

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA À LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO DE MINERAIS POTÁSSICOS E DE SOLOS

José Carlos Chitolina¹

INTRODUÇÃO

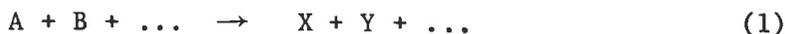
Sendo o solo um meio para a nutrição dos vegetais, o principal interesse no estudo da Química do Solo é conhecer suas propriedades que se relacionem à disponibilidade de um elemento para as plantas. Assim, dois fatores tornam-se importantes conhecer (LINDSAY, 1979): a) **o fator intensidade**, que é a concentração de um elemento na solução do solo; b) **o fator capacidade**, que é a habilidade da fase sólida em suprir o elemento quando removido da solução do solo. A fase sólida é formada de rochas com diferentes minerais primários e secundários, e de matéria orgânica.

O objetivo deste trabalho foi aplicar os conhecimentos básicos de Cinética Química no estudo do fator capacidade, com utilização de resultados experimentais extraídos da literatura e relacionados com o potássio, para melhor compreensão do seu comportamento em solos.

TEORIA

Velocidade de reação

Seja a equação representativa de uma reação



onde A, B, ... são os reagentes,
X, Y, ... são os produtos.

A velocidade de uma reação é definida como sendo a di

¹ Departamento de Química da ESALQ/USP. Bolsista do CNPq. Caixa Postal 9, 13418-900 Piracicaba-SP.

minuição da concentração de um dos reagentes (ou o aumento da concentração de um dos produtos) na unidade de tempo (segundo, minuto, hora, etc.).

A notação do cálculo diferencial permite exprimir essa definição de modo mais conciso. No caso da equação (1) representando-se por a e x as concentrações do reagente A e do produto X, respectivamente, ambos medidos no tempo t , define-se a velocidade como:

$$v = - \frac{da}{dt} \quad (\text{o sinal negativo indica que a concentração do reagente A diminui em função do tempo),$$

ou

$$v = \frac{dx}{dt} \quad (\text{o sinal positivo indica que a concentração do produto X aumenta em função do tempo}).$$

Lei de velocidade, constante de velocidade e ordem de reação

Os dados experimentais da Cinética Química são registros de concentrações de reagentes (ou de produtos) em diversos tempos, mantendo-se geralmente constante a temperatura durante toda a experiência. As expressões teóricas para as velocidades de reação em função das concentrações dos reagentes (ou dos produtos) são equações diferenciais como a seguinte:

$$\frac{dx}{dt} = f(a, b, \dots)$$

onde a , b , ... são as concentrações dos reagentes A, B, ... no tempo t . Em temperatura constante, a velocidade da reação depende das concentrações dos reagentes (ou dos produtos), apesar de nem sempre ser diretamente proporcional a essas concentrações. Desta forma, a velocidade de reação fica:

$$\frac{dx}{dt} = k.f(a,b,\dots)$$

onde k = constante de velocidade (ou coeficiente de velocidade ou velocidade específica de reação).

A equação acima, que relaciona velocidade de reação com concentração dos reagentes, denomina-se **lei de velocidade**, determinada experimentalmente.

Para uma determinada reação numa determinada temperatura, o valor de k é constante e representa uma medida da reatividade química. Em geral, a lei de velocidade apresenta uma das seguintes formas:

Lei de velocidade	Ordem de reação
$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^0 = k$	Zero
$\frac{dx}{dt} = k (a - x)$	Primeira
$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^2$	Segunda
$\frac{dx}{dt} = k (a - x)(b - x)$	Segunda
$\frac{dx}{dt} = k (a - x)(b - x)^2$	Terceira
⋮	
$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^n$	Enésima

Há casos de reações mais complexas, cujas leis de velocidade têm forma mais elaborada, podendo aparecer expoentes fracionários.

