

BRAGANTIA

Boletim Técnico do Instituto Agrônomico do Estado de São Paulo

Vol. 15

Campinas, dezembro de 1956

N.º 29

OBSERVAÇÕES SÔBRE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CATÍONS DO SOLO (*)

F. DA COSTA VERDADE

Engenheiro-agrônomo, Seção de Agrogeologia, Instituto Agrônomico

RESUMO

Ao se procurar estudar a capacidade de troca de cátions (T) da matéria orgânica do solo, verificou-se que o método mais adequado para esse estudo era o do acetato de amônio. Para esse processo procurou-se adaptar a percolação, como é utilizada na Seção de Agrogeologia, verificando-se que o emprêgo da relação 1 (pêso de solo) : 5 (volume de solução de acetato de amônio) é adequada para deslocar as bases e os Hidrogênios substituíveis. Após lavagens do solo com quatro porções de 25 ml de álcool etílico a 95%, o deslocamento do amônio adsorvido é feito com uma solução N em NaCl e 0,005N em HCl, na relação de 1 (pêso de solo) : 5 (volume do extrator). Verificou-se que o manuseio da amostra, quando se empregam os tubos percoladores é pequeno e o inconveniente da lentidão do processo pode ser evitado pelo emprêgo de tubo mais largos.

As diferenças entre os resultados obtidos pelo processo do acetato de cálcio + KCl para determinar T—S (donde se obtém T) e os determinados pelo processo do acetato de amônio, são devidas ao maior poder de extração do H^+ + Al^{+++} do primeiro extrator, não existindo relação com a soma das bases, pH e matéria orgânica do solo.

Os diferentes processos levam a obter valores crescentes da capacidade de troca de cátions na seguinte ordem: processo do acetato e amônio, processo do acetato de cálcio (a partir das titulações), processo do acetato de cálcio (calculando-se pela equação hiperbólica) e processo do acetato de cálcio + KCl.

1 — INTRODUÇÃO

A capacidade de troca de cátions (T), obtida pela soma das bases trocáveis (S), acidez hidrolítica (H^+) e acidez de troca (Al^{+++}), isto é, $T = S + H^+ + Al^{+++}$, em geral tem sido determinada, quanto à acidez, por soluções de acetato de cálcio e cloreto de potássio. Apesar dos extratores serem os mesmos, as considerações a respeito dos dados das titulações são diferentes. Kappen (2,3) determina a acidez hidrolítica com acetato de cálcio (ou de sódio) e a acidez de troca com o cloreto de

(*) Agradecemos a colaboração do engenheiro-agrônomo A. Conagin, da Seção de Técnica Experimental, pelas sugestões oferecidas.

Recebido para publicação em 28 de abril de 1956.

potássio, referindo a 100 g de solo os e.mg das titulações. Na Seção de Agrogeologia (6) admite-se que o acetato de cálcio determina o $H^+ + Al^{+++}$, enquanto o KCl dosa o Al^{+++} , aceitando-se, ainda, que os fenômenos físico-químicos dos colóides do solo se processam segundo uma equação hiperbólica, o que faz empregar, a partir dos dados das titulações, essa equação para obter os valores finais de $H^+ + Al^{+++}$. Por outro lado pode-se aceitar que o acetato de cálcio dose o $H^+ + Al^{+++}$ ou só o H^+ , desprezando-se o Al^{+++} , e referindo a 100g de solo os e.mg da titulação (1).

A capacidade de troca dos cátions apresenta muitas dúvidas com respeito aos cátions hidrogênio adsorvidos. Comparáveis aos ácidos polibásicos existem certos íons hidrogênio no solo, que se tornam mais ativos à medida que o pH aumenta. Há conveniência de selecionar um ponto de referência de pH, em que se meçam êsses íons. Por diversas razões, como as expostas por Schollenberger e Simon (9), escolheu-se o pH 7 e daí o emprêgo do acetato de amônio na determinação do T.

Valores de T obtidos por métodos e conceitos diferentes, não são comparáveis em seus resultados. A escolha de um desses métodos dependerá, dentre outros fatores, da preferência do autor e também do tipo de estudo a ser feito. No último caso pode-se citar o trabalho sobre a capacidade de troca de cátions da matéria orgânica do solo (10), em que se usou o acetato de amônio em virtude das complicações que surgiriam com os demais.

