E}_K$), para os solos TR, BA e LE.

$\bar{E}_K$	TR		BA		LE	
	f_K	f_{Ca}	f_K	f_{Ca}	f_K	f_{Ca}
0,0	0,69	1,04	1,00	1,02	0,83	1,07
0,1	0,97	0,90	1,15	0,90	1,05	0,90
0,2	1,25	0,74	1,30	0,77	1,29	0,74
0,3	1,25	0,64	1,35	0,66	1,46	0,60
0,4	1,35	0,51	1,30	0,59	1,47	0,51
0,5	1,49	0,36	1,30	0,49	1,55	0,39
0,6	1,35	0,36	1,21	0,46	1,36	0,43
0,7	1,23	0,39	1,18	0,39	1,23	0,47
0,8	1,13	0,43	1,13	0,34	1,13	0,53
0,9	1,06	0,49	1,05	0,37	1,06	0,57
1,0	1,11	0,66	0,97	0,40	1,00	0,62

Tabela 15 -Coeficientes de atividade aproximados para os íons adsorvidos (f_K e f_{Ca}) em função das frações equivalentes de potássio na fase trocadora, ($\bar{E}_K$), para os solos HO-calagem , HG e HO.

$\bar{E}_K$	HO-calagem		HG		HO	
	f_K	f_{Ca}	f_K	f_{Ca}	f_K	f_{Ca}
0,0	0,56	1,08	0,75	1,05	1,03	1,03
0,1	0,77	0,91	0,93	0,91	1,20	0,90
0,2	0,98	0,74	1,11	0,76	1,36	0,77
0,3	1,15	0,58	1,17	0,64	1,32	0,68
0,4	1,23	0,46	1,14	0,56	1,31	0,59
0,5	1,28	0,36	1,17	0,45	1,29	0,51
0,6	1,28	0,29	1,20	0,34	1,26	0,43
0,7	1,21	0,27	1,16	0,29	1,22	0,37
0,8	1,13	0,28	1,12	0,24	1,12	0,40
0,9	1,05	0,30	1,05	0,25	1,06	0,42
1,0	0,97	0,32	0,98	0,26	0,44	0,99

Figura 3 - Coeficientes de atividade aproximados dos íons adsorvidos em função das diferentes frações equivalentes de potássio na fase trocadora. a - Terra Roxa Estruturada; b - Brunizém Avermelhado; c - Latossolo Vermelho Escuro; d - Solo Orgânico submetido à calagem; e - Solo Gley Húmico; f - Solo Orgânico não submetido à calagem

Os coeficientes de atividade podem ser interpretados em termos da distribuição relativa dos íons na fase trocadora, nas camadas de Gouy-Chapman e de Stern, podendo portanto, serem indicativos de forças de adsorção diferentes. Gast (1962), Deist & Talibudeen (1967a,b), Jensen (1973), Dhillon & Dhillon (1991a,b) interpretaram os coeficientes de atividade dos íons adsorvidos em termos de sua livre movimentação na fase trocadora. Considerando-se a distribuição iônica na interface micela coloidal-solução, íons na camada de Stern estariam mais intimamente ligados à superfície da fase trocadora, teriam por essa razão menor mobilidade e apresentariam, conseqüentemente, menores valores de f_i . Por outro lado, íons na camada de Gouy-Chapman, por estarem em um estado mais difuso, apresentariam maior mobilidade e portanto maiores coeficientes de atividade.

Verifica-se pela Figura 3 que com o aumento de $\bar{E}_K$ os coeficientes de atividade do cátion K^+ adsorvido (f_K) aumentaram para valores maiores que a unidade passando a decrescer à maiores valores de $\bar{E}_K$, tendendo à unidade. Os coeficientes de atividade do cátion Ca^{2+} por outro lado, decresceram com o aumento da saturação de K^+ na fase trocadora. Pode-se observar também que nos solos TR, LE, HO-calagem e HG que os valores de f_K foram menores que os de f_{Ca} em baixos valores de $\bar{E}_K$, o que está de acordo com a observação de Rhue et al. (1988), Leandro (1992), Chitolina (1993) e de outros autores de que a adsorção preferencial de K^+ se processa principalmente a baixos valores de saturação de potássio no complexo de troca. Nos solos BA e HO, observa-se que os valores de f_{Ca} foram praticamente sempre menores que os de f_K em todos os valores de $\bar{E}_K$, partindo de um valor comum unitário em $\bar{E}_K = 0$.

Considerando-se variações relativas para comparar valores de f_i , pode-se dizer que menores valores de f_K em baixos valores de $\bar{E}_K$ indicam a presença de íons K^+ na camada de Stern, possivelmente em sítios específicos de adsorção com elevada seletividade por este íon. Por outro lado os íons Ca^{2+} , em condição de baixa saturação de potássio na fase trocadora, poderiam estar na camada de Gouy-Chapman. Com o

aumento de $\bar{E}_K$, provavelmente ocorreria uma inversão com os íons K^+ migrando para a camada difusa de Gouy-Chapman e os íons Ca^{2+} ocupando a camada de Stern, concordando com o aumento de f_K e a diminuição de f_{Ca} . Em baixos valores de saturação de K^+ e maiores de Ca^{2+} a densidade superficial de cargas se torna maior, o que se relaciona a um potencial mais negativo na dupla camada difusa. Como consequência desse potencial mais negativo, a desidratação de íons K^+ ocorreria mais facilmente que a de íons Ca^{2+} devido à energia relacionada com a hidratação dos primeiros ser menor que aquela envolvida com a hidratação dos cátions Ca^{2+} . A menor hidratação conferiria ao cátion K^+ um menor raio iônico, o que superaria o maior estado de oxidação do Ca^{2+} , conferindo-lhe adsorção preferencial.

No presente trabalho pode-se verificar que o cátion K^+ foi preferencialmente adsorvido ao Ca^{2+} em todos os solos estudados. Considerando-se a constante de equilíbrio termodinâmico, que caracteriza a reação de troca em sentido mais global por integrar os coeficientes de seletividade observados nos diferentes valores de $\bar{E}_K$, pode-se observar a seguinte ordem de adsorção preferencial de K^+ : LE < TE < HO < BA < HO-calagem < HG. Contudo, não se obteve um coeficiente de correlação linear estatisticamente significativo entre os teores de matéria orgânica e as constantes de equilíbrio termodinâmico bem como entre o teor de matéria orgânica e a variação da energia livre de troca.

A não observação de um possível grau de associação entre os parâmetros anteriormente mencionados pode estar associada a diferenças quanto à natureza da matéria orgânica dos solos estudados, aos componentes inorgânicos dos complexos de troca destes solos e ao pH, fator que exerce influência sobre o comportamento físico-químico da matéria orgânica.

A máxima seletividade ao K^+ foi observada no solo Gley Húmico, o que pareceu refletir a influência da mineralogia de sua fração argila que apresenta, além de caulinita e óxidos de ferro e alumínio, argilominerais do tipo 2:1 ($K_i = 2,28$) e do seu mais baixo pH. Goulding et al. (1984a) observaram uma diminuição da seletividade ao K^+ com o

aumento do pH da solução do solo. Este fato está relacionado com o aumento da densidade superficial de cargas. Salazar et al. (1995) verificaram que o aumento do pH de um solo com alto teor de matéria orgânica resultou em uma diminuição na seletividade de adsorção de K^+ em relação ao Ca^{2+} . Notaram também que à medida que o pH do solo aumentava, a inversão dessa seletividade ocorria em concentrações cada vez menores de K^+ na solução, que correspondiam à valores cada vez menores de $\bar{E}_K$ em obediência à lei de ação das massas. Outro aspecto interessante se refere ao fato de que no trabalho destes autores foram envolvidos dois solos, sendo a inversão da seletividade de adsorção observada apenas naquele com alto teor de matéria orgânica. Este fato sugere que certos solos com predomínio de cargas variáveis podem apresentar uma densidade superficial de cargas crítica para a qual, a partir de um certo nível de saturação de K^+ no complexo de troca, observa-se adsorção preferencial de Ca^{2+} em relação ao K^+ .

Entre os solos LE e BA, cujos teores de matéria orgânica são bastante semelhantes, verifica-se pelos valores da constante de equilíbrio termodinâmico que a adsorção de K^+ ocorreu de forma mais seletiva no segundo. Tal observação é coerente com a mineralogia da fração argila do solo BA ($K_i = 3,29$) que contempla argilominerais do tipo 2:1 que, por sua vez, se caracterizam por apresentar sítios de adsorção com elevada seletividade ao K^+ .

Nos trabalhos de Jardine & Sparks (1984) e Goulding & Talibudden (1984b) observa-se um efeito negativo da matéria orgânica sobre a adsorção preferencial de K^+ . Estes autores procuraram explicar este fato com base na presença de sítios com baixa seletividade ao K^+ na matéria orgânica e/ou pelo aumento na densidade superficial de cargas por ela causado.

Poonia et al. (1990), trabalhando com solos de mineralogias distintas, demonstraram a marcante influência da matéria orgânica sobre a geometria de microagregados, termo provavelmente usado pelos autores para se referirem aos tactóides, no tocante à relação entre as superfícies específicas internas e externas dos mesmos. Estes autores consideraram que, a influência da matéria orgânica sobre a seletividade de adsorção relacionada aos cátions K^+ e Ca^{2+} resulta da interação entre dois

fenômenos opostos: um aumento na densidade superficial de cargas e no número de sítios com baixa seletividade ao K^+ , e um aumento na proporção dos sítios de adsorção internos para os externos, favorecendo a adsorção preferencial do cátion monovalente. A adsorção preferencial de um desses íons dependerá portanto do grau de influência da matéria orgânica sobre os fatores acima mencionados. Com base em seus resultados experimentais, estes autores sugeriram ainda que quando a contribuição da matéria orgânica para a CTC do solo fosse menor ou próxima a 25% do seu valor, seria provável que a mesma promoveria um aumento na seletividade à K^+ , principalmente em baixas saturações deste cátion na fase trocadora. Por outro lado, a matéria orgânica, provavelmente, seria responsável por uma menor seletividade ao K^+ quando contribuísse com mais de 25% da CTC do solo. Cabe ressaltar que os solos estudados por estes autores apresentavam predominância de argilominerais do tipo 2:1 em sua fração argila. Considerando-se esta última suposição e a grande influência da matéria orgânica sobre a CTC dos solos das regiões de clima tropical (Raij, 1967), verifica-se que tais tendências não foram observadas no presente trabalho.

A influência dos componentes minerais do sistema coloidal do solo sobre o equilíbrio da reação de troca K^+-Ca^{2+} parece já ter sido elucidada face aos inúmeros trabalhos já desenvolvidos. Considerando-se que estudos de equilíbrio de troca iônica podem fornecer subsídios a estudos mais aprofundados de dinâmica de solutos no solo e que a matéria orgânica exerce importante influência nas propriedades físico-químicas do solo, em especial daqueles das regiões de clima tropical, seria interessante a elaboração de futuros trabalhos que fornecessem informações mais detalhadas acerca da influência da matéria orgânica sobre a preferência de adsorção iônica em solos intemperizados das regiões tropicais.

Trabalhos envolvendo estudos de equilíbrio de troca iônica e métodos mais refinados de caracterização da matéria orgânica do solo como o seu fracionamento, a identificação e quantificação dos diferentes radicais presentes nas frações da matéria orgânica humificada, a caracterização do grau de evolução das diferentes frações através de datação com carbono radiomarcado (^{14}C) e outras possíveis determinações poderiam

fornecer subsídios para um maior entendimento de seu comportamento como trocadora de íons. Outros trabalhos envolvendo a influência da matéria orgânica e do pH sobre a densidade superficial de cargas do solo e as conseqüências desta influência sobre a seletividade de troca iônica poderiam contribuir para uma melhor compreensão do processo de lixiviação de íons no solo.

5 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho permitem as seguintes conclusões:

- Os íons K^+ e Ca^{2+} foram pouco efetivos quanto a capacidade de substituição dos íons H^+ ligados por covalência.
- Em todos os solos houve adsorção preferencial de K^+ em relação ao Ca^{2+} .
- A afinidade das fases trocadoras pelo cátion K^+ foi mais acentuada em baixos níveis de saturação do complexo de troca por este cátion.
- Os solos estudados comportaram-se como trocadores não ideais.
- Não se observou relação entre o teor de matéria orgânica do solo e os parâmetros termodinâmicos relacionados com a reação de troca envolvendo os íons K^+ e Ca^{2+} .
- A elucidação da influência da matéria orgânica sobre a adsorção preferencial de íons requer o emprego de métodos de estudo mais refinados, os quais poderão fornecer informações mais detalhadas acerca de seu comportamento como trocadora de íons.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARGENSINGER JR., W.J.; DAVIDSON, A.W.; BONNER, O.D. Thermodynamics and ion exchange phenomena. **Transactions Kansas Academy Science**, v.53, p. 404-410, 1950.
- BITTENCOURT, V.C.; VASCONCELLOS, C.A.; CORDEIRO, D.A.; BRAUNER, J.L.; BAUMGARTNER, J.G. Equilíbrios de troca Ca-K e Ca-Mg na fração argila da Terra Roxa Estruturada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.2, n.3, p. 179-184, 1978.
- BOHN, H.L.; MACNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry**. New York : John Wiley Interscience, 1979. 329p.
- BOLT, G. H. Cation-exchange reactions used in soil science; a review. **Netherlands Journal of Agricultural Science**, v.15, p.81-103, 1967.
- BOUYOUCOS, G.J. A recalibration of the hydrometer methods for making analysis of soils. **Agronomy Journal**, v.43, n.9, p.434-438, 1951.
- BRADY, N.C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7ª ed. Rio de Janeiro: Livraria Freitas Bastos, 1989. 878p.

- CHAVES, L.H.G.; KINJO, T. Equilíbrio de troca potássio-cálcio em solos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.12, n.2, p.101-107, 1988.
- CHITOLINA, J.C. Termodinâmica do equilíbrio de troca potássio-cálcio em solos e argilas caulínicos. Piracicaba, 1993. 116p. Tese (Livre Docência) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- DALAL, R.C. Long-term effects of no-tillage, crop residue, and nitrogen application on properties of a vertisol. **Soil Science Society of America Journal**, v.53, n.5, p.1511-1515, 1989.
- DANIELS, F.; ALBERTY, R.A. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico. 1960. 771p.
- DEIST, J.; TALIBUDEEN, O. Ion exchange in the pairs K-Ca, K-Rb and K-Na. **Journal of Soil Science**, v.18, n.1, p.125-137, 1967a.
- DEIST, J.; TALIBUDEEN, O. Thermodynamics of K-Ca ion exchange in soils. **Journal of Soil Science**, v.18, n.1, p.138-148, 1967b.
- DHILLON, S.K.; DHILLON, K.S. Exchange equilibria of potassium in some red, black and alluvial soils of India I. Effects of displacing cations. **Australian Journal of Soil Research**, v.29, n.1, p.75-86, 1991a.
- DHILLON, S.K.; DHILLON, K.S. Exchange equilibria of potassium in some red, black and alluvial soils of India. II. Effect of temperature on K^+ - Ca^{2+} exchange. **Australian Journal of Soil Research**, v.29, n.1, p.87-94, 1991b.

- EDMEADES, D.C.; WHEELER, D.M.; CLINTON, O.E. The chemical composition and ionic strength of soil solutions from New Zealand topsoils. **Australian Journal of Soil Research**, v.23, n.2, p.151-165, 1985.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. Manual de Métodos de Análise de Solo. Rio de Janeiro. 1979.
- EVANGELOU, V. P.; BLEVINS, R.L. Effect of long-term tillage systems and nitrogen addition on potassium quantity-intensity relationships. **Soil Science Society of America Journal**, v.52, n.4, p.1047-1054, 1988.
- EVANGELOU, V. P.; BLEVINS, R.L. Soil-solution phase interactions of basic cations in long-term tillage systems. **Soil Science Society of America Journal**, v.49, n.2, p.357-362, 1985.
- EVANGELOU, V.P.; KARATHANASIS, A. D.; BLEVINS, R.L. Effect of soil organic matter accumulation of potassium and ammonium quantity-intensity relationships. **Soil Science Society of America Journal**, v.50, n.2, p.378-382, 1986.
- FASSBENDER, H.W. **Química de suelos**. Turrialba: IICA, 1980, 398p.
- FERRIS, A.P.; JEPSON, W.B. The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.51, p.245-259, 1975.
- FREISER, H.; FERNANDO, Q. **Ionic equilibria in analytical chemistry**. New York: John Wiley, 1963. 334p.

- GAINES, G. L.; THOMAS, H.C. Adsorption studies on clay minerals: II . A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. **Journal of Chemical Physics**, v.21, p.714-718, 1953.
- GAST, R.G. An interpretation of self-diffusion measurements of cations in clay-water systems, **Journal of Colloid Science**, v.17, p.492-500, 1962.
- GILLMAN, G.P.; BELL, L.C. Soil solution studies on weathered soils from tropical North Queensland. **Australian Journal of Soil Research**, v.16, n.1, p.67-77, 1978.
- GOULDING, K.W.T. Thermodynamics and potassium exchange in soils and clay minerals. **Advances in Agronomy**, v.36, p.215-264, 1983.
- GOULDING, K.W.T. ; TALIBUDEEN, O. Heterogeneity of cation-exchange sites for K-Ca exchange in aluminosilicates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.78, p.15-24, 1980.
- GOULDING, K.W.T.; TALIBUDEEN, O. Thermodynamics of K-Ca exchange in soils. II. Effects of mineralogy, residual K and pH in soils from long term ADAS experiments. **Journal of Soil Science** v.35, n.3, p.409-420, 1984a.
- GOULDING, K.W.T.; TALIBUDEEN, O. Thermodynamics of K-Ca exchange in soils. I. Effects of potassium and organic matter residues in soils from the Broadbalk and Saxmundham rotation I experiments. **Journal of Soil Science**, v.35, n.3, p.397-408, 1984b.

HEILMAN, M.D.; CARTER, D.L.; GONZALES, C.L. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. **Soil Science**, v.100, n.6, p.409-413, 1965.

HELFFERICH, F. **Ion exchange**. New York: MacGraw-Hill, 1962. 624p.

HUNDAL, L.S.; PASRICHA, N.S. Thermodynamic parameters of potassium exchange as characterized by equilibrium and kinetic approaches in chlorine and perchlorate background anions. **Soil Science**, v.157, n.6, p.356-364, 1994.

HUTCHEON, A.T. Thermodynamics of cation exchange on clay : Ca-K montmorillonite. **Journal of Soil Science**, v.17, n.2, p.339-355, 1966.

JARDINE, P.M. ; SPARKS, D.L. Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system II : Thermodynamics. **Soil Science Society of America Journal**, v.48, n.1, p. 45-50, 1984.

JENSEN, H.E.; BABCOCK, K.L. Cation-exchange equilibria on a Yolo loam. **Hilgardia**, v.41, n.16, p.475-487, 1973.

JENSEN, H.E. Potassium-calcium exchange equilibria on a montmorillonite and a kaolinite clay I : A test on the Argensinger thermodynamic approach. **Agrochimica**, v.17, p.181-190, 1973.

JORGE, J.A. Matéria orgânica. In : Moniz, A.C. **Elementos de Pedologia**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1972. cap.13, p.169-177.

- KIEHL, E.J. **Manual de edafologia**. São Paulo : Editora Agronômica Ceres, 1979. 262p.
- LAVORENTI, A.; CAMARGO, E.T.; CHITOLINA, J.C.; ALVES, M.E. Efeitos da força iônica da solução trocadora e da saturação do complexo de troca com cálcio sobre o equilíbrio de troca K^+ - Ca^{2+} em Terra Roxa Estruturada. (compact disc). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. **CBCS 97: trabalhos**. Campinas: SBCS, 1997.
- LAVORENTI, A.; CHITOLINA, J.C.; CANTARELLI, L.G. Termodinâmica do equilíbrio de troca K-Ca nas frações argila saturada e não saturada com cálcio. **Revista de Agricultura**, v.71, n.3, p.323-336. 1996.
- LEANDRO, W.M. Parâmetros termodinâmicos de equilíbrio de troca K-Ca em alguns solos. Piracicaba, 1992. 88p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- LEVY, G.J.; VAN DER WATT, H.; SHAINBERG, I.; DUPLESSIS, H.M. Potassium-calcium and sodium-calcium exchange on kaolinite and kaolinitic soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.52, n.5, p. 1259-1264, 1988.
- LOYOLA, JR. , E. ; PAVAN, M.A. Seletividade de troca de cátions em solos ácidos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.13, n.2, p.131-138, 1989.
- MEHTA, S.C.; POONIA, S.R.; PAL, R. Exchange equilibria of potassium versus calcium and sodium in soils from a semiarid region, India. **Soil Science**, v.135, n.3, p.214-220, 1983.

- MENGEL, K.; KIRKBY, E.A. **Principles of plant nutrition**. 3th. ed. Berna: International Potash Institute, 1982. 655p.
- MIELNICZUK, J. **O potássio no solo**. 3ª ed. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, 1981. 79p. (Boletim Técnico nº 2).
- MOORE, W.J. **Físico-química**. São Paulo : Edgard Blücher, EDUSP, 1976. v.1, 383p.
- NAIDU, R.; MCCLURE, S.; MCKENZIE, N.J.; FITZPATRICK, R.W. Soil solution composition and aggregate stability changes caused by long-term farming at four constrasting sites in South Australia. **Australian Journal of Soil Research**, v.34, n.4, p.511-527, 1996.
- NAYLOR, D.V.; OVERSTREET, R. Sodium-calcium exchange behavior in organic soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.33, n.6, p.848-851, 1969.
- OGWADA, R.A.; SPARKS, D.L. Use of mole or equivalente fractions in determining thermodynamic parameters for potassium exchange in soils. **Soil Science**, v.141, n.4, p.268-273, 1986.
- OLIVEIRA, J.B. de.; JACOMINE, P.K.T.; CAMARGO, M.N. **Classes gerais de solos do Brasil - guia auxiliar para o seu reconhecimento**. Jaboticabal: Funep. 1992. 201p.
- .
- OLK, D.C.; CASSMAN, K.G.; FAN, T.W.M. Characterization of two humic acid fractions from a calcareous vermiculitic soil: implications for the humification process. **Geoderma**, v.65, n.3, p.195-208, 1995.

- PARFITT, R.L. Potassium-calcium exchange in some New Zealand soils. **Australian Journal of Soil Research**, v.30, n.2, p.145-158, 1992.
- PENDIAS, K. A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. Boca Raton : CRC Press, 1986. 315p.
- PENNEL, K.D.; BOYD, A .S.; ABRIOLA, L.M. Surface area of organic matter reexamined. **Soil Science Society of America Journal**, v.59, n.4, p.1012-1018, 1995.
- POONIA, S.R.; MEHTA, S.C.; PAL, R. Exchange equilibria of potassium in soils: 1. Effect of farmyard manure on potassium-calcium exchange. **Soil Science**, v.141, n.1, p.77-83, 1986.
- POONIA, S.R.; NIEDERBUDDE, E.A. Exchange equilibria of potassium in soils, V. Effect of natural organic matter on K-Ca exchange. **Geoderma**, v.47, n.3-4, p.233-242, 1990.
- RAIJ, B. van. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. Piracicaba, 1967. 67p. Tese (Doutoramento) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- RATNER-ZOHAR, Y.; BANIN, A.; CHEN, Y. Oven drying as a pretreatment for surface-area determinations of soils and clays. **Soil Science Society of America Journal**, v.47, n.5, p.1056-1059, 1983.

- RHUE, R.D.; MANSELL, R.S. The effect of pH on sodium-calcium exchange selectivity for Cecil soil. **Soil Science Society of America Journal**, v.52, n.3, p.641-647, 1988.
- SAKAY, E.; LEPSCH, I.F. **Levantamento pedológico detalhado da Estação Experimental de Parquera-Açu**. Campinas: Instituto Agronômico. 1984. 56p. (Boletim Técnico 83).
- SALAZAR, I.; FAUNDEZ, K.; PINILLA, H.; PINO, M.; MORA, M. L. Efecto de la acidez sobre la selectividad de intercambio Ca/K en dos suelos del sur de Chile. **Turrialba**, v.45, n.3-4, p.120-127, 1995.
- SALMON, R. C. Cation exchange reactions. **Journal of Soil Science**, v.15, n.2, p.273-283, 1964.
- SHAINBERG, I. ; KEMPER, W.D. Hydration status of adsorbed cations. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.30, n.6, p.707-713, 1966.
- SHAINBERG, I.; OSTER, J.D.; WOOD, J.D. Sodium/calcium exchange in montmorillonite and illite suspensions. **Soil Science Society of America Journal**, v.44, n.5, p.960-964, 1980.
- SPARKS, D.L.; LIEBHARDT, W.C. Temperature effects on potassium exchange and selectivity in Delaware soils. **Soil Science**, v.133, n.1, p.10-17, 1982.
- SPOSITO, G. **The thermodynamics of soil solutions**. Oxford : Clarendon Press, 1981. 262p.

SPOSITO, G.; HOLTZCLAW, K.M.; CHARLET, L.; JOUANY, C.; PAGE, A.L. Sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on Wyoming bentonite in perchlorate and chloride background ionic media. **Soil Science Society of America Journal**, v.47, n.1, p.51-56, 1983.

SPOSITO, G.; LEVESQUE, C.S. Sodium-calcium-magnesium exchange on Silver Hill illite. **Soil Science Society of America Journal**, v.49, n.5, p.1153-1159, 1985.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry - genesis, composition, reactions**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 496p.

TALIBUDEEN, O.; GOULDING, K.W.T. Apparent charge heterogeneity in kaolins in relation to their 2:1 phyllosilicate content. **Clays and Clay Minerals**, v.31, p.137-142, 1983.

TAN, K.R. Formation of metal-humic acid complexes by titration and their characterization by differential thermal analysis and infrared spectroscopy. **Soil Biology and Biochemistry**, v.10, p.123-129, 1978.

TAN, K. R. **Principles of soil chemistry**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1993. 362p.

TISDALE, S.L.; NELSON, W.L.; BEATON, J.D. **Soil fertility and fertilizers**. 4th ed. New York : MacMillan, 1985. 754p.

UDO, E.J. Thermodynamics of potassium-calcium and magnesium-calcium exchange reactions on a kaolinitic soil clay. **Soil Science Society of America Journal**, v.42, n.4, p.556-560, 1978.

- VAN BLADEL, R.; GHEYI, H.R. Thermodynamic study of calcium-sodium and calcium-magnesium exchange in calcareous soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.44, n.5, p.938-942, 1980.
- VANSELOW, A. P. Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids, and zeolites. **Soil Science**, v.33, n.2, p.95-113, 1932.
- WHITE, G.N.; ZELAZNY, L.W. Charge properties of soil colloids. In: Sparks, D.L. **Soil physical chemistry**. Boca Raton: CRC Press, 1986. p.39-81.
- WIKLANDER, L. Cation and anion phenomena. In: BEAR, F.E. **Chemistry of the soil**. New York : Reinholds Publ., 1964. p.163-165.

APÊNDICE

Tabela 16 - Concentração média de potássio na solução de equilíbrio para os solos.

Solução Trocadora	K ⁺ esperado	K ⁺ obtido					
		TR	BA	LE	HO-calagem	HG	HO
		-----meq L ⁻¹ -----					
1	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
2	1,00	1,97	1,03	0,99	1,03	1,03	1,03
3	2,50	2,24	2,18	2,24	2,50	2,31	2,37
4	4,00	3,91	4,10	3,91	3,97	3,78	4,04
5	7,00	6,99	7,18	7,05	7,05	6,67	7,24
6	8,50	8,14	8,46	8,53	8,53	8,14	8,72
7	9,00	7,88	9,04	7,88	9,36	8,97	9,36
8	10,00	9,74	10,19	9,68	10,38	9,94	10,32

Tabela 17- Concentração média de cálcio na solução de equilíbrio para os solos.

Tabela 17. Concentração média de cálcio na solução de equilíbrio para os solos.							
Solução Trocadora	Ca ²⁺ esperado	Ca ²⁺ obtido					
		TR	BA	LE	HO-calagem	HG	HO
		-----meq L ⁻¹ -----					
1	6,66	6,77	6,75	6,74	6,75	6,70	6,75
2	6,00	5,96	5,95	6,01	6,00	6,09	5,90
3	5,00	5,07	5,00	5,03	4,90	5,07	4,90
4	4,00	4,02	4,05	4,00	4,00	4,02	3,85
5	2,00	2,09	1,98	2,07	2,06	2,04	2,05
6	1,00	0,99	1,00	1,07	1,05	1,01	1,04
7	0,67	0,65	0,68	0,74	0,79	0,69	0,68
8	0,00	0,06	0,23	0,11	0,10	0,03	0,08

Quadro 1 - Análise de variância para os teores de K^+ trocável na condição de equilíbrio.

Causas de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	Prob.>F
Solo	5	767,9526	153,5905	9198,1184	0,00001
Solução trocadora	7	672,0673	96,0096	5749,7541	0,00001
Solo x Solução trocadora	35	468,7801	13,3937	802,1133	0,00001
Resíduo	48	0,8015	0,0167		
Total	95	1909,6016			
Média: 3,49 cmol_c kg⁻¹				Coefficiente de variação: 3,71%	

Quadro 2 - Análise de variância para os teores de Ca^{2+} trocável na condição de equilíbrio.

Causas de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	Prob.>F
Solo	5	4298,0926	859,6185	7652,0326	0,00001
Solução trocadora	7	629,8126	89,9732	800,9111	0,00001
Solo x Solução trocadora	35	419,6547	11,9901	106,7321	0,00001
Resíduo	48	5,3923	0,1123		
Total	95	5352,9521			
Média: 8,72 cmol_c kg⁻¹				Coefficiente de variação: 3,84%	

Procedimentos de cálculo empregados neste trabalho

• *Isoterma de adsorção não preferencial para troca iônica heterovalente*

Os pontos da isoterma de adsorção não preferencial para troca heterovalente foram obtidos à partir da seguinte equação, proposta por Sposito (1981):

$$\bar{E}_i = \left[1 + \frac{2}{\tau TN} \left(\frac{1}{E_i^2} - \frac{1}{E_i} \right) \right]^{-1/2} \quad (5)$$

onde :

$\bar{E}_i$ = fração equivalente do cátion monovalente adsorvido;

E_i = fração equivalente do cátion monovalente na solução de equilíbrio;

$\tau = \gamma_{i+}^2 / \gamma_{i2+}$, sendo γ_{i+} e γ_{i2+} os coeficientes de atividade dos cátions mono e divalentes, respectivamente;

TN = concentração total de cátions expressa em mol de cargas por litro.

O coeficiente de atividade γ foi calculado através da equação de Debye-Hückell:

$$-\log \gamma = \frac{A(z_i)^2 I^{1/2}}{1 + dBI^{1/2}} \quad (6)$$

sendo:

A e B = constantes a temperatura constante cujos valores podem ser encontrados em tabelas apropriadas;

z_i = a carga do íon;

d = o raio iônico hidratado cujo valor pode ser obtido em Freiser & Fernando (1963) ;

I = a força iônica da solução, definida pela equação (7) de acordo com Moore (1976) :

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2 \quad (7)$$

sendo:

c_i = a concentração de cada íon em solução, expressa em mol L⁻¹

z_i = a valência do íon em solução.

Considerando-se a temperatura de 25°C, foram utilizados os seguintes valores:

$$A = 0,509$$

$$B = 0,329 \times 10^8$$

$$I = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$z_K = +1$$

$$z_{Ca} = +2$$

$$d_K = 3,0 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$d_{Ca} = 6,0 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Obtendo-se os seguintes valores: $\gamma_K = 0,8988$ e $\gamma_{Ca} = 0,6760$.

$$\tau = \gamma_{K^+}^2 / \gamma_{Ca^{2+}} \rightarrow \tau = 0,8988^2 / 0,6760 \rightarrow \tau = 1,1950$$

Substituindo-se o valor de τ e procedendo-se aos cálculos chega-se a:

$$\bar{E}_K = \left[1 + \frac{1,6736}{TN} \left(\frac{1}{E_K^2} - \frac{1}{E_K} \right) \right]^{-1,2} \quad (31)$$

Substituindo-se os valores de TN e E_K na equação 31 chega-se aos valores de $\bar{E}_K$ apresentados na Tabela 18. O cálculo de TN é feito através da seguinte expressão:

$$TN = \left[2 \frac{[Ca^{2+}]}{k_{Ca}} + 1 \frac{[K^+]}{k_K} \right] 10^{-3} \quad (32)$$

sendo:

os termos entre colchetes correspondentes às concentrações de Ca^{2+} e K^+ , expressas em $meq L^{-1}$;

k_{Ca} o fator de equivalência do cátion Ca^{2+} cujo valor é igual a 2;

k_K o fator de equivalência do cátion K^+ cujo valor é igual a 1;

O valor 2 se refere ao número de mols de carga por mol de Ca^{2+} ; já o valor 1 corresponde à um mol de cargas para cada mol de K^+

Assim, a equação (32) se reduz à:

$$TN = ([Ca^{2+}] + [K^+]) 10^{-3} \quad (33)$$

Tabela 18 - Soluções trocadoras empregadas no estudo de troca e valores calculados para $\bar{E}_K$

Sol. trocadora	E_K	-----meq L ⁻¹ -----		TN mol e L ⁻¹	$\bar{E}_K$
		K^+	Ca^{2+}		
1	0,000	0,000	6,660	0,00666	—
2	0,143	1,000	6,000	0,00700	0,010
3	0,333	2,500	5,000	0,00750	0,027
4	0,500	4,000	4,000	0,00800	0,049
5	0,778	7,000	2,000	0,00900	0,120
6	0,895	8,500	1,000	0,00950	0,204
7	0,931	9,000	0,660	0,00966	0,260
8	1,000	10,000	0,000	0,01000	1,000

• *Equações empregadas para o cálculo das concentrações molares de K^+ e Ca^{2+} a partir de frações equivalentes específicas de potássio na solução (E_K) correspondentes à frações equivalentes específicas de potássio na fase trocadora ($\bar{E}_K$).*

— Conversão de normalidade em molaridade:

$$N = k M \quad (34)$$

em que:

N = normalidade (eq. g L^{-1});

k = fator de equivalência, correspondendo a 1 para o K^+ e 2 para o Ca^{2+} ;

M = molaridade (mol L^{-1}).

— Utilização do conceito de fração equivalente:

$$E_K = \frac{K^+(\text{eq.gL}^{-1})}{[K^+(\text{eq.gL}^{-1}) + Ca^{2+}(\text{eq.gL}^{-1})]} \quad (35)$$

em que:

E_K é fração equivalente de potássio na solução.

— Aplicação de (34) em (35) :

$$E_K = \frac{1 [K^+]}{1 [K^+] + 2 [Ca^{2+}]} \quad (36)$$

em que os colchetes representam as concentrações molares dos respectivos íons.

Através do tratamento algébrico da equação (36) chega-se a:

$$[K^+] = \frac{2 E_K [Ca^{2+}]}{(1 - E_K)} \quad (37)$$

— Utilização do conceito de força iônica:

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2 \quad (7)$$

As soluções trocadoras foram preparadas a partir dos sais $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ e KCl , cujas dissociações em água podem ser representadas pelas seguintes equações químicas:

onde verifica-se que $[Cl^-] = 2 [Ca^{2+}]$

onde verifica-se que $[K^+] = [Cl^-]$

Utilizando-se a equação (7) tem-se:

$$I = \frac{1}{2} \{ [Ca^{2+}] 2^2 + [Cl^-] 1^2 + [K^+] 1^2 + [Cl^-] 1^2 \} \quad (40)$$

$$I = \frac{1}{2} \{ [Ca^{2+}] 2^2 + 2 [Ca^{2+}] 1^2 + [K^+] 1^2 + [K^+] 1^2 \} \quad (41)$$

$$I = \frac{1}{2} \{ 6 [Ca^{2+}] + 2 [K^+] \} \quad (42)$$

$$I = 3[Ca^{2+}] + [K^+] \quad (43)$$

Combinando-se as equações (36) e (43) chega-se a :

$$[K^+] = \frac{2 E_K I}{3 - E_K} \quad (44)$$

A partir da equação (43) tem-se que:

$$[Ca^{2+}] = \frac{(I - [K^+])}{3} \quad (45)$$

sendo I, $[K^+]$ e $[Ca^{2+}]$ expressos em mol L⁻¹

- *Cálculo de coeficiente de seletividade de Gaines e Thomas (k_c).*

Considerando-se a equação (27) tem-se que:

$$k_c = \frac{\bar{E}_K^2 [Ca^{2+}] \gamma_{Ca}}{\bar{E}_{Ca} [K^+] \gamma_K^2} \quad (27)$$

Como $\bar{E}_K + \bar{E}_{Ca} = 1$, $\bar{E}_{Ca} = 1 - \bar{E}_K$; obtém-se :

$$k_c = \frac{\bar{E}_K^2 [Ca^{2+}] \gamma_{Ca}}{(1 - \bar{E}_K) [K^+] \gamma_K^2} \quad (46)$$

Substituindo-se os valores de γ_K e γ_{Ca} :

$$k_c = \frac{0,8368 \bar{E}_K^2 [Ca^{2+}]}{(1 - \bar{E}_K) [K^+]} \quad (47)$$

Com o emprego da equação (47) pode-se calcular o coeficiente de seletividade para valores de $\bar{E}_K$ variando de 0,1 a 0,9.