Ordem de reação é, por definição, a soma dos expoentes dos termos de concentração que comparecem na forma diferencial da lei de velocidade. Assim, na lei de velocidade

de:

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x) (b - x)^2$$

os termos de concentração são $(a - x)$ e $(b - x)$ e seus respectivos expoentes são 1 e 2, que, somados, fornecem a ordem de reação, ou seja, a terceira ordem.

A ordem de reação é uma grandeza experimental dada pela lei de velocidade que melhor se ajusta aos resultados experimentais. A ordem de reação não pode ser determinada pela observação da equação química correspondente à reação. Portanto, a cinética relaciona velocidade da reação e concentração do reagente por meio da ordem da reação e da constante de velocidade da reação (BOHN, 1979). Pode-se propor um mecanismo de reação a partir do conhecimento da ordem de reação. Entretanto, isto é muito difícil para solos, por ser muito grande o número de etapas entre reagente e produto.

De maneira geral, e para os propósitos dos tratamentos dos resultados que serão apresentados, as reações de primeira ordem são importantes, porque a lei de velocidade é influenciada pela concentração. Assim, daqui para frente estudaremos as reações de primeira ordem.

Considerando a equação apresentada (1), considerada de primeira ordem, tem-se:

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x) \quad ,$$

onde $\frac{dx}{dt}$ = velocidade de formação de X,

k = constante de velocidade de primeira ordem,
 $a - x$ = concentração de A que resta no tempo t .

Separando as variáveis e integrando, obtém-se:

$$- L (a - x) = k \cdot t + C,$$

onde C é a constante de integração e L indica o logaritmo natural.

A condição inicial comum é que $x = 0$ no tempo $t = 0$, de maneira que

$$-L a = C$$

e a equação integrada torna-se:

$$L \frac{a}{a - x} = k \cdot t$$

$$\text{ou } x = a (1 - e^{-k \cdot t}).$$

Se $L[a/(a - x)]$ for colocado num gráfico em função de t , obter-se-á uma reta que passa pela origem, cujo **coeficiente angular** é a constante de velocidade de primeira ordem (k).

Se a equação

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)$$

for integrada entre os limites x_1 a x_2 e t_1 a t_2 obtaremos:

$$L \frac{a - x_1}{a - x_2} = k (t_2 - t_1) .$$

Esta fórmula, relativa a intervalos, pode ser usada para calcular a constante de velocidade a partir de qualquer par de medidas de concentração.

O efeito da temperatura sobre a velocidade de reação

A velocidade de uma reação química aumenta com a temperatura. Assim, a constante de velocidade também aumenta com a temperatura.

Arrhenius, em 1889, introduziu o conceito de energia de ativação (MOORE, 1976), que representa um valor crítico de energia potencial que as moléculas (ou íons) devem adquirir para a realização da reação ou é uma medida da facilidade com a qual uma reação ocorre. Tendo as moléculas atingido o valor crítico de energia potencial, diz-se que

elas estão ativadas ou que formam um **complexo ativado**. O processo de ativação é representado na **Figura 1**.

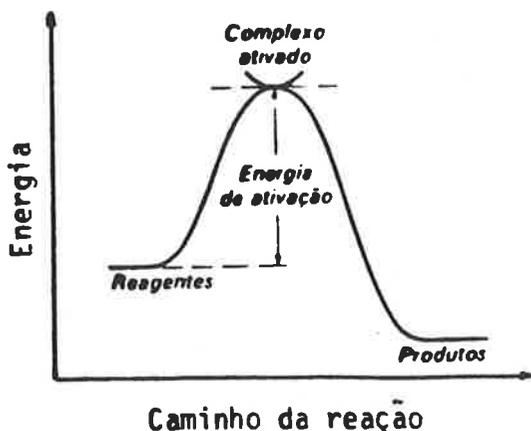


Figura 1. Barreira de energia vencida por um sistema numa reação química.

