

TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE TROCA K-Ca NAS FRAÇÕES
ARGILA SATURADA E NÃO SATURADA COM CÁLCIO

Arquimedes Lavorenti¹

José Carlos Chitolina^{1,2}

Luciana Guerra Cantarelli^{2,3}

INTRODUÇÃO

Estudos de equilíbrio de troca iônica em solos e frações mineralógicas de argila têm sido realizados utilizando, principalmente, substratos homoiônicos, isto é, aqueles cujas superfícies são saturadas com um dos cátions em estudo.

O uso de fase trocadora (solução sólida) homoiônica se deve aos trabalhos de GAINES & THOMAS (1953), os quais estabeleceram algumas condições padrões para os componentes de interesse, a fim de que o seu desenvolvimento termodinâmico pudesse ser aplicado aos estudos de equilíbrio de troca iônica. BABCOCK *et al.* (1951) indicaram que a especificação do estado padrão não é completa porque as propriedades de uma fase trocadora dependem, em geral, da força iônica da solução aquosa, bem como da natureza do complexo de troca. BABCOCK (1963) comenta ainda que, embora se possa, arbitrariamente, selecionar um estado padrão, há dificuldades em selecionar qualquer condição na qual os íons adsorvidos estejam em equilíbrio com a solução. Resultados preliminares, obtidos por PARFITT (1992), mostraram que não há necessidade de saturar o solo com cátions antes de efetuar os experimentos de troca iônica.

Devido à falta deste tipo de estudo em amostras de

¹ Departamento de Química - ESALQ/USP. Caixa Postal 9. CEP 13418-900 Piracicaba-SP.

² Bolsista do CNPq.

³ Acadêmica do Curso de Engenharia Agrônômica - ESALQ/USP. Piracicaba-SP.

solos altamente intemperizados e/ou frações argila, o presente trabalho teve por objetivo avaliar parâmetros termodinâmicos nas frações argilas saturada e não saturada com cálcio, de dois tipos de solo no equilíbrio de troca K-Ca.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas duas amostras de solos identificados como Terra Roxa Estruturada (TE) e Latossolo Vermelho-Escuro (LE), das quais foram obtidas as frações argilas. Para cada tipo de solo foi coletada uma amostra composta na camada arável (0-20 cm), seca ao ar, destorroada, passada por uma peneira de 2 mm de malha e analisada em suas características físicas e químicas (**Tabela 1**).

Tabela 1. Características físicas e químicas das amostras de solo.

Solo	pH	C g/kg	P mg/kg	K mg/kg	Ca Mg Al CTC				Areia	Silte	Argila
					← mmol/dm ³ →						
TE	5,2	16,6	7	161	60	22	2,5	158,1	8 %	20 %	72 %
LE	5,2	10,3	8	43	22	7	14,5	64,1	63 %	9 %	28 %

As amostras selecionadas foram tratadas com água oxigenada, para oxidar a matéria orgânica. Em seguida, a fração argila de ambas foi separada por dispersão e floculação com solução de NaOH e HCl, respectivamente, sendo lavada sucessivamente com água destilada e álcool etílico, para eliminação do excesso de sais. Os óxidos de ferro foram removidos por duas a três extrações com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), segundo JACKSON (1975). As aná

lises mineralógicas foram feitas pelo método de difração de raios-X (DRX). Os difratogramas de ambas as frações de argila apresentaram picos a 7,19 Å e 3,57 Å, característicos do mineral de argila caulinita. A determinação da CTC da fração argila foi feita segundo uma adaptação da metodologia utilizada para solos, descrita por GLORIA et al. (1965); seus resultados foram da ordem de 216,6 mmol_c dm⁻³ e 124,2 mmol_c dm⁻³, respectivamente, para as frações de argila oriundas dos solos TE e LE.

A saturação da argila com cálcio foi feita da seguinte forma: Adicionaram-se 20 mL de uma solução de cálcio de concentração 0,5 mol.dm⁻³ a 10 gramas de argila, previamente contidas em um tubo de centrífuga de 50 mL. Agitou-se o tubo por uma hora em agitador de Wagner e, em seguida, a suspensão foi centrifugada por 5 minutos a 3000 rpm. Descartou-se o sobrenadante e nova solução de cálcio, de mesma concentração, foi adicionada, repetindo-se as etapas anteriores acima descritas. Atingiu-se a saturação após 5 lavagens consecutivas. A seguir, as amostras foram lavadas com porções de 20 mL cada de água destilada, intercaladas com solução hidroalcoólica (1:1), para remoção dos íons Cl⁻, o que foi aferido pelo teste de AgNO₃. Após a confirmação da ausência de íons Cl⁻, a argila foi seca ao ar no laboratório e estabelecida como sendo argila saturada em cálcio.