O presente trabalho apresenta as observações e adaptações feitas no método do acetato de amônio para determinação da capacidade de troca de bases do solo e suas relações com os demais processos acima assinalados.

2 — MATERIAIS E MÉTODOS

Os solos empregados neste trabalho, num total de 110 amostras, correspondem a diversos horizontes de perfis de solos que ocorrem em tôdas as formações geológicas do Estado de São Paulo.

Os dois métodos usados e os processos de se obter T, são os seguintes:

1.º) Método do acetato de amônio

É, em linhas gerais, o de Schollenberger e Simon (9). Os reagentes usados e a marcha analítica, após as modificações introduzidas, são dados a seguir.

Reagentes

a) Solução de acetato de amônio normal. Dissolver 77 g por litro de acetato de amônio ou juntar volumes iguais de ácido acético 2N (dissolver 229 ml de ácido acético glacial e completar a 1 litro) com NH_4OH 2N (dissolver 311 ml de NH_4OH , $d=0,91$, e completar a 1 litro). A nor-

malidade da solução de acetato de amônio não necessita ser corrigida, porém, o seu pH deve ser ajustado potenciomêtricamente a 7, com soluções concentradas de NH_4OH e $\text{CH}_3\text{-COOH}$.

b) Álcool etílico a 95%. Testar a acidez, misturando 50 ml do álcool com 35 ml de água isenta de CO_2 , adicionar algumas gotas de fenolftalcina e titular com NH_4OH 0,1N. Essa solução não deve gastar mais de 0,1 ml de soda; em caso contrário, o álcool deve ser destilado.

c) Solução $\pm\text{N}$ em NaCl e $\pm 0,005\text{N}$ em HCl . Dissolver 58,5g de NaCl em cerca de 800 ml de água destilada, juntar 5 ml de HCl N e completar a um litro. Pode-se, também utilizar o sal de cozinha, purificando-o, em parte, da seguinte maneira: a 2 litros de uma solução $\pm 3\text{N}$, juntar 10 ml de uma solução de NH_4OH a 30%, ferver durante uma hora, resfriar e filtrar; neutralizar com HCl , deixando um excesso para que a solução seja $\pm 0,005\text{N}$ em HCl , completando o volume a 6,5 litros.

Marcha analítica

Pesar 20 g (ou uma quantidade de solo que contenha 0,4 a 4,5 e.mg de **T**) e passar para tubos percoladores segundo técnica exposta por Paiva e outros (6). Para solos de textura leve usar tubos de percolação de 3 cm de diâmetro e, de textura pesada, tubos de 4 cm. Uma vez comprimido o solo com o disco de papel de filtro, adicionar alguns ml de acetato de amônio para assentar o material. Passar, a seguir, 150 ml de acetato de amônio N, pH 7 e, após sua passagem, lavar o tubo sucessivamente com quatro porções de 25 ml de álcool etílico a 95%, deixando escorrer todo o álcool antes de proceder a nova adição. Uma vez terminada a lavagem, deslocar o NH_4^+ adsorvido com 150 ml da solução $\pm\text{N}$ em NaCl e $\pm 0,005\text{N}$ em HCl , recebendo o percolado em balões que são empregados na destilação do amônio, como é indicado para a dosagem do nitrogênio (5). Os equivalentes miligramas encontrados para 100g de solo seco na estufa a 105-110° C, são referidos como **T**.

2.º) Método pela dosagem do H^+ e Al^{+++}

A marcha analítica é igual para qualquer um dos processos, variando porém as considerações em torno dos dados obtidos. Os reagentes são os mesmos indicados por Paiva e outros (6).

Marcha analítica

Pesar duas vezes 10 g de solo seco ao ar e transferir para tubos de percolação. A um dos tubos passar sucessivamente duas porções de 100 ml de KCl N, recebendo os percolados em frascos erlenmeyer de 250 ml. A primeira percolação corresponde ao frasco 1 e a segunda, ao frasco

2. No outro tubo percolador fazer a percolação, sucessivamente, com duas porções de 100 ml de acetato de cálcio N, recebendo cada percolado em frasco erlenmeyer de 250 ml. A primeira percolação com acetato de cálcio será chamada 3 e a segunda, 4.

Uma alíquota de 50 ml de cada frasco é transferida para outros frascos erlenmeyer, onde serão titulados com NaOH 0,1N, usando-se a fenolftaleína como indicador.

a) Cálculo de **T** usado na Seção de Agrogeologia (chamaremos de **T**₁).

Calcular **H**⁺ + **Al**⁺⁺⁺ e **Al**⁺⁺⁺, da seguinte maneira :

$$\mathbf{a} \times 2 \times \mathbf{f} = \mathbf{p}_1 \quad \mathbf{b} \times 2 \times \mathbf{f} = \mathbf{p}_2$$

em que **a** e **b** são respectivamente os ml de NaOH 0,1N gastos nas alíquotas da primeira e segunda percolações; **f** = fator de transformação de solo sêco ao ar para solo sêco na estufa a 105-110°C; **p**₁ e **p**₂ os e.mg de acidez de cada extração.

Para calcular o valor final, pela equação hiperbólica, proceder da seguinte maneira :

$$\mathbf{y}_1 = \mathbf{p}_1 \quad \mathbf{y}_2 = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$$

$$\mathbf{1}/\mathbf{F}_1 = \mathbf{2}/\mathbf{y}_2 - \mathbf{1}/\mathbf{y}_1$$

em que **F**₁ é o valor final, isto é, e.mg de **H**⁺ + **Al**⁺⁺⁺ por 100g de solo sêco na estufa. Conhecidos os valores acha-se **T** pela equação **T** = **S** + **H**⁺ + **Al**⁺⁺⁺.

Detalhes sôbre a aplicação da curva hiperbólica são encontrados nos trabalhos de Paiva (4, 6).

b) Cálculo de **T** pelos e.mg de soda gastos e referidos a 100g de solo, quando se considera que o acetato de cálcio extraia o **H**⁺ e **Al**⁺⁺⁺ (abreviadamente chamaremos a êste processo de **T**₂).

O valor final da acidez de troca e hidrolítica será dado pela equação:

$$\text{e.mg } (\mathbf{H}^+ + \mathbf{Al}^{+++})/100 \text{ g de solo} = (\mathbf{a} + \mathbf{b}) \times 2 \times \mathbf{f}$$

em que **a** e **b** são os ml de soda gastos nas alíquotas das percolações do acetado de cálcio (1); **f** = fator de transformação de solo sêco ao ar para solo sêco na estufa.

A partir dêstes dados calcula-se **T**.

c) Cálculo de **T** pelos e.mg de soda gastos e referidos a 100g de solo, quando se considera que o acetado de cálcio dosa a acidez hidrolítica e o cloreto de potássio, a acidez de troca (chamaremos **T**₃ a êste processo).

(1) Em vez de fazer duas percolações com 100 ml de acetato de cálcio N, é conveniente usar-se uma única percolação com 200 ml. No caso particular estávamos utilizando análises do processo anterior.

Os cálculos serão feitos pela equação adotada no processo b), aplicando-a tanto para as extrações com o acetato de cálcio como com o cloreto de potássio. Obtem-se H^+ e Al^{+++} . A partir destes dados e do S , calcula-se T .

3 — RESULTADOS

O emprêgo dêsses processos nos levou aos resultados que discutimos a seguir.

3.1 — PROCESSO DO ACETATO DE AMÔNIO COM PERCOLAÇÃO

Em geral, no método do acetato de amônio é recomendado o emprêgo da agitação (7, 8), Schollenberger e Simon (9) usando um processo complicado de percolação. Estas maneiras de tratar a amostra se caracterizam por empregar grande quantidade de reativo e muito manuseio nas diferentes lavagens. O uso de tubos de percolação e sua técnica, como é descrita por Paiva e outros (6), se revelou simples para muitas outras determinações e tentou-se aplicar nesta dosagem.

Inicialmente estudou-se a relação entre o pêso de solo e a quantidade, em volume, de acetato de amônio normal, pH 7, dosando pela destilação e pela nesslerização segundo Peech (7) o amônio adsorvido. Resultados de determinações em que se usaram, para amostras iguais de solo, volumes crescentes de acetato de amônio, quatro lavagens sucessivas de álcool a 95% e extração do amônio com 150 ml de solução N em NaCl e 0,005N em HCl, são dados no quadro 1.

QUADRO 1. — Resultados comparativos obtidos na determinação da capacidade de troca de cations quando, para amostras iguais de solo, foram utilizados volumes crescentes de acetato de amônio ($\pm N$, pH=7) na percolação e determinados os valores T por destilação e pela nesslerização.

Perfil (*)	Pêso da amostra de solo g	Volume de acetato de amônio $\pm N$, pH 7 ml	T em 100 g de solo	
			por destilação e.mg	por nesslerização e.mg
526a	30	100	4,00	3,92
	30	150	3,75	4,25
	30	200	3,92	4,21
407a	30	100	16,25	17,13
	30	150	17,00	17,75
	30	200	16,75	17,50
548a	30	100	6,79	6,96
	30	150	6,79	7,50
	30	200	6,81	7,63

(*) A numeração dos perfis corresponde ao registro na S. de Agrogeologia.

Os resultados indicam que a relação 3 g para 10 ml de extrator é suficiente, e que maiores relações não têm influência no T . Convencio-

nou-se usar, nas outras determinações, a relação 1 de solo (pêso) para 5 de extrator (volume).

Investigou-se, também, o volume da solução N em NaCl e 0,005N em HCl empregada no deslocamento do amônio. Para se estabelecer uma relação conveniente, empregou-se a percolação na relação 1:3 de acetato de amônio, quatro lavagens sucessivas de 25 ml de álcool a 95% e a solução extratora do amônio do solo em volumes crescentes. Os resultados parciais estão no quadro 2.

Os resultados indicam que a relação 3 (pêso) de solo para 10 (volume) de extrator é suficiente. Foi selecionada a relação 1 para 5 nas determinações subseqüentes, como medida de segurança.

Os quadros 1 e 2 também indicam que quatro lavagens sucessivas com 25 ml de álcool a 95%, deixando-se percolar tôda a lavagem anterior, são suficientes para remover todo o excesso de amônio.

As determinações feitas permitem concluir que o emprêgo da percolação economisa reativos e exige menor manuseio da amostra que a agitação. Para os solos argilosos a percolação é mais lenta que a agitação mas, dentro de certos limites, tal inconveniente foi contornado pelo aumento do diâmetro dos tubos de percolação, o que diminuía a camada de solo a ser tratada, resultando em maior rapidez no processo. Para abreviar o tempo de percolação poder-se-á aplicar, aos tubos, uma sucção branda, o que não foi por nós tentado.

QUADRO 2. — Resultados comparativos entre volumes crescentes de solução deslocante do NH_4^+ adsorvido, para a mesma quantidade de solo, na determinação do T pelo processo do acetato de amônio.

Perfil	Pêso da amostra de solo	Vol. de solução N em NaCl e 0,005N em HCl	T em 100 g de solo	
			por destilação	por nesslerização
	<i>g</i>	<i>ml</i>	<i>ε.mg</i>	<i>ε.mg</i>
526a -----	{ 30	100	7,92	7,42
	{ 30	150	7,67	7,92
	{ 30	200	7,71	7,88
407a -----	{ 30	100	11,29	10,33
	{ 30	150	11,58	11,08
	{ 30	200	11,29	10,41
548a -----	{ 30	100	0,89	0,92
	{ 30	150	0,79	1,00
	{ 30	200	0,75	1,04

O processo de Peech (7), para dosagem colorimétrica (nesslerização) do NH_4^+ deslocado do solo, deu resultados bem aproximados aos da determinação por destilação, como se infere dos quadros 1 e 2. Há grande economia de tempo, principalmente quando são feitas muitas análises de uma só vez. O seu defeito está na necessidade de grandes quantidades de água bi-destilada, visto a destilação comum não eliminar suficientemente o amônio, que altera os resultados finais.

Outra observação diz respeito ao emprêgo do NaCl comum que, purificado pelo processo indicado no capítulo 2, foi suficiente para que o T resultasse igual ao obtido com o emprêgo de NaCl pró análise.

3.2 — RELAÇÕES ENTRE OS DIVERSOS PROCESSOS DE DETERMINAÇÃO DE T.

A relação entre as determinações pelo acetato de amônio e o processo usado na Seção de Agroeologia (T_1) é apresentada na figura 1.

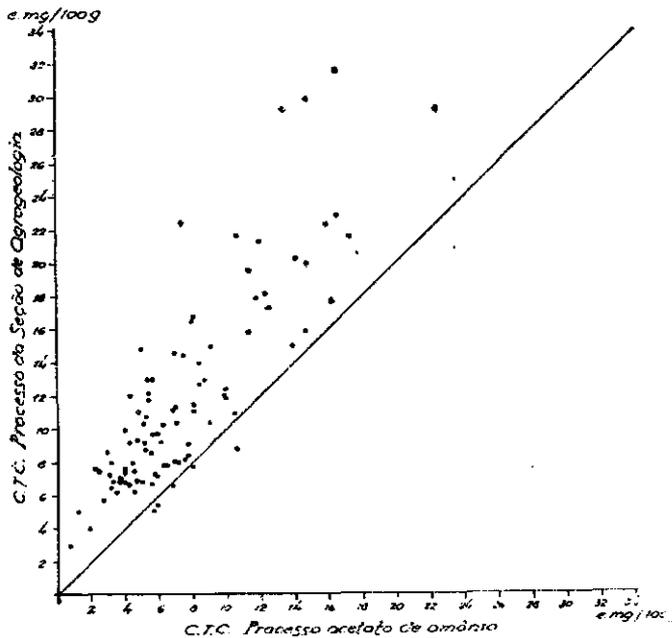


FIGURA 1. — Relação entre a capacidade de troca de cátions obtida pelo método do acetato de amônio e pelo processo da Seção de Agroeologia (a reta representa a relação ideal).

Como é assaz conhecido, a determinação da capacidade de troca pelo acetato de amônio dá sempre resultados inferiores aos obtidos pela extração com o acetato de cálcio, principalmente fazendo os cálculos pela equação hiperbólica. Para investigar as causas das variações, procurou-se correlacionar estatisticamente as diferenças em aprêço com a soma das bases (S), com o pH do solo e com a matéria orgânica. Procurou-se relacionar a matéria orgânica com o T porque os extratos, no processo com acetato de amônio, sempre eram coloridos pela matéria orgânica do solo solubilizada pelo íon NH_4^+ , o que poderia diminuir

o T_3 , enquanto que o Ca^{++} do acetato é um precipitante da matéria orgânica coloidal que neste caso não é extraída do solo. Em nenhum desses três casos se obteve correlação, o que indica não haver relações entre as diferenças entre os dois processos devidas à soma de bases, ao pH e à matéria orgânica.

A diferença entre os T, determinados pelo acetato de amônio e pelo acetato de cálcio (T_1), apresenta correlação com $H^+ + Al^{+++}$ determinados pelo acetato de cálcio e calculados segundo a equação hiperbólica. A correlação para 105 amostras é $r^{++} = 0,80$, que dá uma probabilidade menor que 1% para que a correlação não ocorra. Parece, portanto, que as diferenças entre o processo do acetato de amônio e o do acetato de cálcio, em uso na Seção de Agroeologia, são devidas ao maior poder de extração dos íons H^+ promovida pelo acetato de cálcio, cuja solução tem pH acima de 7,5. Um fator que também contribui para a diferença assinalada acima, porém em proporções bem menores, é o fato de se empregar a curva hiperbólica para os cálculos dos valores finais de $H^+ + Al^{+++}$.

Quando se estabeleceu a correlação entre as diferenças entre os **T** determinados pelo processo **T**₂ e o acetato de amônio, com o $H^+ + Al^{+++}$ calculados a partir das titulações, obteve-se $r^{**} = 0,6598$, para 108 amostras, significativo a 1%. As conclusões também são no mesmo sentido que a anterior, isto é, que as diferenças entre o emprêgo do acetato de cálcio e o acetato de amônio parecem ser devidas ao poder de extração dos íons H^+ dessas drogas.

O cálculo do **T** a partir das titulações do acetato de cálcio é também mais elevado que o **T** determinado pelo acetato de amônio. Esse fenômeno

é visível na figura 2. As diferenças, pelas mesmas razões que para o processo de cálculo pela curva hiperbólica, residem no poder de extração de $H^+ + Al^{+++}$. Nota-se, também, comparando as figuras 1 e 2, que o último processo produz um **T** menor que aquele calculado pela curva hiperbólica, o que, alias, é previsível imediatamente através das considerações teóricas.

O cálculo de **T**, quando se considera que o acetato de cálcio extraia o H^+ , e o KCl , o Al^{+++} , produzirá resultados mais elevados que o acetato de amônio. Também tal processo produzirá resultados mais elevados que os demais quando os solos forem ácidos, em virtude da presença dos catíons Al^{+++} .

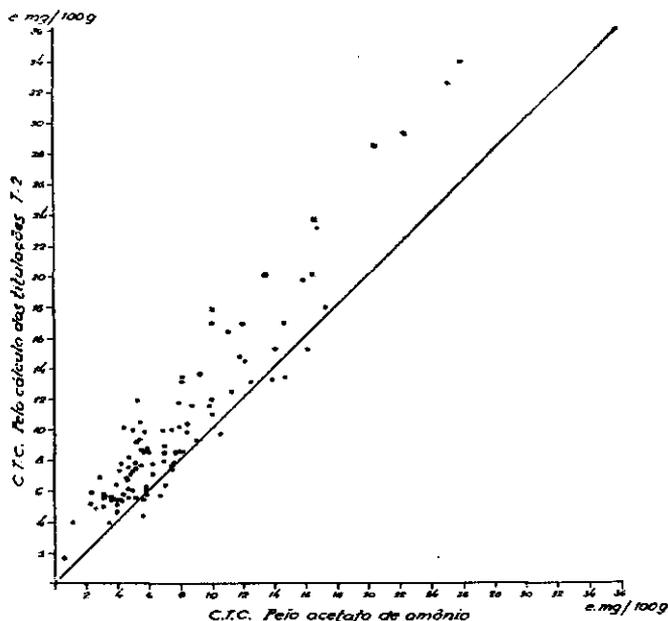


FIGURA 2. — Relação obtida entre os processos do acetato de amônio e do acetato de cálcio por titulação (**T**₂), na determinação da capacidade de troca de catíons do solo (a reta representa a relação ideal).

forem ácidos, em virtude da presença dos

OBSERVATIONS ON METHODS OF DETERMINING THE EXCHANGE CAPACITY OF SOILS

SUMMARY

The use of percolation tubes for extraction of exchangeable bases from the soil is a routine in this laboratory. The present paper deals with the use of the same technique for determining the exchange capacity of soils, employing the ammonium acetate method. The proper ratio of soil to volume of extracting solution was determined.

The differences between the methods employing calcium acetate and ammonium acetate are mainly the higher H^+ and Al^{+++} extraction given by the former.

LITERATURA CITADA

1. **CATANI, R. A. & GALLO, J. R.** Avaliação da evigência em calcário dos solos do Estado de São Paulo mediante correlação entre o pH e a porcentagem de saturação em bases. *Rev. Agric., Piracicaba* 30: 49-60. 1955.
2. **KAPPEN, H.** Über die Aziditätsformen des Bodens und ihre Pflanzen physiologische Bedeutung. *Landw. Versuchs St.* 106:277-307. 1920
3. ——— II. Methods for the determination of hidrolytic acidity. *In* Transactions of the second commission of the International Society of Soil Science. B:[179]-180. 1927.
4. **PAIVA, J. E. (neto).** Determinação do valor T-S na Terra Roxa legítima e a aplicação da fórmula de Vageler. *Bragantia* 2:[339]-353. 1942.
5. ——— & **DE JORGE, W.** Estudo preliminar do sistema água-solo-planta no Estado de São Paulo. *In* Reunião brasileira de Ciência do Solo, 1.^a, Rio de Janeiro, 1947. *Anais. Rio de Janeiro, Soc. bras. Sci. Solo*, 1950. p. [59]-78.
6. ———, **CATANI, R. A., QUEIROZ, M. S. & KÜPPER, A.** Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para a caracterização química dos Solos do Estado de São Paulo. *In* Reunião brasileira de Ciência do Solo, 1.^a, Rio de Janeiro, 1947. *Anais. Rio de Janeiro, Soc. Bras. Sci. Solo*, 1950. p. [79]-108.
7. **PEECH, M.** Determination of exchangeable cations and exchange capacity of soils. *Rapid micromethods utilizing centrifuge and spectrophotometer.* *Soil Sci.* 59:25-38. 1945.
8. **PIPER, C. S.** *Soil and plant analyss.* New York, Interscience Publishers, Inc., 1950. p. [154]-196.
9. **SCHOLLENBERGER, C. J. & SIMON, R. H.** Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil-ammonium acetate method. *Soil Sci.* 59:1324. 1945.
10. **VERDADE, F. C.** Influência da matéria orgânica na capacidade de troca de bases do solo. *Bragantia* 15:[35]-42. 1956.