Utilizando o conceito de ativação, Arrhenius obteve uma equação que descreve a variação da constante de velocidade com a temperatura, ou seja:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2},$$

onde k = constante de velocidade,

T = temperatura absoluta,

E_a = energia de ativação,

R = constante dos gases perfeitos.

A equação acima pode ser escrita também dos seguintes modos:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C \text{ (equação na forma integrada),}$$

onde C é a constante de integração,

$$\text{ou } k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right),$$

onde A é o fator de freqüência ou pré-exponencial.

Com $y = L k$, $x = 1/T$ (T = temperatura absoluta), a equação de Arrhenius na forma integrada nos dá uma reta, que passa pela origem e cujo coeficiente angular é $-Ea/R$.

Considerando-se k_1 e k_2 as constantes de velocidade para uma mesma reação química avaliadas em duas temperaturas absolutas diferentes, T_1 e T_2 , por aplicação da equação de Arrhenius na sua forma integrada pode-se obter a equação

$$L \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right),$$

que permite calcular a energia de ativação de uma reação química, uma vez conhecidas as constantes de velocidade avaliadas em duas temperaturas absolutas diferentes.

APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS

Determinação da ordem de reação e da constante de velocidade

Os dados utilizados foram extraídos de KLAMT *et alii* (1978), referentes à liberação de potássio de um sienito nefelínico (TABELA I).

Com o uso do termo $L[a/a(a-x)]$ colocado num gráfico em função do tempo, pode-se verificar se esta reação é ou não de primeira ordem.

Assim:

$$L[a/(a-x_1)] = L[27,700/(27,700 - 0,136)]$$

$$L[a/(a-x_1)] = 4,92 \cdot 10^{-3}$$

$$L[a/(a-x_2)] = 8,05 \cdot 10^{-3}$$

$$L[a/(a-x_3)] = 10,85 \cdot 10^{-3}$$

$$L[a/(a-x_4)] = 14,14 \cdot 10^{-3}$$

$$L[a/(a-x_5)] = 17,04 \cdot 10^{-3}$$

$$L[a/(a-x_6)] = 20,02 \cdot 10^{-3}$$

$$L \left[\frac{a}{(a - x_7)} \right] = 23,08 \cdot 10^{-3}$$

$$L \left[\frac{a}{(a - x_8)} \right] = 26,48 \cdot 10^{-3}$$

TABELA I. Liberação do K, em meio aquoso, a partir de um sienito nefelínico. Concentração de K colocada para reagir = 27,7 mM/ℓ. Temperatura ambiente.

Tempo em horas	Concentração de K liberado (mM/ℓ) = x
0	$x_0 = 0,000$
12	$x_1 = 0,136$
24	$x_2 = 0,222$
36	$x_3 = 0,299$
48	$x_4 = 0,389$
60	$x_5 = 0,468$
72	$x_6 = 0,549$
84	$x_7 = 0,632$
96	$x_8 = 0,724$

A obtenção da reta com $y = L \left[\frac{a}{(a - x)} \right]$ e o tempo t no eixo das abscissas (**Figura 2**), confirma ser a reação de primeira ordem.

Com o uso da equação

$$L \frac{a - x_1}{a - x_2} = k_1 (t_2 - t_1) \quad ,$$

podem ser obtidas as constantes de velocidade para vários pares de medidas de concentração.

Assim:

$$L \frac{27,700 - 0,136}{27,700 - 0,222} = k_1 (24-12)$$

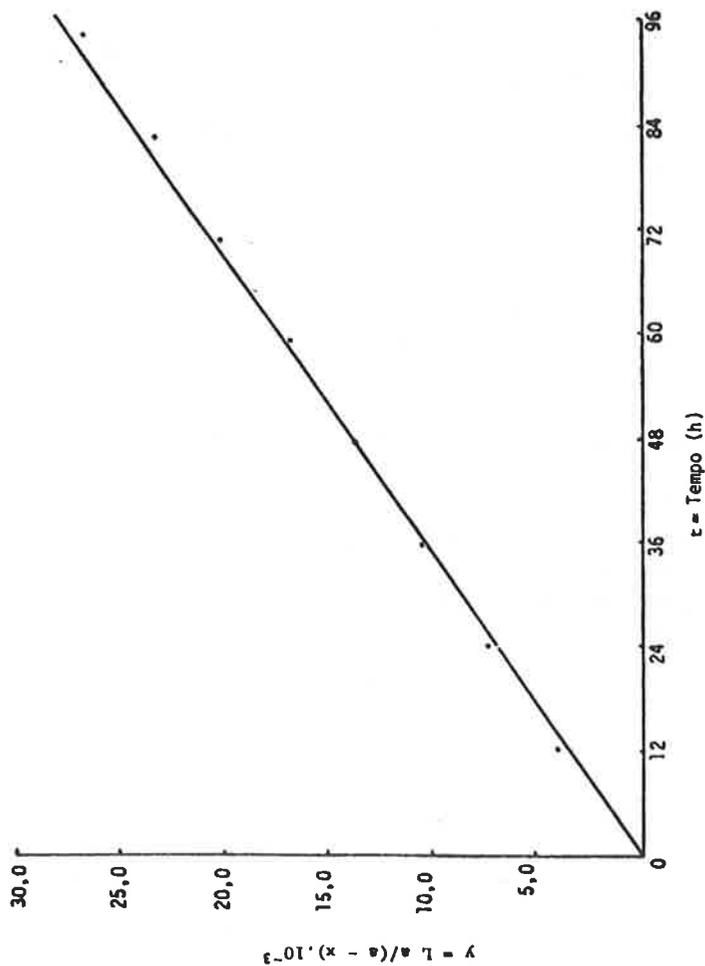


Figura 2. Uma reação de primeira ordem. A liberação de potássio de um sienito nefelínico de acordo com a equação $L \left[\frac{a}{a-x} \right] = k.t.$

$$\begin{aligned}k_1 &= 2,60 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1} \\k_2 &= 2,34 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1} \\k_3 &= 2,74 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1} \\k_4 &= 2,41 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1} \\k_5 &= 2,48 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1} \\k_6 &= 2,55 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1} \\k_7 &= 2,84 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}\end{aligned}$$

Verifica-se que a constante de velocidade variou de $2,34 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ a $2,84 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, o que reflete uma boa concordância dos resultados, com a média de $2,57 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$.

As constantes de velocidade calculadas a partir dos dados apresentados são constantes de velocidade aparentes, porque foram obtidas através de extração com água.

Para uma reação de primeira ordem a constante de velocidade é numericamente igual à fração do mineral potássico que reagiu por unidade de tempo. Portanto, é uma indicação da velocidade relativa de liberação de potássio do mineral potássico.

Determinação da energia de ativação

Os dados utilizados, extraídos de HUANG et alii (1968), são referentes à liberação de potássio de quatro minerais potássicos, cujas constantes de velocidade, que obedecem a uma reação de primeira ordem, foram obtidas em duas temperaturas (TABELA II).

Verifica-se que o aumento de 10°C na temperatura durante a reação resultou em aumento de 2 a 3 vezes nas constantes de velocidade. Este fato está de acordo com o princípio básico geral do efeito da temperatura sobre a velocidade de reação, isto é, aumento de temperatura de reação provoca aumento na sua velocidade.

Dividindo-se as constantes apresentadas nas colunas uma pela outra, verifica-se que, para a faixa de temperatura usada, a liberação do potássio da biotita foi, aproximadamente, 13 a 16, 75 a 105, e 118 a 190 vezes mais alta que a da flogopita, da muscovita e da microlina, respecti-

vamente. A velocidade de liberação da flogopita foi, aproximadamente, 6 a 7 vezes maior do que a da muscovita e 9 a 12 vezes maior do que a da microlina. Com respeito à muscovita, a velocidade e liberação do potássio foi cerca de 2 vezes maior do que a da microlina.

