

TERMODINÂMICA DE TROCA DE CÁTIONS EM SOLOS E ARGILAS:
II - APLICAÇÃO À TROCA K-Ca

José Carlos Chitolina¹

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da teoria de troca de cátions proposta por ARGERSINGER *et alii* (1950) e modificada por GAINES & THOMAS (1953), permitiu que os tratamentos termodinâmicos fossem aplicados a diferentes minerais de argila, com vários pares de cátions e foi demonstrado que a teoria pode ser considerada termodinamicamente exata (MERRIAN & THOMAS, 1956; LEWIS & THOMAS, 1963; WILD & KEAY, 1964; ROBEYNS *et alii*, 1971; JENSEN & BABCOCK, 1973), apesar de não fornecer informações sobre os mecanismos de adsorção (JENSEN & BABCOCK, 1973; UDO, 1978). Para obter parâmetros termodinâmicos como a constante de equilíbrio, variações de energia livre, entalpia, entropia e coeficientes de atividade dos íons adsorvidos, os pesquisadores têm trabalhado com vários pares de íons e fases trocadoras. A maioria dos trabalhos emprega o tratamento de Gaines e Thomas.

Em solos podem ser citados os trabalhos de DEIST & TALIBUDEEN (1967a,b) para as trocas K-Ca, K-Rb e K-Na; JENSEN & BABCOCK (1973) para as trocas K-Na, K-Mg e K-Ca; VASCONCELLOS (1976) para a troca Ca-Mg; MEHTA *et alii* (1983) para as trocas K-Ca e K-Na; JARDINE & SPARKS (1984) para a troca K-Ca; CHAVES & KINJO (1988) para a troca K-Ca; LEVY *et alii* (1988) para as trocas K-Ca e Na-Ca; RHUE & MANSSELL (1988) para as trocas Na-Ca e K-Ca; LOYOLA & PAVAN (1989) para as trocas K-Ca, Mg-Ca e K-Mg; LEIJ & DANE (1990) para as trocas K-Ca, K-Na e Na-Ca; DHILLON (1991a, b) para as trocas K-Ca, K-NH₄ e K-Na; LEANDRO (1992), PARFITT (1992) e CHITOLINA (1993) para a troca K-Ca.

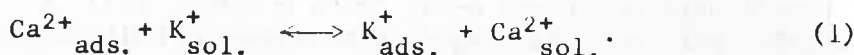
¹ Departamento de Química da ESALQ/USP, Bolsista do CNPq, Caixa Postal 9, CEP 13418-900 Piracicaba-SP.

Em argilas podem ser citados os trabalhos de MARTIN & LAUDELLOT (1963) para trocas envolvendo vários pares de íons monovalentes em montmorilonita; HUTCHEON (1966) para a troca K-Ca em montmorilonita; EL-SAYED *et alii* (1970) para a troca Cu-Ca em argila bentonítica; ROBEYNS *et alii* (1971) para as trocas $\text{NH}_4\text{-Rb}$, Li-Na e $\text{NH}_4\text{-Na}$ em montmorilonita; JENSEN (1973) para a troca K-Ca em montmorilonita e caulinita; BITTENCOURT *et alii* (1978) e UDO (1978) para as trocas K-Ca e Mg-Ca em argilas caulíníticas; GOULDING & TALIBUDEEN (1980) para a troca K-Ca em mica, vermiculita, montmorilonita e caulinita; BANSAL (1982) para as trocas K-Ni e Ca-Ni em argila caulínita; JARDINE & SPARKS (1984) para a troca K-Ca em argila contendo caulinita, vermiculita e mica; LEVY *et alii* (1988) para as trocas K-Ca e Na-Ca em caulinita padrão e argilas caulíníticas e CHITOLINA (1993) para a troca K-Ca em argilas caulíníticas deferrificadas.

