

- CHAMBERLAIN, A.R. - Measuring water in small channels with W.S.C. flume. *Circ.Wash.Agric.Exp.Sta.*, n.º 200, 1952. 9p.
- CHINLOY, T.; WELLS, T.C.E.; CHIN, N.J. & RAMSAY, J.L. Possibility of long-furrow irrigation under heavy clay soil. Conditions. *In: Congr.Int.Soc.Sug.Cane Tech.*, 11., Mauritius, Anais. Amsterdam, Elsevier, p.347-358, 1962.
- CHINLOY, T. & KELLY, J.A. - Land grading for surface irrigation of sugar-cane. *In: Congr.Int.Soc.Sug.Cane Tech.*, 14., Louisiana, Anais ings. Louisiana, Franklin Press, p.886-893, 1971.
- CLEASBY, T.G. & HILL, J.N.S. - The overhand irrigation of sugarcane in Natal. *In: Congr.Int.Soc.Sug.Cane Tech.*, 12., Puerto Rico, Anais. Amsterdam, Elsevier, p.25-23, 1965.
- COLLINS, H.G. & CAMPBELL, R.B. - Water infiltration in Hawaiian sugar-cane furrows. *J. Irrig. Drain Div. ASCE*, 93 (IR4):81-96, 1967.
- DASTANE, N.G. - Effective rainfall in irrigated agriculture. Rome, FAO, 1974, 62p. (Irrigation and Drainage Paper, 25).
- FOGLIATA, F.A. - Influencia de diferentes niveles de humedad disponible sobre el crecimiento y produccion de la caña de azúcar. *Rev. Industr. y Agrícola de Tucumán*, 49(1):39-56, 1972.
- GOSNELL, J.M. & PEARSE, T.L. - Methods of surface irrigation in surgarcane. *In: Congr.Int.Soc.Sug.Cane Tech.*, 14., Louisiana, Anais. Louisiana, Franklin Press, p.875-885, 1971.
- HUIE, E.A.C. & RAMDIAL, L. - The fate of irrigation water on Jamaican sugar estates. *In: Congr.Jamaican Ass. of Sug. Tech.*, 32, Anais ings. p.12-35, 1971.
- ORLANDO FILHO, J.; ZAMBELLO JUNIOR, E. & LEME, E.J.A. - Efeito da irrigação sobre a adubação NPK em cana-planta, Var. CB41-76. Brasil Açucareiro (no prelo), 1978.
- RAMDIAL, L. - Cane yield and water use efficiency on a sandy loam soil. *In: Congr.Int.Soc.Sug.Cane Tech.*, 15, Durban. Anais. Durban, Hayne and Gibson, p.649-654, 1974.
- SOUSA, J.A.G.C. - Efeito da tensão da água do solo na cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum* spp). Piracicaba, ESALQ/USP, 1976. 163p. (Tese de Doutorado).
- THORNTHWAITE, C.W. & MATHER, J.R. - The water balance. *In: Drexel Inst. Tech. Publ. in Climatology*, 8:01-104, 1955.

COMISSÃO II - QUÍMICA DO SOLO

EQUILÍBRIOS DE TROCA DE Ca/K e Ca/Mg NA FRAÇÃO ARGILA DA TERRA ROXA ESTRUTURADA ⁽¹⁾

V.C. BITTENCOURT ⁽²⁾; C.A. VASCONCELLOS ⁽³⁾; D.A. CORDEIRO ⁽⁴⁾; J.L. BRAUNER ⁽⁵⁾ & J.G. BAUMGARTNER ⁽⁶⁾

RESUMO

As trocas Ca/K e Ca/Mg foram estudadas na fração argila da Terra Roxa Estruturada. O material foi previamente saturado com Ca e as reações foram desenvolvidas pela adição de KCl e de MgCl₂ em quantidades simétricas à CTC. O estudo foi realizado em duas temperaturas, a 25° e 50° C.

Observou-se que a CTC da fração argila não foi constante para os dois pares de íons (Ca/K e Ca/Mg), sendo os valores obtidos com o Mg, tanto a 25 como a 50°C, maiores do que aqueles determinados com o Ca. Para o K, em baixa saturação, os valores da CTC foram menores do que os obtidos com o Ca, porém apresentaram-se maiores quando em saturação mais elevada de K, nas duas temperaturas consideradas. Verificou-se, tanto pelo comportamento das isotermas de troca como pelos valores de ΔG° , que o Ca é retido preferencialmente na fração argila da Terra Roxa Estruturada em relação ao Mg e ao K. Por outro lado, os valores de ΔG° também indicaram que o Mg é mais eficiente que o K na troca com o Ca.