TABELA II. Constantes de velocidade aparente para a liberação do potássio estrutural de minerais potássicos.

Mineral	Constante de velocidade $k(h^{-1})$	
	28°C	38°C
Biotita	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$3,09 \cdot 10^{-2}$
Flogopita	$9,01 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$
Muscovita	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$
Microlina	$7,67 \cdot 10^{-5}$	$2,63 \cdot 10^{-4}$

A razão porque minerais potássicos apresentam diferentes velocidades de liberação do K é explicada pelas diferentes estruturas cristalinas e pelas ligações atômicas dos minerais, de onde resultam diferentes energias de ligação com as quais o átomo de K está preso na estrutura do mineral.

Para o cálculo das energias de ativação utilizou-se a equação de Arrhenius:

$$L \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right).$$

Como exemplo, será calculada a energia de ativação da biotita. Neste caso tem-se:

$$k_1 = 1,46 \cdot 10^{-2} h^{-1},$$

$$k_2 = 3,09 \cdot 10^{-2} h^{-1},$$

$$\begin{aligned}
 R &= 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{grau}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \\
 T_1 &= 273 + 28 = 301 \text{ Kelvin}, \\
 T_2 &= 273 + 38 = 311 \text{ Kelvin}.
 \end{aligned}$$

Portanto, substituindo esses valores na equação de Arrhenius, fica:

$$\ln \frac{3,09 \cdot 10^{-2}}{1,46 \cdot 10^{-2}} = \frac{E_a}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{311 - 301}{311 \cdot 301} \right),$$

$$E_a = 58,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Os valores de E_a para os minerais potássicos em estudo foram calculados (**TABELA III**).

TABELA III. Energias de ativação de vários minerais potássicos.

Mineral	Energia de ativação kJ . mol ⁻¹
Biotita	58,3
Flogopita	77,5
Muscovita	85,1
Microlina	95,9

Comparando-se os valores de E_a obtidos com as constantes de velocidade (**TABELA II**), verifica-se que há uma relação inversa entre eles, isto é, quando a energia de ativação aumenta, a constante de velocidade diminui, o que está em concordância com os princípios físico-químicos. Assim, o mineral com a mais alta energia de ativação para a liberação do K estrutural (microlina) liberará menos potássio por unidade de tempo. Generalizando-se, pode-se dizer que as diferenças nas estruturas cristalinas e nas ligações atômicas entre minerais potássicos controlam a velocidade e a energia de liberação de potássio.

Comparação de constantes de velocidade obtidas para a liberação de potássio de minerais potássicos e de solos

Os dados utilizados, extraídos de MUNN *et alii* (1976) e MARTIN & SPARKS (1983), se referem à liberação de potássio por solos e correspondem a uma reação de primeira ordem (TABELAS IV e V).

TABELA IV. Constantes de velocidade aparentes para a liberação de potássio não trocável de várias frações minerais de solos.

Solos	Constantes de velocidade $k(h^{-1})$ (médias)		
	Argila	Limo	Areia muito fina
A	$4,61 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$5,42 \cdot 10^{-3}$
B	$4,70 \cdot 10^{-3}$	$3,04 \cdot 10^{-3}$	$5,62 \cdot 10^{-3}$
C	$4,61 \cdot 10^{-3}$	$3,62 \cdot 10^{-3}$	$4,63 \cdot 10^{-3}$
D	$4,36 \cdot 10^{-3}$	$4,37 \cdot 10^{-3}$	$5,08 \cdot 10^{-3}$

Para as várias frações dos solos foram calculadas as constantes de velocidade. Os valores de k variaram de 2,28 a $5,62 \cdot 10^{-3}h^{-1}$, a 25°C. Os dados apresentados (TABELA II) (HUANG *et alii*, 1968) mostraram valores de k variando de $1,46 \cdot 10^{-2}$; $1,39 \cdot 10^{-4}$ e $7,67 \cdot 10^{-5}$ para biotita, muscovita (micas) e microlina (feldspato), respectivamente, a 28°C. Logo, as constantes de velocidade calculadas para as várias frações minerais dos solos estudados estão dentro da faixa esperada de liberação de K de misturas de micas e feldspato de K, o que sugere baixas velocidades de liberação de K não trocável para os quatro solos.