Observa-se nas obras citadas que, para um mesmo par de cátions, a reação de troca foi realizada com fases trocadoras diferentes, ou seja, solos e argilas. Dentro dos solos estudados, existem alguns cuja dominância de minerais de argila é, em geral, do tipo 2:1 e outros do tipo 1:1. Com relação às argilas, existem aquelas separadas por procedimentos diversos, geralmente chamadas de argilas montmoriloníticas e caulinita padrão.

APLICAÇÃO DA TERMODINÂMICA PARA A TROCA K-Ca EM SOLOS E ARGILAS

A reação de troca K-Ca pode ser representada pela equação:



Dentre os trabalhos que apresentam cálculos de parâmetros termodinâmicos, especificamente para essa reação de troca K-Ca, em solos, podem ser citados os de DEIST & TALIBUDEEN (1967a,b); JENSEN & BABCOCK (1973); MEHTA *et alii*

(1983); JARDINE & SPARKS (1984); LEVY *et alii* (1988) RHUE & MANSELL (1988); LOYOLA & PAVAN (1989); LEIJ & DANE (1990); DHILLON & DHILLON (1991a,b); LEANDRO (1992) e CHITOLINA (1993) e, em argilas, HUTCHEON (1966); JENSEN (1973); BITTENCOURT *et alii* (1978); UDO (1978); GOULDING & TALIBUDEEN (1980); JARDINE & SPARKS (1984); LEVY *et alii* (1988) e CHITOLINA (1993).

Para uma reação de troca heterovalente como K-Ca, GOULDING (1983) não considera adequado usar a isoterma de troca para atribuir seletividade, porque ela varia com a força iônica e pode mostrar histerese, isto é, as reações de troca direta e inversa não são as mesmas. Portanto, a seletividade global é melhor verificada através de K_t ou ΔG^0 . As mudanças na seletividade durante o processo de troca são mais bem explicadas através de um gráfico de L/k_c em função da saturação de $K(\bar{E}_k)$.

Constante de Equilíbrio Termodinâmico (K_t) e Variação da Energia Livre de Troca (ΔG^0)

Para a reação de troca K-Ca (equação 1) verifica-se, na maioria dos trabalhos, que K_t é maior que a unidade e que ΔG^0 é negativo, o que indica adsorção preferencial de K em relação a Ca (TABELA 1). Esta preferência é maior principalmente em baixas saturações de K adsorvido. A comparação entre os valores ΔG^0 para temperaturas diferentes mostra que, em geral, ΔG^0 aumenta, isto é, torna-se menos negativo, com o aumento da temperatura. Isto significa que a espontaneidade do processo de formação de $K_{(ads.)}$ diminui com o aumento da temperatura. Esta adsorção preferencial de K é independente de a fase trocadora ser solo ou argila, e com predominância de minerais 2:1 ou 1:1.

Em minerais de argila 2:1, três posições de adsorção de K têm sido relatadas: planar, externa e interna. A grande preferência por K na posição interna explica porque os íons Ca não conseguem removê-lo de tal posição (BOLT *et alii*, 1963).

A caulinita, contudo, devido à presença de sítios de

TABELA 2. Constante de equilíbrio (K_t) e variação da energia livre padrão de troca (ΔG^0) para o sistema K-Ca.

Autores*	K_t	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)	Temperatura (°C)
SOLOS			
DEIST & TALIBUDEEN (1967b)		-7,40 a -14,30	25
JENSEN & BABCOCK (1973)		-5,18 a -12,58	50
SPARKS & JARDINE (1981) (dados de cinética)	12,04	-6,17	25
LEIJ & DANE (1990)		-5,33	25
DHILLON & DHILLON (1991b)		-5,17	40
		-5,06 a -6,66	25
		-4,32	25
		-4,53	40
CHITOLINA (1993)	12,69 e 20,38	-5,87 e -6,97	5
	6,30 e 8,26	-4,56 e -5,23	25
ARGILAS			
JENSEN (1973)	13,00 e 32,03	-6,30 e -8,51	25
BITTENCOURT et alii (1978)	0,06	+6,55	25
	0,03	+8,11	50
UDO (1978)	66,40	-9,87	10
	15,4	-6,89	30
JARDINE & SPARKS (1984)		-2,84	25
CHITOLINA (1993)	20,89 e 36,27	-7,02 e -8,30	5
	10,57 e 23,53	-5,84 e -7,82	25

