

TERMODINÂMICA DE TROCA DE CÁTIONS EM SOLOS E ARGILAS:

I - TEORIA

José Carlos Chitolina¹

INTRODUÇÃO

Sob o ponto de vista físico-químico, o solo pode ser considerado constituído por duas fases distintas, ou seja, uma fase sólida e uma fase líquida. A primeira é composta pela fração mineral e orgânica, enquanto a segunda é compreendida pela solução do solo. Entre essas fases são estabelecidas reações de troca de íons que favorecem ou limitam o crescimento vegetal (VASCONCELLOS, 1976; BITTENCOURT et alii, 1978).

A reação da troca catiônica é fenômeno que ocorre, principalmente, na superfície dos colóides (partículas menores que 0,002 mm) do solo. É, provavelmente, o mais importante aspecto da química de superfície de solos (WHITE & ZELAZNY, 1986), mais importante que a troca de ânions, pois os solos retêm muito mais cátions do que ânions (TISDALE et alii, 1985). Esta troca é um processo reversível, através do qual as partículas sólidas do solo adsorvem cátions da fase aquosa, liberando, ao mesmo tempo, quantidades equivalentes de outros cátions e estabelecendo, assim, equilíbrio entre as duas fases (FASSBENDER, 1980).

Segundo WIKLANDER (1964), a troca iônica se deve à existência de cargas elétricas nas superfícies das argilas e da matéria orgânica. Tais cargas são de natureza negativa ou positiva, com as negativas responsáveis pela troca catiônica. Elas podem ter caráter permanente, quando resultam da substituição isomórfica que ocorre nos minerais de argila, e variáveis ou dependentes do pH, quando origina-

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

das pelo caráter anfótero de alguns grupos funcionais localizados na superfície de moléculas da matéria orgânica e de óxidos de ferro e alumínio. Entretanto, no solo, os cátions não são adsorvidos com a mesma força pelas cargas negativas dos colóides. Essa adsorção diferencial do solo tem sido explicada pelas variações de tamanho e forma dos cátions, pelas formas de distribuição de cargas na superfície dos colóides e pela estrutura dos sítios de troca onde os cátions são adsorvidos (BOLT, 1967).

Way, citado por THOMAS (1977), publicou a primeira referência conhecida sobre o fenômeno de troca no ano de 1852, quando observou a troca de NH_4^+ por Ca^{2+} em solos. Desde então, o estudo de troca de cátions tem recebido bastante atenção, mas ainda há dificuldade de encontrar um modelo que se ajuste ao fenômeno adequadamente.

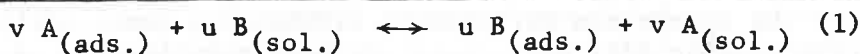
SELETIVIDADE DE TROCA DE CÁTIONS

Se as propriedades de troca de cátions de solos fossem limitadas às concentrações e cargas dos cátions, a relação entre dois cátions no complexo de troca seria a mesma que a relação desses dois cátions em solução. Entretanto, isto não é observado.

O termo seletividade de troca de cátions é utilizado para exprimir a relação entre os íons na superfície do colóide (ou fase trocadora) e os íons na solução (ou fase solução) (WHITE & ZELAZNY, 1986).

A seletividade de troca de cátions depende do mineral de argila e da matéria orgânica do solo. Em geral, os minerais de argila apresentam maior atração de superfície pelos cátions menos hidratados e os compostos orgânicos pelos cátions polivalentes (SALMON, 1964; LOYOLA & PAVAN, 1989).

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 equação geral:



A constante de equilíbrio termodinâmico (K_t) para este caso é:

$$K_t = \frac{(B_{ads.})^u \cdot (A_{sol.})^v}{(A_{ads.})^v \cdot (B_{sol.})^u}, \quad (2)$$

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

Para a resolução dessa equação é relativamente mais fácil determinar as atividades dos cátions em solução do que os cátions adsorvidos na superfície do colóide. Assim, a grande limitação do seu uso em solos é a determinação dos cátions adsorvidos. VANSELOW (1932) sugeriu a fração molar (\bar{N}_i) para exprimir a atividade do cátion adsorvido, considerando a fase trocadora como solução sólida ideal. GAINES & THOMAS (1953) exprimiram a atividade do cátion adsorvido pela sua fração equivalente (\bar{E}_i).