- cálculo de k_c para $\bar{E}_K = 0$ foi feito com o uso da seguinte expressão:

$$k_c = \frac{\gamma_{Ca}[Ca^{2+}]}{\gamma_K^2(\Delta[K^+]/\Delta E_K)^2} \quad (48)$$

sendo $[Ca^{2+}]$ a concentração molar de Ca^{2+} quando $\bar{E}_K = 0$

$$\Delta[K^+] = [K^+] \text{ para } \bar{E}_K = 0,1 - [K^+] \text{ para } \bar{E}_K = 0,0$$

$$\Delta \bar{E}_K = \bar{E}_K(0,1) - \bar{E}_K(0,0) = 0,1$$

O cálculo de k_c para $\bar{E}_K = 1,0$ foi efetuado com a seguinte expressão:

$$k_c = \frac{\gamma_{Ca}[\Delta[Ca^{2+}]/\Delta \bar{E}_K]}{-\gamma_K^2[K^+]^2} \quad (49)$$

sendo $[K^+]$ a concentração molar de K^+ na solução quando $\bar{E}_K = 1,00$.

$$\Delta[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] \text{ para } \bar{E}_K = 0,9 - [Ca^{2+}] \text{ para } \bar{E}_K = 1,0$$

$$\Delta \bar{E}_K = \bar{E}_K(1,0) - \bar{E}_K(0,9) = 0,1$$

• *Cálculo da constante de equilíbrio termodinâmico (K_r)*

A equação (11) aplicada à reação de troca representada pela equação (1) adquiriu a seguinte forma:

$$\ln K_r = 1 + \int_0^1 \ln k_c \, d\bar{E}_K \quad (28)$$

A integral envolvida na equação (28) foi calculada empregando-se a regra trapezoidal. Segundo esta regra, a área sob o gráfico de uma função $f(x)$ contínua entre os valores de x iguais a a e b pode ser aproximada pela soma das áreas de trapézios de altura Δx compreendidos entre a e b . Desse modo, tem-se que:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{1}{2} \Delta x [f(a) + 2f(x_1) + 2f(x_2) + 2f(x_3) + \dots + 2f(x_n) + f(b)] \quad (50)$$

Assim:

$$\int_0^1 \ln k_c \, d\bar{E}_K \approx \frac{1}{2} \Delta x [2 \sum_{\ln k_c(\bar{E}_K=0,0)}^{\ln k_c(\bar{E}_K=1,0)} \ln k_c - (\ln k_{c(\bar{E}_K=0,0)} + \ln k_{c(\bar{E}_K=1,0)})] \quad (51)$$

sendo: $\Delta x = 0,1$;

$\ln k_{c(\bar{E}_K=0,0)}$ o valor de $\ln k_c$ para $\bar{E}_K = 0,0$ e

$\ln k_{c(\bar{E}_K=1,0)}$ o valor de $\ln k_c$ para $\bar{E}_K = 1,0$

• *Cálculo da variação da energia livre (ΔG°)*

O cálculo de ΔG° foi efetuado com o uso da equação (12) considerando-se que a reação em estudo se processou à temperatura de 25°C. Desse modo tem-se:

$$\Delta G^\circ = -8,32433 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} 298 \text{ K} \ln K_t \quad (52)$$

$$\Delta G^\circ = -2480,6503 \ln K_t \quad (53)$$

• *Cálculo dos coeficientes de atividade dos íons adsorvidos (f_i)*

O cálculo do coeficiente de atividade para o cátion K^+ adsorvido foi efetuado com o uso da equação (29) dada por:

$$2 \ln f_K = (1 - \bar{E}_K)(1 - \ln k_c) + \int_{\bar{E}_K}^1 \ln k_c d\bar{E}_K \quad (29)$$

sendo a integral calculada com o uso da regra trapezoidal:

$$\int_{\bar{E}_K}^1 \ln k_c d\bar{E}_K \approx \frac{1}{2} \Delta x \left[\left(2 \sum_{\ln k_c(\bar{E}_K)}^{\ln k_c(\bar{E}_K=1,0)} \ln k_c \right) - (\ln k_{c(\bar{E}_K)} + \ln k_{c(\bar{E}_K=1,0)}) \right] \quad (54)$$

sendo $\Delta x = 0,1$;

$\ln k_{c(\bar{E}_K)}$ o valor de $\ln k_c$ para o respectivo $\bar{E}_K$ e

$\ln k_{c(\bar{E}_K=1,0)}$ o valor de $\ln k_c$ para $\bar{E}_K = 1,00$.

O cálculo do coeficiente de atividade para o cátion adsorvido Ca^{2+} adsorvido foi efetuado com o emprego da equação (30):

$$\ln f_{ca} = \bar{E}_K [\ln k_c - 1] - \int_0^{\bar{E}_K} \ln k_c d\bar{E}_K \quad (30)$$

sendo a integral calculada com o emprego da regra trapezoidal:

$$\int_0^{\bar{E}_K} \ln k_c d\bar{E}_K \approx \frac{1}{2} \Delta x \left[2 \sum_{\ln k_c (\bar{E}_K=0,0)}^{\ln k_c (\bar{E}_K)} \ln k_c - (\ln k_{c(\bar{E}_K=0,0)} + \ln k_{c(\bar{E}_K)}) \right] \quad (55)$$

sendo $\Delta x = 0,1$;

$\ln k_{c(\bar{E}_K=0,0)}$ o valor de $\ln k_c$ para $\bar{E}_K = 0$ e

$\ln k_{c(\bar{E}_K)}$ o valor de $\ln k_c$ para o respectivo valor de $\bar{E}_K$