* Resultados expressos em cal.mol⁻¹ foram transformados para kJ.mol⁻¹.

adsorção planares, não apresenta nenhuma especificidade a cátions (DHILLON & DHILLON, 1991a). FERRIS & JEPSON (1975) consideram que a fixação de K na caulinita é impossível e atribuem a preferência por K, quando ocorrer, a pequena quantidade de vermiculita e mica presentes como impurezas. Isto foi verificado por GOULDING & TALIBUDEEN (1980) quando uma caulinita por eles examinada apresentou alta preferência por K, a qual foi atribuída à presença de vermiculita na proporção de 2% em peso. Pesquisas posteriores conduzidas pelos mesmos autores (TALIBUDEEN & GOULDING, 1983) mostraram que argilas montomoriloníticas não estão livres de impurezas micáceas e que apenas a fração menor que 0,2 μm foi considerada como pura. Por extensão, consideraram que todas as propriedades de troca de cátions das caulinitas poderiam ser explicadas pela presença de impurezas minerais 2:1.

Adsorção preferencial de K em relação a Ca em caulinita, ou em solos e em argilas com predominância deste mineral foram relatadas por JENSEN (1973), UDO (1978), LEVY et alii (1988), LEANDRO (1992) e CHITOLINA (1993). Nestes trabalhos a presença de impurezas de minerais 2:1 não pode ser utilizada para explicar por completo a maior seletividade para K, pois, se empregaram nos estudos argilas padrão (JENSEN, 1973; LEVY et alii, 1988) ou argilas oriundas de solos altamente intemperizados, onde a possibilidade da presença de minerais 2:1 é mais difícil (UDO, 1978; CHITOLINA, 1993).

A presença de sítios específicos de adsorção e o menor grau de hidratação dos cátions K que, provavelmente, superariam o efeito da maior valência dos cátions Ca, tem sido outra maneira de explicar a seletividade.

Marques (1964), citado por LEVY et alii (1988), trabalhando com solo caulinitico que apresentava somente traços de mineral argila interestratificado, encontrou adsorção preferencial de K em relação a Ca, postulando a presença de sítios com alta e baixa afinidade por K. JENSEN (1973), trabalhando com caulinita, sugeriu que sítios de troca com diferentes afinidades por K poderiam explicar resultados

semelhantes. Atribuiu a mais forte ligação de K comparada a Ca parcialmente à presença de sítios de adsorção específicos e a um menor volume de hidratação de cátions K.

SHAINBERG et alii (1987), estudando o efeito de densidade de carga sobre a troca K-Ca em esmectitas, mostraram que a afinidade das argilas por K aumentava com o aumento da densidade de carga das argilas. LEVY et alii (1988) trabalhando com caulinitas, cujas densidades de carga eram maiores que as das esmectitas estudadas por SHAINBERG et alii (1987) e que apresentaram também adsorção preferencial a K, propuseram que a maior densidade de carga das caulinitas conjugadas com menor energia de adsorção de água em cátions K que em Ca, aumentaria a desidratação de K e resultaria em aumento da afinidade de K pelas argilas.