Utilizando a convenção de Gaines e Thomas, a equação (2) pode ser escrita como:

$$K_c = \frac{\bar{E}_B^u \cdot a_A^v}{\bar{E}_A^v \cdot a_B^u}, \quad (3)$$

onde:

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.

De acordo com REICHENBERG (1966), k_c , como definido pela equação (3), representa, de modo quantitativo, a inexactidão das composições iônicas relativas da fase trocadora e da solução. 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 a medida dos efeitos relativos dos dois componentes sobre propriedades termodinâmicas daquela fase. Estes efeitos podem ser resumidos no termo atividade, a qual é uma medida da tendência de escape. Portanto, a preferência da solução para os cátions A ou B é verificada em relação a um estado padrão ou estado ideal, no qual se considera que a solução não apresente preferência por nenhum dos cátions.

Outras equações também foram propostas para descrever equilíbrios de troca. Entre elas destacam-se:

$$k_v = \frac{\bar{N}_B^u \cdot a_A^v}{\bar{N}_A^v \cdot a_b^u} \quad (4)$$

$$k_G = \frac{\bar{E}_B \cdot \sqrt{a_A^v}}{\bar{E}_A \cdot a_B^u} \quad (5)$$

As equações (4) e (5) foram introduzidas, respectivamente, por VANSELOW (1932) e Gapon (1933), citado por JENSEN & BABCOCK (1973). Na equação (4) \bar{N}_A e \bar{N}_B são as frações molares, respectivamente, dos cátions A e B adsorvidos na fase trocadora.

ISOTERMAS DE TROCA DE CÁTIONS

Isotermas de troca ou isotermas de adsorção descrevem a adsorção de solutos por sólidos, em temperatura constan-

te. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de soluto adsorvido por um adsorvente (sólido) como função da concentração de equilíbrio do soluto (BOHN et alii, 1979).

Uma isoterma de adsorção de cátion relaciona a fração equivalente do cátion adsorvido com sua fração equivalente em solução. Ela pode ser usada para indicar seletividade num processo de troca ou para calcular coeficiente de seletividade (GOULDING, 1983).

Isotermas de troca foram classificadas por SPOSITO (1981) em quatro tipos (Figura 1): a) tipo S, indicativa de um cátion trocável cuja afinidade com a fase trocadora não é muito grande; b) tipo L, indicativa de um cátion trocável com alta afinidade pela fase trocadora; c) tipo H, caso extremo do tipo L; e d) tipo C, isoterma linear indicativa de não preferência.

Para o equilíbrio entre cátions homovalentes, como não há influência da valência e da força iônica, a linha diagonal nas isotermas de troca pode ser considerada como a linha de adsorção não preferencial (JENSEN & BABCOCK, 1973), permitindo verificar a preferência de um cátion (ou outro) em permanecer na fase trocadora ou na solução. Entretanto, de acordo com JENSEN & BABCOCK (1973) e JARDINE & SPARKS (1984), isotermas de troca entre cátions heterovalente baseados na fração equivalente estão sujeitas a erros de interpretação com respeito às afinidades dos cátions na fase trocadora. Isto é devido ao fato de que a força iônica afeta a posição das isotermas. Assim, no caso de equilíbrio de troca heterovalente, a diagonal não pode ser considerada como indicadora de preferência de um determinado cátion pela fase trocadora. Contudo, SPOSITO et alii (1983) apresentam a equação seguinte, que permite calcular a isoterma de troca não preferencial entre cátions mono e divalentes:

$$\bar{E}_i = \left[1 + \frac{2}{\tau_{TN}} - \left(\frac{1}{E_i^*} - \frac{1}{E_i} \right) \right]^{-1/2}, \quad (6)$$

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.