Apesar de os dois solos serem de diferentes texturas, verifica-se (TABELA V) que os valores de k praticamente não diferem entre si, nas duas profundidades. Seus valores também demonstram baixas velocidades de liberação de K

não trocável e são menores que os valores da TABELA IV, o que pode ser consequência das diferenças na mineralogia dos grupos de solos comparados, conforme pode ser verificada nos respectivos trabalhos. Considerando esta hipótese, os solos apresentados na TABELA V deveriam apresentar diferentes valores de k . Entretanto, apresentam valores de k muito próximos. Isto pode ser consequência das diferentes porcentagens das frações minerais dos solos.

TABELA V. Constantes de velocidade aparentes para a liberação do potássio não trocável de dois solos.

Profundidade	Constante de velocidade (k)
Solo A - textura grossa	
0,00 - 0,15 m	$1,9 \cdot 10^{-3}h^{-1}$
0,15 - 0,30 m	$1,9 \cdot 10^{-3}h^{-1}$
Solo B - textura fina	
0,00 - 0,15 m	$1,8 \cdot 10^{-3}h^{-1}$
0,15 - 0,30 m	$1,6 \cdot 10^{-3}h^{-1}$

RESUMO

Neste trabalho são apresentadas, primeiramente, uma breve revisão dos aspectos teóricos fundamentais de Cinética Química e, posteriormente, a utilização das equações cinéticas para a determinação da ordem de reação, da constante de velocidade e da energia de ativação, através de dados extraídos da literatura e relativos à liberação de potássio de minerais potássicos e de solos. Uma breve interpretação dos resultados é mostrada.

Palavras-chave: Cinética do potássio, liberação de potássio, minerais potássicos, potássio no solo.

SUMMARY

KINETICS APPLIED TO POTASSIUM RELEASE FROM
POTASSIUM-BEARING MINERALS AND SOILS

This paper presents a concise review about theoretical and fundamental kinetic aspects with further utilization of kinetic equations to calculate reaction order, rate constant and activation energy corresponding to data obtained from the literature and related to potassium release from K-bearing minerals and soils. A brief interpretation of results is shown as well.

Key words: Kinetics of potassium, potassium release, potassium-bearing minerals, soil potassium.

LITERATURA CITADA

- BOHN, H.L.; B.L. McNEAL & G.A. O'CONNOR, 1979. **Soil Chemistry**. New York, John Wiley.
- HUANG, P.M.; L.S. CROSSON & D.A. RENNIE, 1968. Chemical dynamics of potassium release from potassium minerals common in soils. **Int. Congr. Soil Sci. Trans.**, 9th. Adelaide, 2: 705-712.
- KLAMT, E.; J. MIELNICZUK & L.C.A. POMBO, 1978. Estudo da cinética de liberação de K das rochas e minerais. Porto Alegre, UFRS. 27p. (Anexo ao Relatório Final do Contrato FUNDATEC/FINEP).
- LINDSAY, W.L., 1979. **Chemical Equilibria in Soils**. New York, John Wiley.
- MARTIN, H.W. & D.L. SPARKS, 1983. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 47: 883-887.
- MOORE, W.J., 1976. **Físico-Química**. São Paulo, EDUSP. V.1.
- MUNN, D.A.; L.P. WILDING & E.O. McCLEAN, 1976. Potassium release sand, silt and clay soil separates. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 40: 363-366.