A adsorção preferencial de Ca em relação a K também é relatada na literatura. BITTENCOURT et alii (1978), trabalhando com fração argila não deferrificada de uma TE encontrou, para a mesma reação de troca considerada no presente trabalho, valores de K_t menores que a unidade e ΔG^0 positivos. Tal fato parece ser devido à maneira com que os coeficientes de seletividade foram calculados, pois no referido trabalho relacionaram-se frações equivalentes dos cátions na fase trocadora (\bar{E}_K e \bar{E}_{Ca}) com frações equivalentes dos cátions na solução (E_K e E_{Ca}) para o cálculo de k_c . Conforme considera REICHENBERG (1966) e WHITE & ZELAZNY (1986), para trocas homovalentes pode-se relacionar \bar{E}_i e E_i diretamente, pois a relação entre as frações equivalentes é igual àquela quando se considera a relação entre as concentrações dos íons na solução de equilíbrio, expressas em molaridade. Porém, para trocas heterovalentes, com cátions como K e Ca, há que introduzir a molaridade total dos cátions em solução, o que não foi feito por aqueles autores. LOYOLA & PAVAN (1989) obtiveram coeficientes de seletividade de menores que a unidade para a mesma troca, em solos do Estado do Paraná, e demonstraram que a fase trocadora apresentou maior preferência por Ca. No trabalho, os autores consideraram usar a equação de Vanselow, mas utilizaram a equação de Gapon na sua forma invertida, que deu valores menores que 1,0 para os coeficientes de seletividade, os

quais foram considerados indicativos de adsorção preferencial de Ca nos solos estudados (CHITOLINA, 1993).

Variação da Entalpia de Troca (ΔH°) e da Entropia (ΔS)

Para alguns dos trabalhos citados na **TABELA 1**, são apresentados na **TABELA 2** os valores obtidos para ΔH° e ΔS . Da mesma forma que ΔG° , os valores obtidos para ΔH° foram negativos para a troca K-Ca, o que indica que a reação foi exotérmica. O processo exotérmico revela que calor foi liberado quando as ligações de K e Ca com os sítios de troca dos solos e argilas foram rompidas ou formadas. A liberação de calor pode estar relacionada com a mudança no estado de hidratação dos cátions quando são adsorvidos à superfície dos solos ou argilas.

Uma ligação mais forte do K do que de Ca pelas fases trocadoras pode também ser atribuída à presença de sítios específicos de adsorção de K, principalmente em baixas saturações de K, visto que os valores obtidos para os coeficientes de seletividade, nos referidos trabalhos, são maiores que a unidade. Os valores de ΔH° foram maiores do que os de ΔG° , o que parece indicar ser bastante forte a ligação dos cátions K com os sítios de adsorção. Os valores para a variação da entropia (ΔS°) também foram negativos, o que indica que a troca K-Ca produziu uma condição mais ordenada em seu arranjo molecular. De acordo com JARDINE & SPARKS (1984), isto seria esperado para a formação de $K(ads.)$ a partir de $Ca(ads.)$ se ΔS° do sistema solo em equilíbrio com um meio aquoso fosse considerado como a soma de dois termos: um termo entropia configuracional e outro incluindo a entropia de hidratação do íon.

$$\Delta S^{\circ} = (2S_K^{\circ} - S_{Ca}^{\circ})_{(ads.)} - (2S_K^{\circ} - S_{Ca}^{\circ})_{(sol.)} \quad (3)$$

Quando transferido da solução para a fase trocadora (solos ou argilas) é razoável considerar que os cátions K poderiam perder alguma água de hidratação para produzir uma estrutura mais organizada de íons K sobre a superfície da fase trocadora e, desta forma, diminuir a sua capacida-

TABELA 2. Variação da entalpia (ΔH^0) e da entropia (ΔS^0) padrão de troca para o sistema K-Ca.