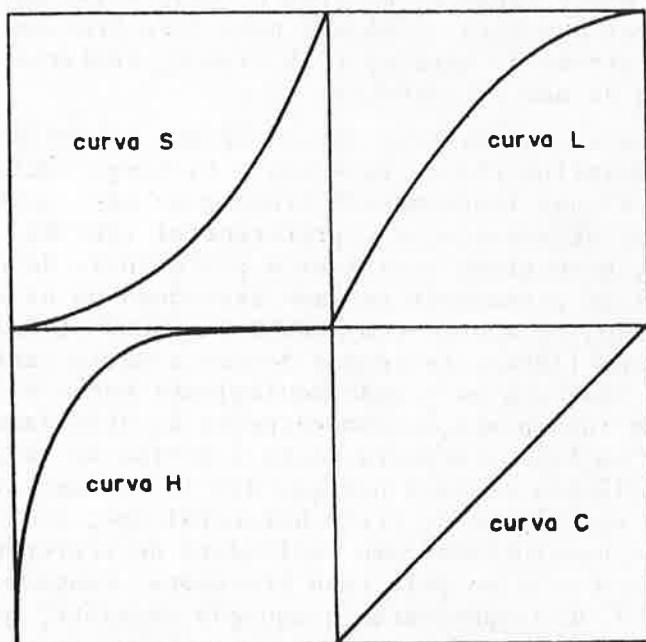


Figura 1. As quatro classes de isoterms de troca. Em cada gráfico a ordenada é a fração equivalente de um cátion na fase trocadora e a abscissa é a fração equivalente do cátion em solução.

Na **Figura 2** são apresentadas a isoterma não preferencial calculada para a troca K-Ca e a isoterma obtida experimentalmente para o mesmo par de troca.

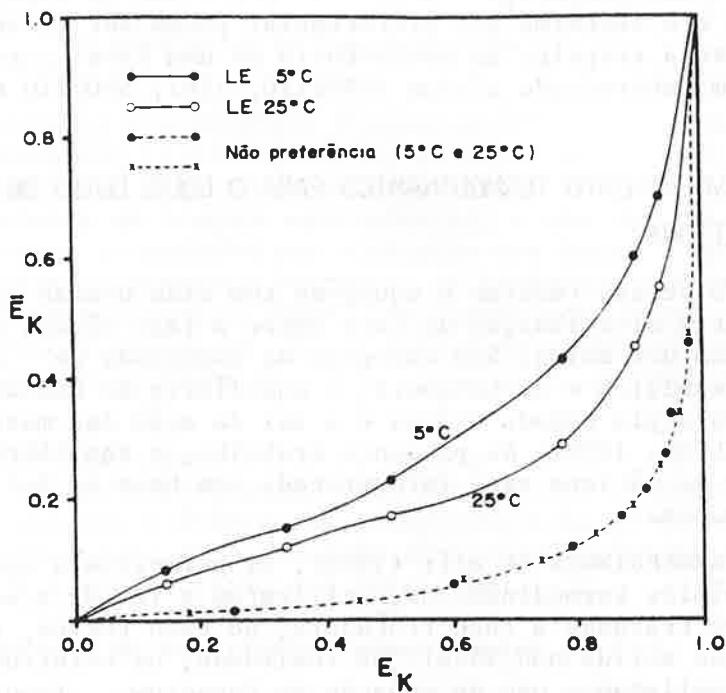


Figura 2. Isotermas de troca K-Ca para um Latossolo Vermelho Escuro, a 5 e 25°C. As isotermas não preferenciais calculadas para as mesmas temperaturas são mostradas pela linha tracejada (CHITOLINA, 1993).

A isoterma de troca não preferencial é definida pelas seguintes condições: **a)** Que a variação da energia livre padrão para a reação de troca seja zero ($\Delta G^0 = 0$); **b)** Que a fase trocadora possua propriedades de solução sólida ideal, ou seja, que os coeficientes de atividade dos cátions da fase trocadora tenham valor unitário. Desta for-

ma, a troca de cátions não exibirá seletividade se a constante de equilíbrio termodinâmico ou, nestas condições, o próprio coeficiente de seletividade, for igual à 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 (SPOSITO, 1981; SPOSITO et alii, 1983).

DESENVOLVIMENTO TERMODINAMICO PARA O EQUILÍBRIO DE TROCA DE CÁTIONS

Diversas teorias e equações têm sido usadas para explicar a distribuição de íons entre a fase sólida e a fase líquida dos solos. São exemplos as isotermas de adsorção de Freundlich e de Langmuir, o equilíbrio de Donnan, a teoria da dupla camada difusa e a lei da ação das massas (VASCONCELLOS, 1976). No presente trabalho, o equilíbrio de troca de cátions será interpretado com base na lei da ação das massas.