Oito soluções trocadoras com composição catiônica relativa de potássio e cálcio foram preparadas a partir de soluções estoques de KCl e CaCl₂ de tal modo que a sua força iônica permanecesse constante em 0,01 de acordo com JEN SEN & BABCOCK (1973) (Tabela 2). Como a composição das soluções trocadoras é variável em termos de concentração de K⁺ e Ca²⁺, estabeleceu-se como referencial o íon K⁺, para o cálculo da fração equivalente (E) nas duas fases, isto é, fração equivalente do K⁺ na fase trocadora (E'_K) e na fase solução (E_K), as quais foram definidas como:

$$E'_K = C'_K / C'_{(K+Ca)} \quad (1)$$

$$E_K = C_K / C_{(K+Ca)} \quad (2)$$

onde:

C'_K = concentração de K^+ na fase trocadora, em milimol de carga/100 g,

$C'_{(K+Ca)}$ = concentração total de K^+ e Ca^{2+} na fase trocadora, em milimol de carga/100 g,

C_K = concentração de K^+ na fase de solução, em milimol de carga/L,

$C_{(K+Ca)}$ = concentração total de K^+ e Ca^{2+} na fase de solução, em milimol de carga/L.

Tabela 2. Composição catiônica das soluções trocadoras.

Soluções Trocadoras	K^+ - mmol _c /dm ⁻³ -	Ca^{2+} -	Fração equivalente (E_K)
1	0,00	66,60	0,000
2	10,00	60,00	0,143
3	25,00	50,00	0,333
4	40,00	40,00	0,500
5	70,00	20,00	0,778
6	85,00	10,00	0,895
7	90,00	6,70	0,931
8	100,00	0,00	1,000

O estudo do equilíbrio de troca K-Ca na fração argila foi feito segundo uma adaptação da metodologia descrita por UDO (1978), cujo procedimento é, em resumo, o seguinte. Adicionaram-se 25 mL de solução trocadora de K-Ca a 400 mg de fração argila respectivamente saturada ou não saturada em cálcio, contidas em tubos de centrífuga de 50 mL,

com duas repetições por tratamento. Os tubos foram agitados em agitador de Wagner por uma hora a 25°C. Todos os tratamentos também foram repetidos a 50°C. Centrifugaram-se as amostras por 15 minutos a 10.000 rpm e descartaram-se os sobrenadantes. Novas adições de 25 mL de solução trocadora foram feitas, repetindo-se as etapas anteriores por mais 9 vezes consecutivas. Após, foram feitas as determinações de K^+ e Ca^{2+} no sobrenadante da última centrifugação, por fotometria de emissão de chama e espectrometria de absorção atômica, respectivamente, para aferir se a situação de equilíbrio de troca tinha sido alcançado, repetindo-se o procedimento, se necessário. No equilíbrio, além das determinações dos dois íons citados, também o pH da solução sobrenadante foi medido e, em seguida, descartada a solução. Os tubos com a argila parcialmente seca foram pesados e neles adicionados 25 mL de solução de acetado de amônio 1M a pH 7, com a finalidade de promover a dessorção dos íons K^+ e Ca^{2+} adsorvidos à superfície da fase sólida. As etapas de agitação e centrifugação foram idênticas às realizadas acima; no sobrenadante foram determinados os íons K^+ e Ca^{2+} , pela mesma metodologia analítica anterior. Repetiu-se a dessorção como descrito anteriormente e os tubos com a argila residual foram pesados novamente para efetuar os ajustes necessários na correção dos cálculos dos íons adsorvidos.

Em vista de o equilíbrio de troca apresentar duas fases distintas, isto é, uma fase trocadora e uma de solução, a lei da ação das massas pode ser aplicada e, assim sendo, o equilíbrio reversível de troca K-Ca pode ser representado pela seguinte equação, independentemente de a fase trocadora ter sido ou não saturada em cálcio:



onde o sufixo (ad) representa um cátion adsorvido na fase trocadora e a ausência de sufixo indica cátions livres na fase solução.

A constante de equilíbrio termodinâmico (K_T) para este equilíbrio é:

$$K_t(K-Ca) = \frac{a^2_{K(ad)} a_{Ca^{2+}}}{a_{Ca(ad)} a^2_{K^+}} \quad (4),$$

onde: $a = f.C$, representa a atividade dos cátions adsorvidos e em solução (f = coeficiente de atividade; C = concentração).

Segundo GAINES & THOMAS (1953), a atividade dos cátions adsorvidos pode ser expressa pela sua fração equivalente (E') na fase trocadora. Desta forma, substituindo as equações (1) e (2) na equação (4) e utilizando atividades, a , no lugar das concentrações molares, C , a seguinte equação é obtida:

$$\frac{(E'_K)^2 a_{Ca^{2+}}}{E'_{Ca} a^2_{K^+}} = k_c \quad (5),$$

onde:

k_c = coeficiente de seletividade de Gaines e Thomas,
 E'_K e E'_{Ca} = frações equivalentes, respectivamente, do K^+ e Ca^{2+} adsorvidos na fase trocadora, sendo $E'_{Ca} = 1 - E'_K$,
 a_K e a_{Ca} = atividades, respectivamente, do K^+ e Ca^{2+} na fase solução.

Através dos coeficientes de seletividade de Gaines e Thomas, k_c , podem-se obter os valores da variação de energia livre padrão de troca, ΔG^0 , da entalpia, ΔH^0 , e da entropia, ΔS^0 , através de cálculos termodinâmicos, conforme descrito no trabalho de CHITOLINA (1995). Relacionando-se a fração equivalente do cátion adsorvido (E'_K) com sua fração equivalente na solução (E_K), são obtidas as isotermas de adsorção do cátion, as quais podem ser utilizadas para indicar a seletividade em um processo de troca iônica ou para calcular os coeficientes de seletividade (GOULDING, 1983).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de adsorção de troca K-Ca para as argilas saturadas e não saturadas em cálcio, à 25°C e 50°C, em TE e LE, respectivamente. Observa-se que as isotermas, em ambas as figuras, ficaram acima da curva não preferencial para uma troca heterovalente, calculada segundo SPOSITO (1981). Tais resultados indicam que há uma preferência de adsorção para o íon K^+ em relação ao íon Ca^{2+} , independentemente de a argila ter sido ou não saturada com cálcio, nas duas condições de temperatura. A indicação de preferência do íon K^+ em relação ao íon Ca^{2+} , com argilas caulinitas e solos com predominância deste mineral, em condições de saturação da superfície trocadora com cálcio, também foram observados por JENSEN (1973), UDO (1978), LEVY et al. (1988), LEANDRO (1992) e CHITOLINA (1993).

Comparando-se apenas argilas saturada e não saturada com cálcio em uma única temperatura, isto é, a 25°C ou 50°C, observa-se que, quando houve saturação da argila ocorreu diminuição na preferência de adsorção do íon K^+ em relação ao íon Ca^{2+} , devido às isotermas saturadas se aproximarem mais da curva de adsorção não preferencial (Figuras 1 e 2). Isto pode ter sido ocasionado pela maior concentração de íons Ca^{2+} já adsorvidos à superfície trocadora da argila saturada, que deve ter dificultado a sua troca pelo íon K^+ , porém não impedindo que a preferência de adsorção fosse para o íon K^+ . No caso da argila não saturada, que possivelmente continha em sua superfície outros íons além dos Ca^{2+} , tornou-se mais fácil o deslocamento de íons K^+ em direção a esta superfície para promover a troca com os íons ali existentes.

Comparando-se agora argilas saturada e não saturada em cálcio em duas temperaturas diferentes, isto é, a 25°C e 50°C, observa-se que, com o aumento da temperatura, houve decréscimo na preferência de adsorção do íon K^+ em relação ao íon Ca^{2+} , tanto saturando como não saturando a argila TE (Figura 1). Este fato pode, talvez, estar correlacionado

nado com as energias de ligações dos referidos íons com as superfícies de troca, pois a energia de ligação tem relação direta com a entalpia, a qual é uma função da temperatura.

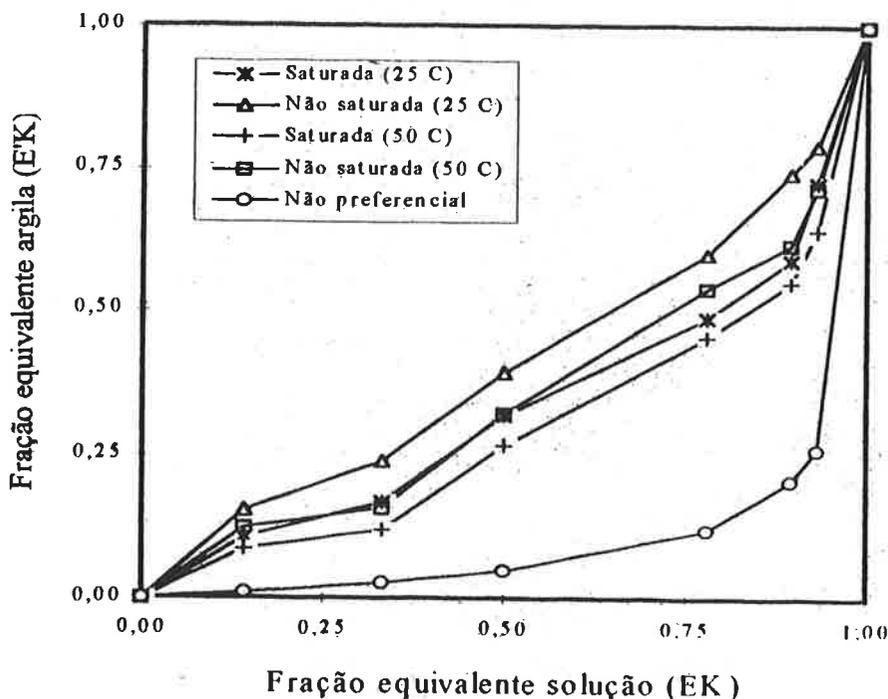


Figura 1. Isoterma de adsorção de K^+ expressa como frações equivalentes do K^+ na argila e na solução, para o equilíbrio de troca K-Ca em argila saturada e não saturada provenientes de uma Terra Roxa Estruturada.

No caso da argila LE saturada, observa-se que, com o aumento da temperatura, aumentou a preferência de adsorção do íon K^+ em relação ao íon Ca^{2+} , até um valor da fração equivalente da solução, E_K , próximo de 0,50, a partir

da qual houve decréscimo na preferência (Figura 2). Para argila não saturada, observa-se que, com o aumento da temperatura, também aumentou a preferência de adsorção do íon K^+ em relação ao íon Ca^{2+} , até certo ponto no valor da fração equivalente da solução (próximo de 0,60); depois ocorreu decréscimo, para voltar novamente a uma maior preferência. Tais resultados indicam, mais uma vez, certa relação da energia de ligação dos referidos íons com as superfícies de troca.

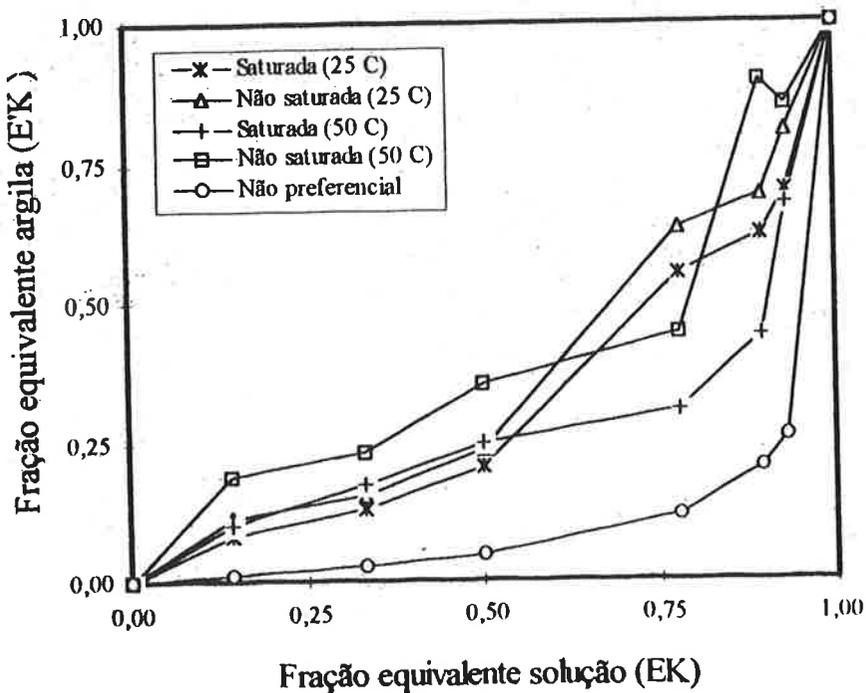


Figura 2. Isoterma de adsorção de K^+ expressa como frações equivalentes do K^+ na argila e na solução, para equilíbrio de troca K-Ca em argila saturada e não saturada provenientes de um Latossolo Vermelho Escuro.

As relações Lk_c e $E'K$ permitiram calcular a constante de equilíbrio termodinâmico, K_t , através do cálculo da integral da curva pela regra trapezoidal (CHITOLINA, 1995). Obtida K_t , os valores de ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0 foram calculados através de equações termodinâmicas conhecidas (CHITOLINA, 1995). Seus resultados se encontram na **Tabela 3**.

Os valores da constante de equilíbrio termodinâmico, K_t , confirmam as considerações feitas das isotermas de troca com relação a maior seletividade do íon K^+ , uma vez que os valores de K_t foram todos maiores que 1,0, independentemente de terem sido as argilas saturadas ou não com cálcio. As constantes de equilíbrio diminuíram de valor em função do aumento da temperatura, o que indica diminuição na preferência por K^+ , com exceção apenas da argila LE não saturada, para a qual ocorreu fenômeno inverso. Foi observado ainda que, com a saturação da argila, houve pequeno decréscimo na preferência de adsorção do íon K^+ .

Os resultados negativos da energia livre mostram que a formação de $K(ad)$ foi acompanhada por decréscimo em ΔG^0 , o que indica que a reação de troca dada pela equação (3) se deslocou para a direita, num processo espontâneo, no sentido da formação de $K(ad)$, independentemente de terem sido as argilas saturadas ou não com cálcio. Foi observado, ainda, que, com o aumento da temperatura, houve aumento no valor de ΔG^0 , com exceção apenas para a argila LE não saturada a 50°C. Do mesmo modo, foram verificados para as argilas não saturadas menores valores de ΔG^0 , isto é, valores mais negativos, o que aumenta assim a espontaneidade da reação.

Os valores da entalpia, ΔH^0 , foram negativos. Isto indica que a reação de troca K-Ca foi exotérmica, exceto para a argila LE não saturada. Valores negativos de entalpia indicam, neste caso, que as ligações entre o íon K^+ e a argila são mais fortes do que as que ocorrem entre o íon Ca^{2+} e a argila, independentemente de terem elas sido saturadas ou não com cálcio. Observou-se, ainda, que, para as argilas saturadas, as energias de ligação entre o íon K^+ e a argila foram maiores do que para as não saturadas.

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos para o sistema de troca K-Ca para as frações argila saturada e não saturada com cálcio de uma Terra Roxa Estruturada (TE) e um Latossolo Vermelho Escuro (LE).

Parâmetros termodinâmicos	Temp.	Solo	Argila	
			Saturada	Não saturada
Constante de equilíbrio, K_t	25°C	TE	22,0	37,3
		LE	20,5	34,2
	50°C	TE	15,2	26,7
		LE	10,4	44,6
Energia livre, ΔG^0 (joules/mol)	25°C	TE	-7654	-8962
		LE	-7477	-8744
	50°C	TE	-7301	-8804
		LE	-6294	-10193
Entalpia, ΔH^0 (joules/mol)		TE	-11809	-10698
		LE	-21712	8456
Entropia, ΔS^0 (joules/°Kmol)		TE	-13,94	-5,83
		LE	-44,77	57,72

Os valores da entropia, ΔS^0 , também foram negativos para a argila TE saturada ou não saturada com cálcio, enquanto que a argila LE apresentou valores negativos quando houve a saturação e positivo sem saturação. Os valores negativos da variação da entropia indicam que a troca K-Ca produziu condição que foi mais ordenada em seu arranjo molecular, isto é, os cátions K^+ adsorvidos produziram estrutura mais organizada de íons K^+ sobre a superfície da fase trocadora do que os íons Ca^{2+} na mesma superfície. Entretanto, verificou-se que para as argilas não saturadas a entropia foi maior que para as saturadas.

CONCLUSÃO

Pode-se concluir que houve variação nos resultados dos parâmetros termodinâmicos quando se utilizaram frações de argila saturada ou não saturada com cálcio, porém sem alterar a preferência de adsorção de potássio pela argila. Desta forma, as comparações de parâmetros termodinâmicos para uma reação de troca relativa a um par de cátions devem levar em consideração se há ou não saturação da superfície de adsorção (fase sólida).

RESUMO

Parâmetros termodinâmicos foram avaliados para o equilíbrio de troca K-Ca em frações de argila saturada ou não saturada com cálcio. Para ambas as argilas as isotermas de adsorção indicaram preferência por potássio, o que foi confirmado através dos resultados obtidos para a constante de equilíbrio e a variação da energia livre. Para estes parâmetros termodinâmicos, obtiveram-se valores diferentes, que indicam a mesma tendência do sentido e da espontaneidade da reação. A utilização dos referidos parâmetros para o cálculo de variação de entalpia e de entropia produziu resultados que conduziram a interpretações diferentes quanto à liberação ou absorção de calor e ao ordenamento da estrutura dos íons adsorvidos ou em solução, respectivamente.

Palavras-chave: Termodinâmica de troca de cátions, troca K-Ca, saturação de argila.

SUMMARY

THERMODYNAMICS OF THE K-Ca EXCHANGE EQUILIBRIUM ON SATURATED AND NON-SATURATED CLAY FRACTION WITH CALCIUM

Thermodynamic parameters were evaluated on studies of K-Ca exchange equilibrium using saturated and non-saturated clays with calcium. It was observed that on both clay conditions the adsorption isotherms showed preference for potassium and such results were confirmed through va-

lues of equilibrium constant and free exchange energy. Although different values for these thermodynamic parameters were obtained, the same tendency for direction and spontaneity of reaction was observed. Calculations of enthalpy and entropy exchange using the above parameters gave results that showed different interpretations for liberation or absorption heat and the ordering of the structure for adsorbed or solution ions.

Key words: Thermodynamics of cation-exchange, K-Ca exchange, clay saturation.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BABCOCK, K.L., 1963. Theory of the Chemical Properties of Soil Colloidal Systems at Equilibrium. *Hilgardia*, 34: 417-542.
- BABCOCK, K.L.; L.E. DAVIS & R. OVERSTREET, 1951. Ionic Activities in Ion-Exchange Systems. *Soil Science*, 72: 253-260.
- CHITOLINA, J.C., 1993. Termodinâmica do Equilíbrio de Troca Potássio-Cálcio em Solos e Argilas Cauliníticos. Piracicaba. 116p. (Livre-Docência - ESALQ/USP).
- CHITOLINA, J.C., 1995. Termodinâmica de Troca de Cátions em Solos e Argilas. I: Teoria. *Revista de Agricultura*, 70(2): 145-161.
- GAINES, G.L. & H.C. THOMAS, 1953. Adsorption Studies on Clay Minerals: II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption. *Journal of Chemical Physics*, 21: 714-718.
- GOULDING, K.W.T., 1983. Thermodynamics and Potassium Exchange in Soils and Clay Minerals. *Advances in Agronomy*, 36: 215-264.
- JACKSON, M.L., 1975. *Soil Chemical Analysis-Advanced Course*. Madison, Prentice-Hall. 895p.
- JENSEN, H.E. & K.L. BABCOCK, 1973. Cation-Exchange Equilibria on a Yolo Loam. *Hilgardia*, 41: 475-487.
- LEANDRO, W.M., 1992. Determinação de Parâmetros Termodinâmicos de Equilíbrio de Troca K-Ca em Alguns Solos. Piracicaba. 88p. (Mestrado - ESALQ/USP).

- LEVY, G.J.; H.V.H. VAN DER WATT; I. SHAINBERG; H.M. DUPLES
SIS, 1988. Potassium-Calcium and Sodium-Calcium Ex-
change on Kaolinite and Kaolinitic Soils. **Soil Science
Society of America Journal**, 52: 1259-1264.
- PARFITT, R.L., 1992. Potassium-Calcium Exchange in Some
New Zealand Soils. **Australian Journal of Soil Research**,
30: 145-158.
- SPOSITO, G., 1981. **The Thermodynamics of Soil Solutions**.
Oxford, Clarendon Press. 262p.
- UDO, E.J., 1978. Thermodynamics of Potassium-Calcium and
Magnesium-Calcium Exchange Reactions on a Kaolinitic
Soil Clay. **Soil Science Society of America Journal**,
42: 556-560.