Autores*	ΔH^0 kJ.mol ⁻¹	ΔS^0 J.mol ⁻¹
SOLOS		
DEIST & TALIBUDEEN (1967b)	-3,80 a -35,52	-12,09 a -92,47
SPARKS & JARDINE (1981)	-7,07	-5,86
(dados de cinética)	-5,61	-2,60
CHITOLINA (1993)	-24,12 e -31,10	-65,63 e -86,82
ARGILAS		
UDO (1978)	-54,40	-157,32
BITTENCOURT et alii (1978)	-20,13	-87,86
CHITOLINA (1993)	-23,46 e -14,92	-59,13 e -23,80

* Resultados expressos em cal.mol⁻¹ foram transformados para kJ.mol⁻¹ ou J.mol⁻¹.

de de arrançamento sobre uma certa quantidade de sítios de troca comparada com os cátions divalentes (Ca^{2+}). Estas considerações são baseadas no fato de que a energia de adsorção de água no íon K é muito menor que no íon Ca, ou seja, 113,4 e 310,8 kJ.mol^{-1} (SHAINBERG & KEMPER, 1966), respectivamente. Desta forma, a densidade de carga da caulinita conjugada com a baixa energia de adsorção de água em K, aumentaria a desidratação do íon K e resultaria num aumento na afinidade de K comparada com Ca (LEVY et alii, 1988). Além disso, a transferência de íons Cada fase troca dora para a solução resultaria em um aumento na sua hidratação, com uma maior organização da água, provocando, assim, uma diminuição adicional da entropia (DEIST & TALIBUDEEN, 1967b; UDO, 1978; SPARKS & JARDINE, 1981; BANSAL, 1982). A soma desses dois fatores (hidratação e desidratação dos cátions K e Ca) resultaria, portanto, num valor negativo para ΔS^0 .

Coefficientes de Atividade dos Cátions Adsorvidos (f_K e f_{Ca})

A **Figura 1**, extraída de DEIST & TALIBUDEEN (1967), mostra os coeficientes de atividade do K (f_K) e do Ca (f_{Ca}) em função da fração equivalente de K (\bar{E}_K), à semelhança do obtido por MEHTA et alii (1983), DHILLON & DHILLON (1991b) e CHITOLINA (1993).

Verifica-se (**Figura 1**) que, com o aumento de \bar{E}_K , os coeficientes de atividade do K adsorvido (f_K) aumentaram para valores maiores que a unidade e nos mais altos valores de \bar{E}_K diminuíram para valores próximos à unidade. Os coeficientes do Ca adsorvido (f_{Ca}), por sua vez, diminuíram com o aumento de \bar{E}_K .

De acordo com DEIST & TALIBUDEEN (1967a,b), variações relativas de f_i e não valores absolutos é que demonstram a atração dos colóides em função dos vários graus de saturação de um determinado cátion. Considerando-se, portanto, variações relativas para comparar valores de f_i pode-se dizer que os menores valores de f_K em baixos valores \bar{E}_K indicariam a presença de íons K na camada de Stern, possível-

mente em sítios específicos de adsorção e, portanto, bastante seletivos a K. Por outro lado, os íons Ca poderiam estar na camada de Gouy-Chapman. Com o aumento de \bar{E}_K , provavelmente, ocorreria uma inversão com os íons K migrando para a camada difusa (Gouy-Chapman) e os íons Ca ocupando a camada de Stern, de acordo com o aumento de f_K e a diminuição de f_{Ca} . A presença de íons K na camada de Stern em baixa \bar{E}_K poderia ser consequência de modificações na hidratação dos referidos íons. Tais efeitos superariam a maior valência do Ca.

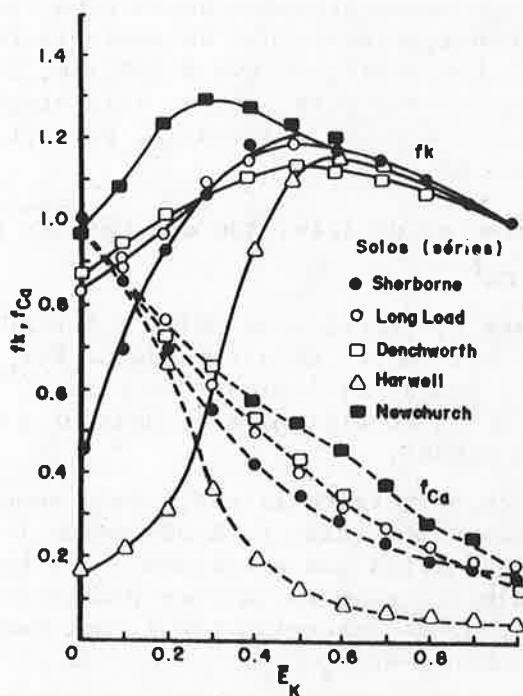


Figura 1. Coeficientes de atividade, f_K e f_{Ca} para os cátions K e Ca adsorvidos em função das frações equivalentes de K adsorvido (\bar{E}_K) para vários solos.