ARGERSINGER et alii (1950), os primeiros a aplicar os princípios termodinâmicos, utilizaram a lei da ação das massas tratando a fase trocadora, no caso resina, como uma solução sólida não ideal. Na realidade, os referidos autores ampliaram o uso da equação de Vanselow (coeficiente de seletividade de Vanselow) para o caso de trocadores não ideais e introduziram coeficientes de atividade (f_i) para os íons adsorvidos. O desenvolvimento dos cálculos desta teoria é apresentado pelos próprios autores e por outros (BAYCOCK, 1963; VASCONCELLOS, 1976). Posteriormente, GAINES & THOMAS (1953) aperfeiçoaram o tratamento de ARGERSINGER et alii (1950), aplicando-o a minerais de argila. Incluíram um termo para a correção dos efeitos do solvente nas equações de troca e exprimiram a relação dos cátions adsorvidos como fração equivalente (\bar{E}_i). O coeficiente de atividade para os íons adsorvidos é dado por:

$$f_i = \frac{a_i \text{ ads}}{\bar{E}_i}, \quad (7)$$

onde: $a_i \text{ ads}$ = atividade do íon adsorvido.

Para troca homovalente, frações molares e frações equivalentes são iguais e, assim, as duas teorias dão o mesmo resultado. Para troca heterovalente, frações molares são diferentes de frações equivalentes, o que faz com que os parâmetros termodinâmicos derivados dos dois métodos também sejam diferentes. Portanto, os trabalhos que relatam dados termodinâmicos devem ser vistos com cuidado devido à convenção utilizada, o que dificulta comparação direta dos dados originados das duas convenções (GOULDING, 1983).

A abordagem termodinâmica, segundo BOHN *et alii* (1979), apresenta limitação, pois não permite o estudo de troca de cátions e ânions conjuntamente, além de não considerar as variações da capacidade de troca de cátions com a natureza e a concentração dos íons e pH.

Constante de Equilíbrio Termodinâmico (K_t)

Aplicando-se o tratamento de GAINES & THOMAS (1953) à equação (2) obtém-se:

$$K_t = \frac{f_B^u \cdot \bar{E}_B^u \cdot a_A^v}{f_A^v \cdot \bar{E}_A \cdot a_B^u}, \quad (8)$$

Substituindo-se a igualdade dada pela equação (3) na equação (8) obtém-se:

$$K_t = \frac{f_B^u}{f_A^v} \cdot k_c \quad (9)$$

GAINES & THOMAS (1953) aplicaram logarítmo natural(L) à equação (9) e a diferenciaram em seguida. Aplicaram também a equação de Gibbs-Duhem (MOORE, 1976) aos coeficientes de atividade. Substituíram a forma diferenciada da equação (9) na equação dos coeficientes de atividade obtendo ao final a equação:

$$L K_t = (u-v) + \int_0^1 L k_c d\bar{E}_B + L (f_A^v/f_B^u) + uv \int_B^A n_{H_2O} d(L a_{H_2O}) \quad (10)$$

O último termo da equação (10) representa a mudança na atividade da água, ou seja, a mudança no teor de água do solo quando o sistema passa de A_{ads} para B_{ads} . Este termo é considerado, praticamente, desprezível. O terceiro termo do segundo membro da equação (10) torna-se zero, devido à escolha dos estados padrão. Obtêm-se, desta forma, a simplificação da equação (10), que se torna:

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

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

Variação da Energia Livre de Troca (ΔG^0)

Ainda que K_t seja indicador de seletividade ou preferência de fase trocadora por um determinado cátion, costuma-se exprimir esta preferência através da função energia

livre. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) para uma reação de troca catiônica exprime a seletividade global de uma fase trocadora por determinado cátion, em temperatura e pressão constantes. ΔG° é chamado de força que dirige uma reação e indica a espontaneidade do processo. Para uma troca $A_{ads} \rightarrow B_{ads}$, um valor negativo para ΔG° indica que B é o cátion preferido ou vice-versa, e que o processo é espontâneo (GOULDING, 1983).

Calcula-se ΔG° através da constante de equilíbrio termodinâmico (K_t), determinada experimentalmente, pela relação (MOORE, 1976).

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

onde:

R = constante geral dos gases ($8,32433 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T = temperatura absoluta.

ΔG° mede a diferença na energia livre entre duas formas homoiônicas do solo ou argila no estado padrão escolhido.

Variação da Entalpia de Troca (ΔH°)

A variação da entalpia de troca (ΔH°) indica a intensidade da "ligação" dos dois cátions na fase trocadora e é parte de ΔG° , de acordo com a relação (MOORE, 1976):

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (13)$$

ΔH° pode ser obtido com os valores de K_t calculados para duas temperaturas diferentes, T_1 e T_2 , através da equação de Van't Hoff (MOORE, 1976):

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (14)$$

Variação da Entropia de Troca (ΔS°)

A variação da entropia de troca (ΔS°) exprime o rearrançamento de cátions, superfícies e moléculas do solvente durante o processo de troca. ΔS° aparece na equação (13) como o segundo termo da equação de ΔG° . Valores de ΔS° são usados para estimar a importância das mudanças da fase trocadora e da solução nas reações de troca (HUTCHEON, 1966; DEIST & TALIBUDEEN, 1967a,b).

Coefficientes de Atividade dos Íons Adsorvidos (f_i)

O coeficiente de atividade de um íon adsorvido (f_i) refere-se 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 fração equivalente (Figura 3), mostram como esta "liberdade" se altera durante a troca, podendo indicar, assim, heterogeneidade de troca (DEIST & TALIBUDEEN, 1967a,b; GOULDING, 1983; CHITOLINA, 1993).

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 e, portanto, podem ser indicativos de forças de adsorção diferentes (GAST, 1962; DEIST & TALIBUDEEN, 1967a,b; JENSEN, 1973; VASCONCELLOS, 1976; DHILLON & DHILLON, 1991a,b). Estes autores interpretaram os coeficientes de atividade dos íons adsorvidos em termos da sua livre movimentação na fase trocadora. Os íons estariam distribuídos em torno das cargas elétricas dos colóides na forma de camadas. Íons na camada de Stern estariam mais intimamente ligados à superfície da fase trocadora e apresentariam menores valores de f_i , o que significa menor mobilidade. Por outro lado, íons na camada de Gouy-Chapman estariam de forma mais difusa, apresentando valores de f_i maiores, o que significa maior mobilidade. De acordo com Deshpande & Marshall (1959), citados por DEIST & TALIBUDEEN (1967a), íons na camada de Gouy-Chapman poderiam mover-se duas vezes mais livremente que íons na camada de Stern.

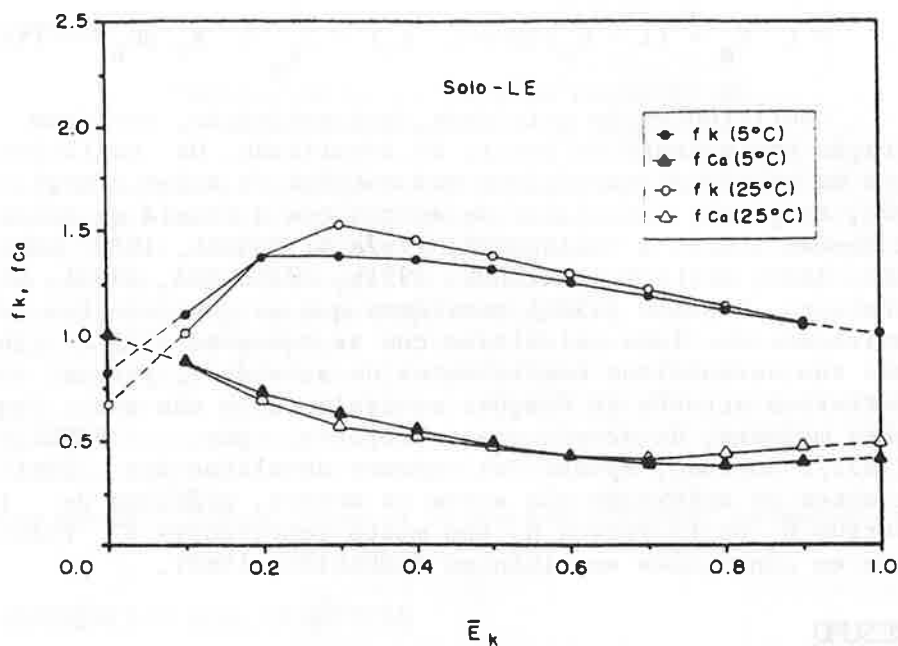


Figura 3. Coeficientes de atividade, f_K e f_{Ca} , para os cátions K e Ca adsorvidos em função das frações equivalentes do K adsorvido (\bar{E}_K), para um Latossolo Vermelho Escuro, a 5 e 25°C (CHITOLINA, 1993).

Apesar dos coeficientes de atividade dos cátions adsorvidos não poderem ser medidos experimentalmente, podem ser calculados com os coeficientes de seletividade, através de equações que aparecem na dedução apresentada no trabalho de GAINES & THOMAS (1953) para a obtenção de $k_{\bar{E}_K}$. Elas são apresentadas abaixo, considerando-se a reação geral de troca dada através da equação (1):

$$v L f_A = \bar{E}_B \left[L K_C - (u-v) \right] - \int_0^{\bar{E}_B} L K_C d\bar{E}_B \quad (15)$$

$$v L f_B = (1 - \bar{E}_B)(u-v-L K_C) + \int_{E_B}^1 L K_C d\bar{E}_B \quad (16)$$

Coefficientes de atividade, por definição, corrigem a fração equivalente do desvio da idealidade. Os coeficientes de atividade empregados nos estudos de solos e argilas são, em geral, calculados de acordo com a teoria de Gaines e Thomas (DEIST & TALIBUDEEN, 1967a,b; BANSAL, 1982; GOULDING, 1983; DHILLON & DHILLON, 1991b; CHITOLINA, 1993). Entretanto, SPOSITO (1981) considera que os coeficientes de atividade dos íons calculados com as equações (15) e (16) 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 dos 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 muito semelhantes e resultam em conclusões semelhantes (GOULDING, 1983).

RESUMO

Neste trabalho consideraram-se aspectos teóricos sobre troca de cátions, isotermas de troca e seletividade de troca, dada pelo coeficiente de seletividade, a fim de obter parâmetros termodinâmicos tais como: constante de equilíbrio, variações de energia livre, entalpia e entropia de troca e coeficientes de atividade dos cátions adsorvidos. Como, atualmente, uma das mais importantes áreas da pesquisa agrícola é a obtenção de modelos para o processo solo-planta, o conhecimento de parâmetros termodinâmicos de reações de troca de cátions deverá ser considerado, o que poderá levar a recomendações mais eficientes de fertilizantes.

Palavras-chave: Termodinâmica de troca de cátions, equilíbrio de troca de cátions..

SUMMARY

THERMODYNAMICS OF CATION EXCHANGE IN
SOILS AND CLAYS: I - THEORY

Theoretical aspects of cation-exchange, exchange isotherms, and selectivity, given by the selectivity coefficient are considered in order to obtain thermodynamic parameters such as: equilibrium constant, exchange-free energy, enthalpy and entropy variations, and activity coefficient of adsorbed cations. As nowadays the modeling of soil-plant processes is considered one of the most important areas of agricultural research, the cation-exchange equilibria should be considered in order to have more efficient fertilizer recommendations.

Key words: Thermodynamics of cation-exchange, exchange-cation equilibria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARGENSINGER JR., W.J.; A.W. DAVIDSON & O.D. BONNER, 1950. Thermodynamics and Ion Exchange Phenomenons. **Transactions Kansas Academy Science**, Lawrence, **53**:404-10.
- BABCOCK, K.L., 1963. Theory of the Chemical Properties of Soil Colloidal Systems at Equilibrium. **Hilgardia**, Berkeley, **34**: 417-542.
- BANSAL, O.P., 1982. Thermodynamics of K-Ni and Ca-Ni Exchange Reactions on Kaolinite Clay. **Journal of Soil Science**, Oxford, **33**: 63-71.
- BITTENCOURT, V.C.; C.A. VASCONCELLOS; D.A. CORDEIRO; J. L. BRAUNER; J.G. BAUMGARTNER, 1978. Equilíbrios de Troca Ca/K e Ca/Mg na Fração Argila da Terra Roxa Estruturada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, **2**: 179-84.
- BOHN, H.L.; B.L. McNEAL & G.A. O'CONNOR, 1979. **Soil Chemistry**. New York, John Wiley Interscience, 329p.
- BOLT, G.H., 1967. Cation Exchange Reactions Used in Soil Science: A Review. **Netherlands Journal**, Wageningen, **15**: 81-103.

- CHITOLINA, J.C., 1993. Termodinâmica do Equilíbrio de Troca Potássio-Cálcio em Solos e Argilas Cauliníticas. PI racicaba. 116p. (Livre-Docência - ESALQ/USP).
- DEIST, J. & O. TALIBUDEEN, 1967a. Ion Exchange in Soils from the Ion Pairs K-Ca, K-Rb and K-Na. **Journal of Soil Science**, Oxford, **18**: 125-37.
- DEIST, J. & O. TALIBUDEEN, 1967b. Thermodynamics of K-Ca Ion Exchange in Soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, **18**: 138-48.
- DHILLON, S.K. & K.S. DHILLON, 1991a. Exchange Equilibria of Potassium in Some Red, Black and Alluvial Soils of India. I. Effect of Displacing Cations. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, **29**: 75-86.
- DHILLON, S.K. & K.S. DHILLON, 1967b. 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**, Melbourne, **29**: 87-94.
- FASSBENDER, H.W., 1980. **Química de Suelos**. Turrialba, IICA. 398p.
- 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**, New York, **21**: 714-8.
- GAST, R.G., 1962. An Interpretation of Self-Diffusion Measurements of Cations in Clay-Water Systems. **Journal of Colloid Science**, New York, **17**: 492-500.
- GOULDING, K.W.T., 1983. Thermodynamics of Potassium Exchange in Soils and Clay Minerals. **Advances in Agronomy**, New York, **36**: 215-64.
- HUTCHEON, A.T., 1966. Thermodynamics of Cation Exchange on Clay: Ca-K Montmorillonite. **Journal of Soil Science**, Oxford, **17**: 339-55.
- JARDINE, P.M. & D.L. SPARKS, 1984. Potassium-Calcium Exchange in a Multireactive Soil System. II. Thermodynamics. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, **48**: 45-50.
- JENSEN, H.E. & K.L. BABCOCK, 1973. Cation-Exchange Equilibria on a Yolo Loam. **Hilgardia**, Berkeley, **41**: 475-87.

- LOYOLA JR., E. & M.A. PAVAN, 1989. Seletividade de Troca de Cátions em Solos Ácidos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, 13: 131-8.
- MOORE, W.J., 1976. **Físico-Química**. São Paulo, Edgard Blücher/EDUSP. V.1, 383p.
- REICHENBERG, D., 1966. Ion-Exchange Selectivity. **Ion Exchange and Solvent Extraction**, New York, 1: 227-76.
- SALMON, R.C., 1964. Cation Exchange Reactions. **Journal of Soil Science**, Oxford, 15: 273-83.
- SPOSITO, G., 1981. **Thermodynamics of Soil Solutions**. Oxford, Clarendon Press. 262p.
- SPOSITO, G.; K.M. HOLTZCLAW; C. JOUANY; L. CHARLET, 1983. Cation Selectivity in Sodium-Calcium, Sodium-Magnesium and Calcium-Magnesium Exchange on Wyoming Bentonite at 298 K. **Soil Science Society of Journal**, Madison, 47: 917-21.
- THOMAS, G.W., 1977. Historical Development in Soil Chemistry: Ion Exchange. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, 41: 230-8.
- TISDALE, S.L.; W.L. NELSON & J.D. BEATON, 1985. **Soil Fertility and Fertilizers**. 4.ed. New York, MacMillan. 754p.
- VANSELOW, A.P., 1932. Equilibria of the Base-Exchange Reactions of Bentonites, Permutites, Soil Colloids, and Zeolites. **Soil Science**, Baltimore, 33: 95-113.
- VASCONCELLOS, C.A., 1976. Equilíbrio Iônico e Capacidade de Troca de Cátions, de Alguns Solos, em Função do pH e dos Teores de Cálcio e Magnésio. Piracicaba. 112p. (Doutorado - ESALQ/USP).
- WHITE, G.N. & L.W. ZELAZNY, 1986. Charge Properties of Soil Colloids. In: SPARKS, D.L. (ed.). **Soil Physical Chemistry**. Boca Raton, CRC Press. p. 39-81.
- WIKLANDER, L., 1964. Cation and Anion Phenomena. In: BEAR, F.E. **Chemistry of the Soil**. New York, Reinholds Publ. p. 163-65.