SUMMARY: Ca/K AND Ca/Mg EQUILIBRIUM IN THE CLAY FRACTION OF TERRA ROXA ESTRUTURADA

The exchange reaction both of Ca/K and Ca/Mg were studied by addition of KCl and MgCl₂ to the clay fraction of Terra Roxa Estruturada (Alfisol) previously saturated with Ca in symmetric amounts to clay CEC at 25 and 50°C.

It was observed that the CEC of clay varies in the following order: Mg $\geq$ K $\geq$ Ca. The exchange isotherm and the ΔG° values showed that Ca was preferably adsorbed followed by Mg and K. Magnesium is more effective than K in exchanging with Ca.

⁽¹⁾ Trabalho realizado no Laboratório de Química de Solos do Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Piracicaba - SP. Recebido para publicação em dezembro de 1977 e aprovado em agosto de 1978.

⁽²⁾ Departamento de Química da ESALQ-USP - Piracicaba-SP.

⁽³⁾ EMBRAPA. Sete Lagoas, MG.

⁽⁴⁾ Departamento de Agronomia da U.F.R.P.E. Recife, PE.

⁽⁵⁾ Departamento de Solos da F.A.E.M. - U.F. Pelotas, RS.

⁽⁶⁾ Departamento de Solos e Adubos da F.C.A.V. - UNESP. Jaboticabal, SP.

INTRODUÇÃO

Sob o ponto de vista físico-químico, o solo, nos estudos das reações de troca iônica pode ser considerado como constituído por duas fases distintas: uma sólida e uma líquida. A primeira é composta pela fração mineral e orgânica, enquanto a última é compreendida pela solução do solo. Entre essas fases são estabelecidas reações de troca de íons, 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 dos elementos do solo ou dos adicionados a ele.

Bolt (1967) apresenta completa revisão das diversas teorias e equações que têm sido empregadas para explicar os processos de troca de íons entre as fases líquida e sólida. Woodruff (1955) salienta que o conceito da energia de troca que caracteriza as reações, introduz um parâmetro que permite avaliar o fator intensidade do solo, isto é, a velocidade com a qual o solo fornece um certo elemento para as plantas, num período considerado.

Estudos sobre as condições de equilíbrio termodinâmico no solo fornecem subsídios para a avaliação do balanço catiônico mais adequado, tendo em vista uma eficiente disponibilidade dos nutrientes às plantas. Infere-se daí a importância de pesquisas dessa natureza em solos dos trópicos úmidos, onde o desequilíbrio entre cátions é uma característica dominante (Laroche, 1966).

No presente trabalho focalizam-se os equilíbrios de troca Ca/K e Ca/Mg na fração argila de uma Terra Roxa Estruturada. Os dados obtidos são interpretados com base na lei da ação das massas, conforme desenvolvimento termodinâmico apresentado por Babcock (1963) e empregado por Jensen e Babcock (1973).

MATERIAL E MÉTODOS

Condições Experimentais

Uma amostra de solo Terra Roxa Estruturada foi coletada na camada arável (0-20 cm), seca ao ar, destorroada e tamizada em peneira de 2 mm de abertura.

Após dispersão com Calgon (hexametáfosfato de sódio) a fração argila foi removida por sedimentação e saturada com H por repetidas lavagens com solução de HCl - 0,05 M. Efetuada a saturação, o excesso de cloreto foi eliminado com sucessivas lavagens com água destilada e testado com AgNO₃. A quantidade de H adsorvida foi determinada por volumetria de neutralização em uma suspensão de argila-solução de KCl 1 N (5 g de suspensão de argila mais 50 ml de solução de KCl 1 N), ajustando-se o ponto de viragem em pH 7,0. Em função do valor obtido, incubou-se todo o volume de suspensão com Ca(OH)₂ até estabilização em pH = 7,0 (tempo = 20 dias).

O conteúdo de argila da suspensão foi determinado por secagem de alíquotas em estufa a 105°C e resultou ser de 8,6% em peso. O teor de Ca adsorvido à argila (CTC) foi determinado por extração em HNO₃ 0,05 N (agitação por 15 minutos de 5 g de material com 50 ml de solução) e titulação com EDTA, obtendo-se um valor médio de 23 e.mg/100 g de argila.

Para o processamento das reações de troca, alíquotas de 10 ml da suspensão de argila-Ca, em duas repetições, fo-

ram transferidas para tubos de centrífuga com capacidade para 50 ml. Aos tubos foram adicionados volumes de 10 ml da solução de KCl ou de MgCl₂, com concentrações crescentes de K ou de Mg, calculadas em função da simetria, conforme esquema a seguir.

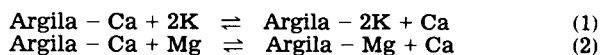
Simetria*	Concentração de K ou de Mg em e.mg/l de solução
0,000	0,00
0,250	4,90
0,500	9,80
0,750	14,70
1,000	19,60
1,250	24,50
1,500	29,40
3,000	58,80
6,000	117,60
9,000	176,40

(*) Considerando-se uma simetria o número de e.mg de K ou de Mg igual ao valor da CTC da argila.

Os tubos contendo as soluções correspondentes a cada tratamento foram agitados intermitentemente por uma hora e logo após, centrifugados a 5.000 rpm. As concentrações de Ca, K e Mg nos sobrenadantes foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica. As reações de troca foram efetuadas em duas temperaturas: a 25°C (temperatura ambiente) e a 50°C, em banho-maria, com variação de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Teoria

Para aplicação da lei da ação das massas é necessário que se assumam a existência de duas fases distintas: a fase sólida e a fase líquida (Babcock, 1963). Dessa forma as reações de troca entre Ca/K e Ca/Mg, numa suspensão de argila, esquematicamente poderiam ser representadas como:



Uma análise detalhada das equações (1) e (2) indica a necessidade de se atingir o equilíbrio das reações e de possuir uma metodologia adequada à quantificação dos íons adsorvidos à superfície trocadora. Definida a parte metodológica, os dados obtidos podem ser interpretados de forma gráfica, através de isotermas de troca e a partir destas, de forma analítica, por meio de equações que forneçam os valores das grandezas termodinâmicas da reação de troca (constante de equilíbrio termodinâmico, energia livre, entalpia e entropia padrões). Para o estabelecimento da isoterma de troca, plotam-se no eixo das abscissas os valores das frações equivalentes do cátion deslocante (K ou Mg no presente trabalho) na solução de equilíbrio. No eixo das ordenadas são colocados os valores das frações equivalentes do cátion deslocante presentes na superfície trocadora (argila). A curva, assim obtida, é confrontada com uma linha de adsorção não preferencial, isto é, a linha indicativa de ausência de «preferência» do cátion deslocante em permanecer na superfície trocadora ou na solução de equilíbrio (Figuras 1 e 2). Para o estabelecimento das isotermas de troca, adotou-se a seguinte simbologia:

$\bar{C}_{\text{Ca}}$, $\bar{C}_{\text{Mg}}$ e $\bar{C}_{\text{K}}$ = respectivamente, concentração de Ca, Mg e K na superfície trocadora (e.mg/100 g do material trocador);

C_{Ca} , C_{Mg} e C_{K} = respectivamente, concentração de Ca, Mg e K na solução de equilíbrio (e.mg/l da solução de equilíbrio);

$\bar{C}_0$ = concentração de (Ca + Mg) ou (Ca + K) na superfície trocadora e que é igual a CTC;

C_0 = concentração de (Ca + Mg) ou (Ca + K) na solução de equilíbrio;

$\bar{X}_{\text{Mg}}$ ou $\bar{X}_{\text{K}}$ = fração equivalente do Mg ou do K na superfície trocadora e calculada pela relação $\bar{C}_{\text{Mg}}/\bar{C}_0$ ou $\bar{C}_{\text{K}}/\bar{C}_0$;

$\bar{X}_{Mg}$ ou $\bar{X}_K$ = fração equivalente do Mg ou do K na solução de equilíbrio e calculada pela relação C_{Mg}/C_0 ou C_K/C_0 .

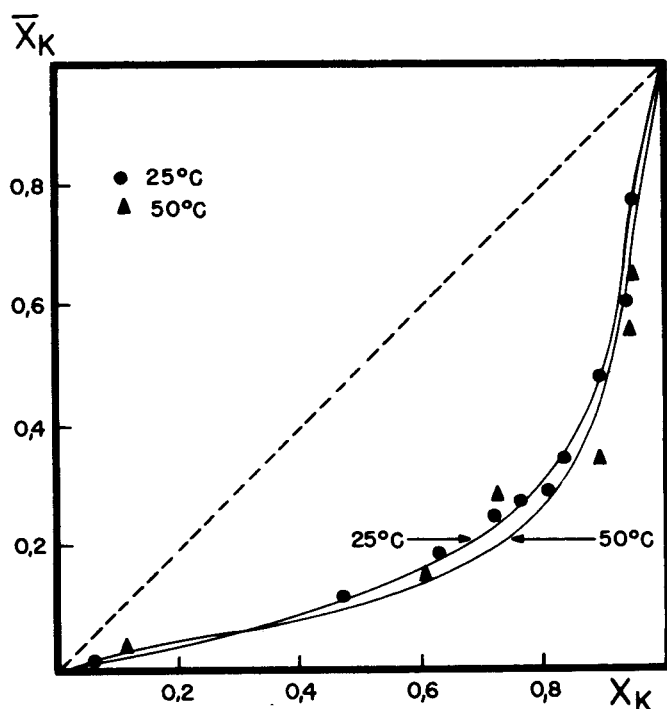


Figura 1. Isoterma da troca Ca/K a 25 e 50°C em confronto com a isoterma de adsorção não preferencial (linha tracejada), na fração argila da Terra Roxa Estruturada.

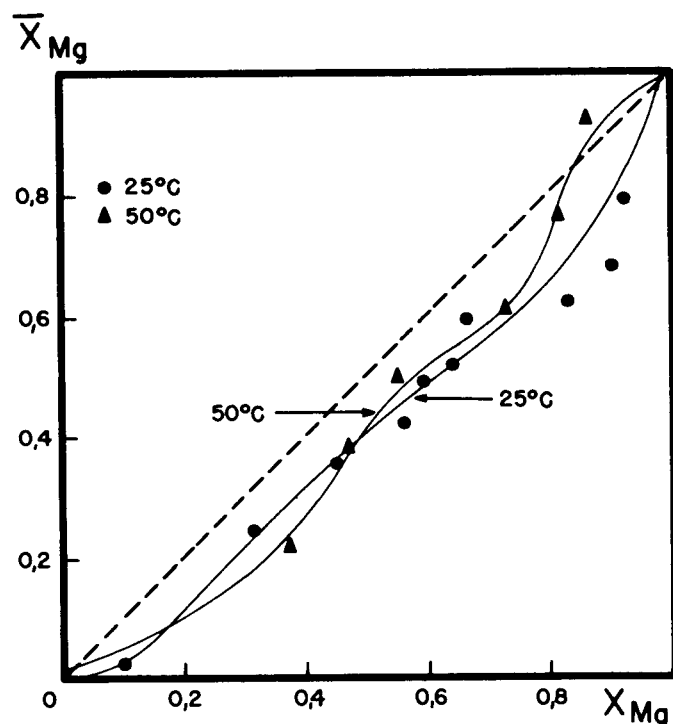


Figura 2. Isoterma da troca Ca/Mg a 25 e 50°C em confronto com a isoterma de adsorção não preferencial (linha tracejada), na fração argila da Terra Roxa Estruturada.

Como a posição da isoterma de troca em relação à linha de adsorção não preferencial, às vezes, por si só, não é conclusiva sobre o comportamento do cátion deslocante, recorre-se, como etapa complementar do estudo, ao tratamento matemático dos dados. Parte-se então para a determinação da constante de equilíbrio termodinâmico e em seguida para o cálculo da variação da energia livre padrão, podendo chegar-se aos valores da entropia e entalpia padrões. Babcock (1963) apresenta um desenvolvimento matemático, estabelecendo que $\ln K = \int_0^1 \ln K_c d\bar{X}_B$ (3), onde K = constante de equilíbrio termodinâmico; K_c = coeficiente de seletividade da superfície trocadora e $\bar{X}_B$ = fração equivalente do cátion deslocante na superfície trocadora. O coeficiente de seletividade (K_c), de acordo com Babcock (1963), foi definido para o presente trabalho como:

$$a) K_c = \frac{(\bar{X}_K)^2 \cdot X_{Ca}}{(X_K)^2 \cdot \bar{X}_{Ca}} \cdot \frac{\gamma_{Ca^{2+}}}{\gamma_{K^+}} \quad (\text{troca Ca/K}) \quad (4)$$

onde $\gamma_{Ca^{2+}}$ e γ_{K^+} são respectivamente os coeficientes de atividade dos íons Ca e K na solução de equilíbrio, calculados de acordo com a equação de Debye - Huckel;

$$b) K_c = \frac{\bar{X}_{Mg} \cdot X_{Ca}}{X_{Mg} \cdot \bar{X}_{Ca}} \quad (\text{troca Ca/Mg}) \quad (5)$$

onde não se introduzem os coeficientes de atividade iônica em face de os dois íons apresentarem a mesma valência e, praticamente, o mesmo tamanho ($Ca = 6 \text{ \AA}$ e $Mg = 8 \text{ \AA}$), Guenther, 1972).

As demais grandezas termodinâmicas foram calculadas através das seguintes equações: $\Delta G^0 = -RT \ln K$ (6) - variação da energia livre-padrão (ΔG^0);

$$\ln (K_{T2}/K_{T1}) = \frac{-\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7)$$

variação da entalpia-padrão (ΔH^0); $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ (8) - variação da entropia-padrão (ΔS^0). Nas equações (6), (7) e (8), R é a constante dos gases (1,9872 cal/mol.°K), T é a temperatura absoluta, sendo $T_1 = 298^\circ K$ (25°C) e $T_2 = 323^\circ K$ (50°C), e K é a constante de equilíbrio termodinâmico da reação de troca.

A equação (3) foi resolvida graficamente, calculando-se a partir da área de $\ln K_c$ versus $\bar{X}_B$. Esse cálculo apresenta certas limitações que impedem uma precisão adequada, principalmente no que se refere à extrapolação das curvas nos pontos $\bar{X}_B = 0$ e $\bar{X}_B = 1$, fornecendo valores finitos de $\ln K_c$. Tais extrapolações indicam que o excesso de energia do íon presente em menor concentração é finita (Gaines e Thomas, 1955; Deist e Talibudeen, 1967a). Por outro lado, é difícil quantificar as concentrações mínimas através da metodologia do presente trabalho.

Para cálculo do coeficiente de seletividade (K_c), diversos valores de $\bar{X}_K$ e $\bar{X}_{Mg}$ foram selecionados. Em função destes valores determinaram-se, graficamente, os respectivos valores de $\bar{X}_K$ e $\bar{X}_{Mg}$ em cada isoterma de troca (Figuras 1 e 2).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As quantidades de Ca, Mg e K adsorvidas à argila e em solução, após o estabelecimento do equilíbrio nas várias condições experimentais, estão apresentadas nos quadros 1 (troca Ca/K) e 2 (troca Ca/Mg).

Quadro 1. Quantidades de Ca e K adsorvidas à argila e presentes em solução, decorrentes da troca de Ca/K a 25 e 50°C, expressos respectivamente, em e.mg/100 g de argila e e.mg/l de solução.

SIME- TRIA	$\bar{C}_{Ca}$		$\bar{C}_K$		$\bar{C}_o$		C_{Ca}		C_K		C_o	
	25.°C	50.°C	25.°C	50.°C	25.°C	50.°C	25.°C	50.°C	25.°C	50.°C	25.°C	50.°C
0,00	17,56	21,86	0,23	0,70	17,69	22,56	3,10	1,30	0,20	0,04	3,30	3,50
0,25	13,14		1,86		15,00		3,80		3,30		7,10	
0,50	12,67	19,07	3,02	3,48	15,69	22,55	4,20	2,40	7,20	6,40	11,40	10,60
0,75	12,44		4,19		16,63		4,40		11,40		15,80	
1,00	11,98	16,05	4,65	6,51	16,63	22,52	4,80	5,00	15,20	13,70	20,00	18,70
1,25	12,21		5,12		17,33		4,60		20,00		24,60	
1,50	11,98	16,86	6,40	4,77	18,38	21,63	4,80	5,00	24,40	23,20	29,20	28,20
3,00	9,88	13,95	9,30	7,67	19,18	21,62	6,60	6,80	55,60	57,30	62,20	64,10
6,00	8,84	12,44	13,95	16,05	22,79	28,49	7,50	8,10	114,20	116,70	121,70	124,80
9,00	4,77	10,70	17,44	20,93	22,21	28,14	11,00	9,60	156,20	167,55	167,20	175,10

Quadro 2. Quantidades de Ca e Mg adsorvidas à argila e presentes em solução, decorrentes da troca Ca/Mg a 25 e 50°C, expressas respectivamente, em e.mg/100 g de argila e e.mg/l de solução.

SIME- TRIA	$\bar{C}_{Ca}$		$\bar{C}_{Mg}$		$\bar{C}_o$		C_{Ca}		C_{Mg}		C_o	
	25.°C	50.°C	25.°C	50.°C	25.°C	50.°C	25.°C	50.°C	25.°C	50.°C	25.°C	50.°C
0,00	17,79	25,81	0,47	0,47	18,26	26,28	0,20	1,80	0,20	0,00	0,40	1,80
0,25	13,95		4,42		18,37		3,30		1,50		4,80	
0,50	12,33	19,42	6,63	5,58	18,96	25,00	4,70	5,50	3,80	3,20	8,50	8,70
0,75	11,28		8,14		19,42		5,60		7,00		12,60	
1,00	9,65	14,65	9,42	9,07	19,07	23,72	7,00	9,60	10,10	8,40	17,10	18,00
1,25	9,42		10,23		19,65		7,20		13,20		20,40	
1,50	8,02	11,63	11,63	11,05	19,65	22,68	8,40	12,20	16,20	15,10	24,60	27,30
3,00	9,30	10,00	15,00	15,47	24,30	25,47	7,30	13,60	38,80	37,20	90,60	94,70
6,00	7,33	6,05	15,58	20,00	22,91	26,05	9,00	17,00	81,60	77,70	90,60	94,70
9,00	6,05	2,33	23,72	24,88	29,77	27,21	10,10	20,20	133,50	137,00	143,60	157,20

Variações da capacidade de troca de cátions

Os valores de $\bar{C}_o$ dos quadros 1 e 2, representam a capacidade de troca catiônica (CTC) nas várias condições experimentais. Numa análise de tais valores, evidencia-se marcada variação desse parâmetro. Para a troca Ca/Mg, há um acréscimo de CTC tanto com a temperatura como com as concentrações de Mg adsorvidas. Vasconcellos (1976) justifica o acréscimo de CTC obtido com o íon Mg em relação ao íon Ca, em função do raio iônico. Assim o Mg tendo maior raio, permanece na camada difusa e é mais fácil de ser deslocado do que os íons que se encontram na camada de Stern.

Para a troca Ca/K, também se verifica um aumento da CTC com a temperatura. Entretanto, dois comportamentos distintos são observados. Até 30% da saturação com K, a CTC decresce com o aumento da concentração de K ($\bar{C}_K$) na superfície trocadora o que está de acordo com os resultados obtidos por Deist e Talibudeen (1967a) para a troca Ca/K efetuada a 25°C. Aqueles autores também verificaram que quando a reação de troca se processou a 50°C, em alguns solos havia um acréscimo na CTC com o aumento da saturação em K. No presente traba-

lho, comportamento semelhante é observado a 25 e a 50°C e de forma mais acentuada a partir de 48 e 56% de saturação com K respectivamente. Deist e Talibudeen (1967a) justificam que a 50°C, ocorrendo provavelmente um colapso dos espaços entre as camadas de argila e sendo os íons mais fracamente hidratados, o íon K «bloquearia» o íon Ca de maneira mais eficiente.

É possível que os resultados aqui discutidos não possam ser explicados por razões mineralógicas. Sabe-se, entretanto, que a presença de minerais expansivos na fração argila da Terra Roxa Estruturada é desprezível (Defelipo, 1974), ocorrendo um predomínio de caulinita e gibsitita (Marcos, 1971). Por sua vez, Bittencourt e Sakay (1975) sugerem a presença de cargas seletivas para o K na superfície trocadora de alguns solos de São Paulo que se manifestariam nas baixas concentrações do cátion, isto é, a energia de retenção do elemento diminui com o aumento de saturação. Por esse ângulo poderia ser explicada a diminuição da CTC nas baixas saturações de K, através de um certo «bloqueio» de carga.

Isotermas de troca

As relações entre as frações equivalentes dos íons adsorvidos ($\bar{X}_K$ e $\bar{X}_{Mg}$) e as respecti-

vas frações na solução (X_K e X_{Mg}) estão representadas graficamente nas figuras 1 e 2. Para sistemas de troca homovalentes, como Ca/Mg e K/Na, por exemplo, os quais não são influenciados por efeito de valência ou por efeito de força iônica na faixa de concentração empregada, a linha diagonal tracejada (Figura 2) pode ser usada como isoterma de adsorção, indicativa de inexistência de seletividade na argila por um ou outro cátion (Jensen e Babcock, (1973). Assim, para a troca de Ca/Mg, figura 2, como a isoterma obtida da relação X_{Mg} e X_{Mg} está, em sua maior parte, abaixo da isoterma de referência, pode-se concluir que a fração argila estudada possui uma «preferência» pelo Ca, tanto a 25 como a 50°C.

Assumindo, como o fazem Deist e Talibudeen (1967a e 1967b), que para sistemas de troca heterovalente a diagonal tracejada indica a ausência de adsorção preferencial ($\Delta G^0 = 0$), a figura 1 mostra que a argila em estudo retém o Ca preferencialmente em relação ao K. Entretanto, Jensen e Babcock (1973), ao demonstrarem que o curso da isoterma para a troca Ca/K é influenciado pela força iônica da solução utilizada, afirmaram que a diagonal tracejada, para esse tipo de troca, não pode ser considerada como de adsorção não preferencial. Vale salientar, porém, que o sentido da isoterma não é afetado pela força iônica da solução, conforme se extrai dos dados daqueles autores. Por outro lado, Deist e Talibudeen (1967a e 1967b) e também Hutcheon (1966) ao admitirem a diagonal tracejada como $\Delta G^0 = 0$ para o sistema de troca Ca/K, verificaram que, enquanto a isoterma se situava abaixo da linha de adsorção não preferencial, a variação de energia livre era negativa. Esse visível contraste também é verificado por Jensen e Babcock (1973). Salienta-se que todos os autores anteriormente citados trabalharam ou com montmorilonita ou com solos ricos em argila do tipo 2:1. De acordo com Richards e McLean (1963), argilas como montmorilonita e a vermiculita, por sua natureza expansiva, são altamente fixadoras de potássio. Ora, se um dos requisitos básicos do modelo termodinâmico de troca é que o sistema seja fechado, havendo «fuga» de K pela fixação nas interfaces da argila, o modelo fica comprometido.

No caso da Terra Roxa Estruturada a parte mineral da fração argila é constituída predominantemente por caulinita (Marcos, 1971), na qual Richards e McLean (1963) demonstraram que a fixação de K é inexistente. Além disso, tem sido demonstrada (Catani, 1954 e Defelipo, 1974) a não existência de qualquer processo de fixação de K nos solos do Estado de São Paulo. Portanto, pode-se admitir que na Terra Roxa Estruturada não ocorrem possíveis «fugas» do K, o que vem tornar consistente o modelo termodinâmico para os estudos de troca que envolvem o íon.

Quanto às maiores retenções do Ca em relação ao Mg e ao K estas não podem ser simplesmente explicadas em função do raio iônico ou da valência. Enquanto Endredy e Quagraine

(1960) justificam que a «preferência» da caulinita por cátions bivalentes em relação aos monovalentes pode ser caracterizada pela participação do grupo SiOH (cargas pH dependentes), Baweja e McLean (1975), apesar de concordarem em maior preferência na adsorção do Ca pela caulinita, informam que Ca e K acham-se preferencialmente adsorvidos pelas cargas permanentes. Vasconcellos (1976) demonstra, que há predominância da adsorção preferencial do Ca pelas cargas pH dependentes e do Mg pelas cargas permanentes em solos do Estado de São Paulo.

Grandezas termodinâmicas

Para a troca Ca/K e Ca/Mg, os resultados obtidos para os valores das grandezas termodinâmicas envolvidas são apresentados no quadro 3. Deve-se acrescentar que a magnitude dos erros contidos no cálculo dessas grandezas é difícil de ser avaliada, conforme foi salientado por Sayed *et alii* (1970), principalmente no que se refere ao traçado da curva $\ln K_c$ versus X_K . Singhal e Singh (1973) estabeleceram a curva circunscrita absolutamente aos pontos experimentais, não efetuando as extrapolações que foram realizadas neste trabalho.

Quadro 3. Valores das grandezas termodinâmicas para a troca Ca/K e Ca/Mg na fração argila da Terra Roxa Estruturada.

Grandezas termodinâmicas	Ca/K		Ca/Mg	
	25°C	50°C	25°C	50°C
K	0,0631	0,03273	0,4831	0,6980
ΔG^0 (Cal/mol)	+1565	+1938	+ 412	+ 221

Os dados do quadro 3, $K < 1$ e $\Delta G^0 > 0$ confirmam os resultados apresentados pelas isotermas de troca das figuras 1 e 2. Ressalta-se, entretanto, que para a troca Ca/K os valores obtidos para ΔH^0 e ΔS^0 foram negativos (-4810 cal/mol e -21 cal/mol K respectivamente). Como o sentido de uma reação é dado no cômputo final pela variação da energia livre, os valores de ΔH^0 e ΔS^0 para a troca Ca/K não invalidam as inferências feitas anteriormente sobre a maior «preferência» pelo Ca. Sendo ΔG^0 para a troca Ca/Mg menor que ΔG^0 , para a troca Ca/K é válido concluir que o Mg é mais efetivo que o K na troca com o Ca, para a fração argila em estudo.

CONCLUSÕES

A fração argila do solo Terra Roxa Estruturada, cuja parte mineral é constituída predominantemente por caulinita, apresenta adsorção «preferencial» pelo Ca tanto em relação ao Mg como em relação ao K. Quanto à substi-

tuição do Ca adsorvido nos processos de troca iônica, o Mg mostrou-se mais eficiente do que o K. A CTC da fração argila não se apresentou constante para os dois pares de íons Ca/Mg e Ca/K, sendo os valores obtidos com o Mg, tanto a 25 como a 50°C, maiores do que aqueles determinados com o Ca. Para o K, os valores da CTC foram menores do que os do Ca, nas baixas saturações e maiores com elevadas saturações de K, em ambas as temperaturas experimentais.

LITERATURA CITADA

- BABCOCK, K.L. - Theory of chemical properties of soil colloidal systems at equilibrium. *Hilgardia*, 34: 417-542, 1963.
- BAWEJA, A.S. & McLEAN, E.O. - Bonding of calcium and potassium by vermiculite and kaolinite clays as effected by H⁺ - clay addition. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 48-50, 1975.
- BITTENCOURT, V.C. & SAKAY, M. - Lixiviação do K nativo de solos tropicais. *Boletim Científico* 027. Centro de Energia Nuclear na Agricultura. 21p., 1975.
- BOLT, G.H. - Cations exchange equations used in soil science. A review. *Neth. J. Agric. Sci.*, 15:81-103, 1967.
- CATANI, R.A. - A determinação do potássio pelos métodos do cobalto hexanitrito e de fotometria de chama e sua aplicação no estudo do potássio nos solos do Estado de São Paulo. Tese de Cátedra. ESALQ-USP. 145p. 1954.
- DEFELIPO, B.V. - Teores de potássio em solos de Piracicaba e estabelecimento de seu nível crítico. Tese de Doutorado. ESALQ-USP. 124p., 1974.
- DEIST, J. & TALIBUDEEN, O. - Ion exchange in soils from the ion pairs K/Ca, K-Rb and K-Na. *J. Soil Sci.*, 18: 125-137, 1967a.
- DEIST, J. & TALIBUDEEN, O. - Thermodynamics of K-Ca ion exchange in soils. *J. Soil Sci.*, 18:138-147, 1967b.
- ENDREY, A.S. & QUAGRAINE, K.A. - A comprehensive study of cation exchange in tropical soils. *Int. Cong. of Soil Sci.* 7th, 2:312-360, 1960.
- GAINES, G.L. & THOMAS, H.C. - Adsorption studies on clay minerals 5. Montmorillonite - Ca-Sr at several temperatures. *J. Chem. Phys.*, 23: 2322-2326, 1955.
- GUENTER, W.B. - Química quantitativa, medições e equilíbrio. Trad. de R. MOSCOVICI. Edgar Blucher - Ed. Universidade de São Paulo. São Paulo. 423p., 1972.
- HUTCHEON, A.T. - Thermodynamics of cation exchange on clay: Ca-K - Montmorillonite. *J. Soil Sci.*, 17: 339-355, 1966.
- JENSEN, H.E. & BABCOCK, K.L. - Cation-exchange equilibria on a Yolo Loam. *Hilgardia*, 41: 475-487, 1973.
- LAROCHE, F.A. - A calagem em solos tropicais de clima úmido. *Fitot. Latinoamer.*, 3: 83-97, 1966.
- MARCOS, Z.Z. - Morphologic and physical properties of fine texture oxisols of State of São Paulo. Tese de Ph.D. Ohio State University. 272p., 1971.
- RICHARDS, G.E. & McLEAN, E.O. - Potassium fixation and release by clay minerals and soil clays on wetting drying. *Soil Sci.*, 95: 308-314, 1963.
- SAYED, M.H.; BURAU, R.C. & BARBOCK, K.L. - Thermodynamics of copper II - calcium exchange on bentonite clay. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 34: 397-400, 1970.
- SINGHAL, J.P. & SINGH, R.P. - Thermodynamics of cobalt II - sodium exchange on montmorillonite clay. *J. Soil Sci.*, 24: 271-276, 1973.
- VASCONCELLOS, C.A. - Equilíbrio iônico e capacidade de troca de cátions, de alguns solos, em função do pH e dos teores de cálcio e magnésio. Tese de Doutorado. ESALQ-USP. 112p., 1976.
- WOODRUFF, C.M. - The energies of replacement of calcium by potassium in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 19: 167-170, 1955.

DETERMINAÇÃO DO ENXOFRE TROCÁVEL NO SOLO PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO DO AZUL DE METILTÍMOL ⁽¹⁾

V.C. BITTENCOURT ⁽²⁾; L.F. BATISTA ⁽³⁾; M.N. GURGEL ⁽¹⁾ & D.A. CORDEIRO ⁽³⁾

RESUMO

Em confronto com os métodos tradicionais de determinação do S trocável do solo, que falham em sensibilidade, reprodutibilidade e aproveitamento de tempo, o método aqui descrito apresenta características mais favoráveis. Metiltímol azul em pH elevado (12,7) complexa o Ba²⁺ e a intensidade da cor resultante varia linearmente, em função da quantidade de íon presente na solução. Partindo desse princípio, o S na forma de SO₄²⁻ é determinado indiretamente com um colorímetro provido de escala expandida e filtro de 430 nm.

O extrato de solo é obtido com HCl 10⁻³ M na razão de 2,5 ml de solução extratora por grama de solo. Os cátions presentes no extrato constituem-se em interferentes, uma vez que também são complexados pelo metiltímol, devendo-se, portanto, usar uma resina trocadora de cátions na sua eliminação.

Os valores de S-SO₄²⁻ obtidos pela metodologia proposta e encontrados para os solos do Estado de São Paulo, variaram entre 13 e 25 ppm. Em ordem de grandeza, esses valores são coerentes com os descritos na literatura.

⁽¹⁾ Trabalho realizado no Laboratório de Química de Solos do Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA - Piracicaba - São Paulo. Recebido para publicação em dezembro de 1977 e aprovado em agosto de 1978.

⁽²⁾ Professor Adjunto do Departamento de Química da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Pesquisador do CENA - Piracicaba - São Paulo.

⁽³⁾ Professor Auxiliar - Universidade Federal da Paraíba.

⁽⁴⁾ Chefe da Estação Experimental de Cana da COOPERSUCAR - Piracicaba - São Paulo.

⁽⁵⁾ Professor Auxiliar - Universidade Federal Rural de Pernambuco.