RESUMO

Parâmetros termodinâmicos aplicados ao equilíbrio de troca potássio-cálcio são apresentados e discutidos para solos e argilas. Valores altos para a constante de equilíbrio e negativos para a variação da energia livre padrão e da entalpia padrão para a troca K-Ca revelaram preferência dos solos e argilas por K em relação a íons Ca. Os coeficientes de atividade dos cátions da fase sólida mostraram que, com o aumento da saturação de cálcio, f_K inicialmente aumentava e, em seguida, diminuía, enquanto que f_{Ca} diminuía continuamente, o que pode ser atribuído a diferenças na distribuição de cátions nas camadas de Gouy e de Stern.

Palavras-chave: Constante de equilíbrio de troca, energia livre de troca, entalpia de troca, entropia de troca, coeficientes de atividade de cátions na fase sólida.

SUMMARY

THERMODYNAMICS OF CATION EXCHANGE IN SOILS AND CLAYS:
II - APPLICATION FOR K-Ca EXCHANGE

Thermodynamic parameters of cation-exchange equilibrium for the K-Ca system were presented and discussed in soils and clays. The high values of the equilibrium constant and negative values of the standard free energy and enthalpy changes revealed a preference of soils and clays for K relative to Ca ions. The surface-phase activity coefficients of the cations showed that with increasing potassium saturation f_K first increased and then decreased, whereas f_{Ca} decreased continuously, which may be attributed to differences in the distribution of cations in the Gouy and Stern layers.

Key words: Exchange equilibrium constant, free energy of exchange, enthalpy of exchange, entropy of exchange, surface-phase activity coefficients of cations.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARGERSINGER JR., W.J.; A.W. DAVIDSON & O.D. BONNER, 1950. Thermodynamics and Ion Exchange Phenomena. **Transactions Kansas Academy Science**, Lawrence, **53**: 404-10.
- BANSAL, O.P., 1982. Thermodynamics of K-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. **Rev. Bras. Cien. do Solo**, Campinas, **2**: 179-84.
- BOLT, G.H., 1967. Cation Exchange Reactions Used in Soil Science: A Review. **Netherlands Journal of Agricultural Science**, Wageningen, **15**: 81-103.
- CHAVES, L.H.G. & T. KINJO, 1988. Equilíbrio de Troca Potássio-Cálcio em Solos Paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, **12**: 101-7.
- CHITOLINA, J.C., 1993. Termodinâmica do Equilíbrio de Troca Potássio-Cálcio em Solos e Argilas Cauliníticos. Piracicaba, 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, 1991b. 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.
- EL SAYED, M.H.; R.G. BURAU & K.L. BABCOCK, 1970. Thermodynamics of Copper (II) - Calcium Exchange on Bentonite Clay. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, **34**: 397-400.

- 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.
- GOULDING, K.W.T., 1983. Thermodynamics of Potassium Exchange in Soils and Clay Minerals. **Advances in Agronomy**, New York, **36**: 215-64.
- GOULDING, K.W.T. & O. TALIBUDEEN, 1980. Heterogeneity of Cation-Exchange Sites for K-Ca Exchange in Aluminosilicates. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, **78**: 15-24.
- 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., 1973. Potassium-Calcium Exchange Equilibria on a Montmorillonite and a Kaolinite Clay. I. A Test on the Argersinger Thermodynamic Approach. **Agrochimica**, Pisa, **17**: 181-90.
- JENSEN, H.E. & K.L. BABCOCK, 1973. Cation-Exchange Equilibria on a Yolo Loam. **Hilgardia**, Berkeley, **41**: 475-87.
- LEANDRO, W.M., 1992. Determinação de Parâmetros Termodinâmicos de Equilíbrio de Troca K-Ca em Alguns Solos. **Piracicaba**. 88p. (Mestrado - ESALQ/USP).
- LEIJ, F.J. & J.H. DANE, 1990. Determination of Exchange Isotherms for Modeling Cations Transport in Soils. **Soil Science**, Baltimore, **150**: 816-29.
- LEVY, G.J.; H.v.h. VAN DER WATT; I. SHAINBERG; H.M. DUPLESSIS, 1988. Potassium-Calcium and Sodium-Calcium Exchange on Kaolinite and Kaolinitic Soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, **52**: 1259-64.
- LEWIS, R.J. & H.C. THOMAS, 1963. Adsorption Studies on Clay Minerals: VIII. A Consistency Test of Exchange Sorption in the Systems Sodium-Caesium-Barium Montmorillonite. **Journal Physical Chemistry**, Washington, **67**: 1781-3.

- 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.
- MARTIN, H. & H. LAUDELLOT, 1963. Thermodynamique de l'Exchange des Cations Alcalins dans les Argiles. **Journal de Chimie et Physico-Chimie Biologique**, Paris, **60**: 1086-99.
- MEHTA, S.C.; S.R. POONIA & R. PAL, 1983. Exchange Equilibria of Potassium versus Calcium and Sodium in Soils from a Semiarid Region, India. **Soil Science**, Baltimore, **135**: 214-20.
- MERRIAN, C.N. & H.G. THOMAS, 1956. Adsorption Studies on Clay Minerals. VI. Alkali Ions on Attapulgitte. **Journal of Chemical Physics**, New York, **24**: 993-5.
- PARFITT, R.L., 1992. Potassium-Calcium Exchange in Some New Zealand Soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, **30**: 145-58.
- REICHENBERG, D., 1956. Ion-Exchange Selectivity. **Ion Exchange and Solvent Extraction**, New York, **1**: 227-76.
- RHUE, R.D. & R.S. MANSELL, 1988. The Effect of pH on Sodium-Calcium Exchange Selectivity for Cecil Soil. **Soil Science of America Journal**, Madison, **52**: 641-7.
- ROBEYNS, J.; R. VAN BLADEL & H. LAUDELLOT, 1971. Thermodynamics of Singly Charged Ion Exchange in the Trace Regions on Camp Berteau Montmorillonite. **Journal of Soil Science**, Oxford, **22**: 336-41.
- SHAINBERG, I. & W.D. KEMPER, 1966. Hydratation Status of Adsorbed Cations. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, **30**: 707-13.
- SHAINBERG, I.; N. ALPEROVITCH & R. KEREN, 1987. Charge Density and Na/K/Ca Exchange on Smectites. **Clays and Clay Minerals**, Elmsford, **35**: 68-73.
- SPARKS, D.L. & P.M. JARDINE, 1981. Thermodynamics of Potassium Exchange in Soil Using a Kinetics Approach. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, **45**: 1094-9.
- TALIBUDEEN, O. & K.W.T. GOULDING, 1983. Apparent Charge Heterogeneity in Kaolins in Relation to their 2:1 Phyllosilicate Content. **Clays and Clay Minerals**, Elmsford, **31**: 137-42.

- UDO, E.J., 1978. Thermodynamics of Potassium-Calcium and Magnesium-Calcium Exchange Reactions on a Kaolinite Soil Clay. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, **42**: 556-60.
- 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. 112 p. (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.
- WILD, A. & J. KEAY, 1964. Cation Exchange Equilibria with Vermiculite. **Journal of Soil Science**, Oxford, **15**: 135: