

BRAGANTIA

Boletim Científico do Instituto Agronômico do Estado de São Paulo

Vol. 25

Campinas, novembro de 1966

N.º 30

CAPACIDADE DE TROCA DE CÂTIÓNS EM SOLOS. ESTUDO COMPARATIVO DE ALGUNS MÉTODOS (1)

BERNARDO VAN RAIJ e ALFREDO KÜPPER, *engenheiros-agrônomo*s, Seção de Agrogeologia, Instituto Agronômico

SINOPSE

É apresentado um estudo comparativo e crítico de alguns métodos de determinação da capacidade de troca de cations em solos.

A capacidade de troca de cations foi determinada diretamente, pelo método do acetato de amônio, e indiretamente, somando as bases trocáveis com a acidez extraída dos solos por percolações, respectivamente pelo acetato de cálcio neutro e pelo cloreto de bário tamponado pela trietanolamina a pH 8,2. No método do acetato de cálcio, foram ainda estudadas duas simplificações, utilizando uma técnica de agitação, e outra aplicando um cálculo hiperbólico às duas primeiras percolações.

Foram encontradas excelentes correlações entre o método de percolação pelo acetato de cálcio e os demais métodos. Os métodos do acetato de amônio e acetato de cálcio, por agitação deram valores mais baixos. Valores mais elevados foram obtidos com o método do acetato de cálcio, aplicando-se a equação hiperbólica, e para o cloreto de bário tamponado pela trietanolamina.

1 — INTRODUÇÃO

A capacidade de troca de cations (CTC) é definida como a quantidade de ions eletropositivos que o solo pode reter em determinadas condições. Sua determinação pode ser feita saturando-se o solo com um cation-índice, o qual é posteriormente deslocado e determinado, ou somando-se as bases trocáveis (S) com a acidez (H) extraída por uma solução tamponada.

A grande variedade de métodos existentes tem levado a resultados nem sempre comparáveis para a CTC. Pretendendo-se utilizar esta como característica de unidade de solo (15), é indispensável que se conheça as relações entre os valores dados pelos diferentes métodos de determinação.

(1) Trabalho apresentado ao II Congresso Latino-Americano e X Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, realizados em Piracicaba, São Paulo, de 19 a 30 de julho de 1965. Recebido para publicação em 20 de julho de 1966.

Um dos métodos mais utilizados para a determinação da CTC é o do emprêgo do acetato de amônio. Existe, também, uma série de métodos indiretos, nos quais se soma S com H, podendo-se obter êste último por extração do solo com acetato de cálcio ou com solução de cloreto de bário tamponado a pH 8,2 pela trietanolamina.

No presente trabalho foi feito um estudo comparativo e crítico de alguns métodos utilizados para determinar a CTC. Foram feitas determinações com o método do acetato de amônio e com os da soma de S com a acidez extraída por solução de acetato de cálcio, por agitação e por percolação, e pelo cloreto de bário tamponado pela trietanolamina.

2 — MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas 45 amostras de solos ácidos, com ampla variação de textura, teor de matéria orgânica e saturação em bases ⁽²⁾.

A CTC foi obtida de forma direta pelo processo do acetato de amônio, e de forma indireta, pela soma das bases trocáveis (valor S) com a acidez (valor H) extraída do solo, de várias formas. No último caso, os resultados foram obtidos pela fórmula $T = S + H$, onde T é a CTC.

O processo do acetato de amônio utilizado foi, em linhas gerais, o descrito por Verdade (16): 10 g de solo são percolados com 100 ml de acetato de amônio 1 N, pH 7,0, e em seguida com quatro porções sucessivas de 25 ml de álcool etílico a 95%, para lavar o excesso da solução salina. O NH_4^+ retido pelo solo é deslocado por 100 ml de solução 1 N em NaCl e 0,005 N em HCl e em seguida dosado, fornecendo o valor T.

O valor S foi obtido pela soma dos valores de cálcio, magnésio e potássio extraídos do solo com solução 0,05 N de HNO_3 (3).

O valor H foi obtido de quatro diferentes maneiras:

a) Percolação de 10 g de solo com porções sucessivas de 100 ml de acetato de cálcio 1 N, pH 7,0, segundo a técnica descrita por Paiva e outros (11), e dosagem da acidez extraída. Foram feitas percolações até que tôda a acidez tivesse sido extraída, e somados os resultados.

b) Cálculo de H pela equação hiperbólica, aplicada aos resultados das duas primeiras percolações do caso anterior (10, 11).

c) Método por agitação com o acetato de cálcio. Utilizou-se o descrito por Vettori (17): 10 g de solo são agitados em 150 ml

⁽²⁾ Amostras do arquivo da Seção de Agrogeologia do Instituto Agronômico.

de acetato de cálcio 1 N, pH 7,0, e em seguida deixados por uma noite em repouso, a fim de que a solução decante. No dia seguinte são pipetados 100 ml e dosada a acidez. Os resultados obtidos são acrescidos de 10%.

d) Percolação de 10 g de solo com 100 ml de cloreto de bário tamponado a pH 8,2 com a trietanolamina (8), recebendo em balão volumétrico de 100 ml. Completar o volume com a solução de BaCl_2 , agitar, retirar uma alíquota de 25 ml e determinar a alcalinidade por titulação com HCl 0,1 N, até viragem do indicador misto. Por diferença com a prova em branco, obtém-se a acidez extraída do solo (8). Nos casos em que foram obtidos valores acima de 20 e.mg por 100 g, foi feita uma segunda percolação, e os resultados desta somados aos da primeira.

Por comodidade, representou-se a CTC, obtida pelo método do acetato de amônio, por $T_{\text{NH}_4\text{Ac}}$, e as CTCs obtidas por soma de S com o valor H obtido pelas formas descritas em a, b, c e d, respectivamente por T_{CaAc} , $T_{\text{Hip.}}$, T_{IQA} e T_{BaCl_2} .

Os resultados foram todos expressos em equivalentes miligramas por 100 g de solo seco a 105-110°C. Foram feitas sempre duas repetições, ou mais, quando os resultados eram muito discrepantes.

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os diferentes métodos utilizados na obtenção da CTC em solos, conduziram a resultados reproduzíveis para cada método, mas bem diferentes entre si. Contudo, tomando-se como base de comparação o método T_{CaAc} , obtiveram-se excelentes correlações entre este procedimento e os outros, conforme pode ser visto na figura 1.

Neste estudo tomou-se como base o método de percolação com o acetato de cálcio a pH 7,0, pelas seguintes razões: pelo cálcio, que é o cation mais abundante em solos com reação próxima à neutralidade; pelo pH, porque as definições de CTC geralmente referem-se ao pH 7; e, finalmente, pela técnica de percolação, que permite a obtenção do equilíbrio desejado, pois, à medida que a acidez (3) do solo é reduzida, vai sendo renovada a solução extratora.

Do ponto de vista prático, a agitação com o acetato de cálcio é, sem dúvida, muito mais vantajosa que a percolação. Porém, a extração da acidez por agitação é menor, evidentemente, do que na percolação.

(3) Considera-se o valor S correto e atribuem-se as diferenças da CTC à maior ou menor extração de ions hidrogênio dos solos.

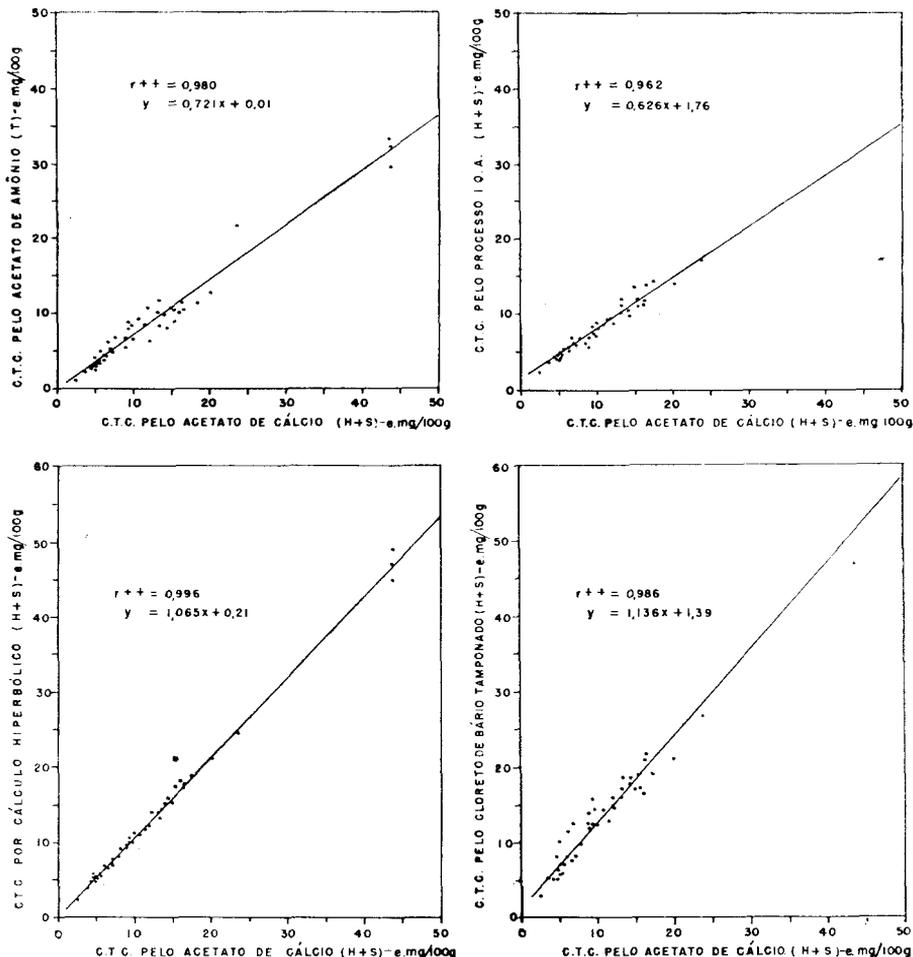


FIGURA 1. — Correlações entre dados do método C.T.C. pelo acetato de cálcio (T_{CaAc}) com os de outros métodos na determinação da capacidade de troca de cations em solos.

Um ponto importante para a determinação do valor H é o que diz respeito ao tamponamento da solução extratora. Segundo Jackson (7), quanto mais forte o receptor de prótons, ou, em outras palavras, quanto mais fraco o ácido, maior a quantidade de H⁺ extraída do solo.

O tamponamento da solução, porém, não é por si só suficiente. A resistência à variação do pH deve ser suficientemente grande para manter o pH próximo ao ponto em que se deseja o

equilíbrio. Sob êsse aspecto, o acetato de cálcio é falho, pois o tamponamento que apresenta é fraco, próximo à neutralidade (figura 2). Isto faz com que a obtenção do equilíbrio nas percolações de solos muito ácidos, com o acetato de cálcio a pH 7, só seja conseguida com um grande volume de solução. Nas agitações, então, o equilíbrio é estabelecido a um pH bem abaixo do da solução original.

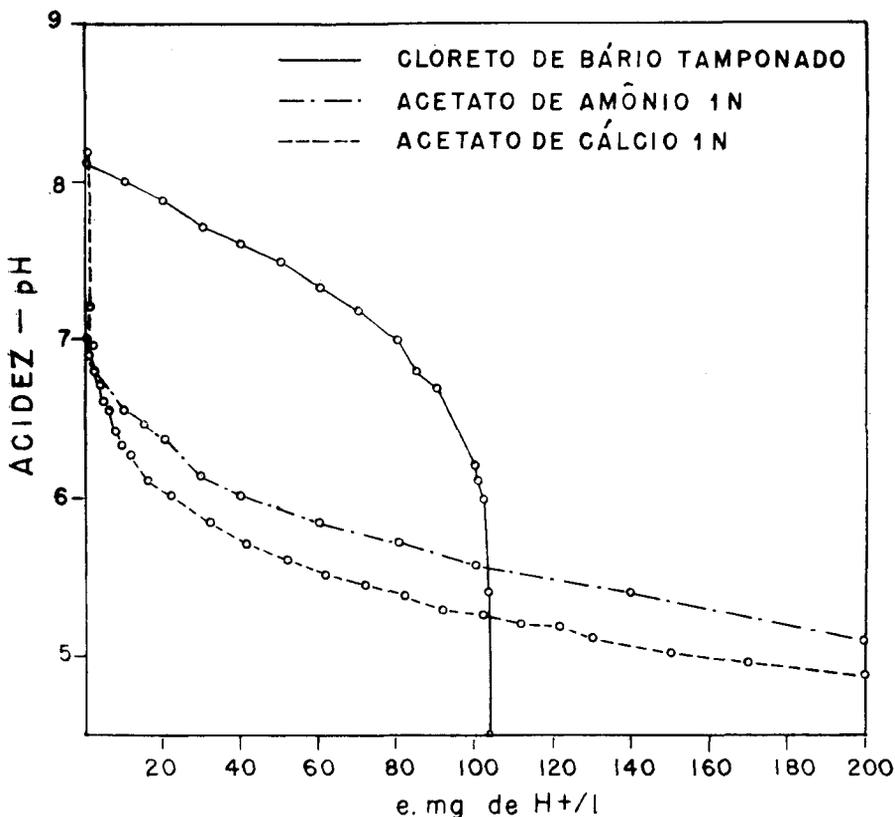


FIGURA 2. — Curvas de titulação de algumas soluções empregadas na determinação da capacidade de troca de cátions em solos.

O emprêgo do acetato de cálcio a pH acima de 7 agrava os problemas citados, pois, nestas condições, a solução perde completamente o seu tamponamento.

O cloreto de bário, na forma em que foi utilizado, é um extrator mais enérgico da acidez dos solos que o acetato de cálcio neutro, não só pelo seu pH (8,2) mais elevado, mas também pelo

excelente tamponamento que lhe é conferido pela trietanolamina ao pH em que se pretende estabelecer o equilíbrio (figura 2).

No quadro 1 são apresentados alguns resultados de H obtidos pelo emprêgo de solução normal de acetato de cálcio, a pH 7,0 e a pH 8,2, e também de solução de cloreto de bário tamponado pela trietanolamina a pH 8,2.

Os resultados mostram, de maneira evidente, que a extração da acidez dos solos é influenciada pela técnica empregada, ou seja, pela percolação ou agitação. Nesta última, também exerce influência a relação de solução para solo.

O pH da solução extratora influencia de forma mais complexa os resultados. Nas percolações, eles são mais altos, tanto para o acetato de cálcio a pH 8,2, como para o cloreto de bário tamponado ao mesmo pH. Porém na agitação, o pH do acetato de cálcio não chega a interferir nos resultados, devido a praticamente não existir tamponamento ao pH mais elevado que se utilizou. Por esta razão, após contacto das soluções de acetato com o solo, estas atingiam praticamente um mesmo pH, dentro da precisão com que foi determinado, isto para o acetato de cálcio a pH 7,0 e 8,2. Já na solução de cloreto de bário tamponado o pH varia bem menos quando em contacto com o solo, e os resultados para o valor H são bem mais elevados do que os obtidos com o acetato de cálcio a pH 8,2.

A necessidade de um grande número de percolações para solos com acidez trocável muito elevada, tem sido um sério inconveniente do método T_{CaAc} . Em virtude disto, as técnicas de agitação são preferidas (2, 17). O processo T_{IQA} , de que se utilizou, forneceu resultados em boa correlação com os obtidos pelo método T_{CaAc} , se bem que mais baixos, devido à extração deficiente da acidez dos solos. Isto já foi verificado por Vettori (17), autor do método, e que recomendou a adição de 10% aos resultados de H obtidos. Nossos resultados foram obtidos assim, mas a medida de correção revelou-se ainda insuficiente, principalmente para os valores mais elevados de CTC (figura 1).

Outra forma de evitar um número grande de percolações com o acetato de cálcio consiste em aplicar a equação hiperbólica às duas primeiras percolações, calculando um resultado teórico para um número infinito de percolações (10, 11). Na figura 3 pode ser vista a excelente correlação obtida entre T_{Hip} e T_{CaAc} . Contudo, os resultados calculados pela equação hiperbólica são mais elevados. Além disto, a aplicação dêste cálculo às determinações rotineira tende a levar a erros maiores, por exagerar, às vêzes, pequenos desvios, comuns nos trabalhos em série.

Podem-se considerar os métodos T_{IQA} e T_{Hip} como variantes do método do acetato de cálcio, enquanto que os métodos T_{BaCl_2} e T_{NH_4Ac} são de natureza bem diversa.

Os valores maiores obtidos pelo método T_{BaCl_2} (figura 4),

QUADRO 1. — Determinação, por percolação e agitação, do valor H em um solo ácido, utilizando diferentes soluções extratoras

Relação de solução para o solo	Técnica utilizada	Acetato de cálcio 1 N, pH 7,0		Acetato de cálcio 1 N, pH 8,2		Cloreto de bário tamponado pela trietanolamina a pH 8,2	
		Valor H	Acidez da solução extratora	Valor H	Acidez da solução extratora	Valor H	Acidez da solução extratora
		<i>e. mg/100 g</i>	pH	<i>e. mg/100 g</i>	pH	<i>e. mg/100 g</i>	pH
100:10	1. ^a percolação	16,5	5,90	17,5	5,95	26,3	7,90
100:10	2. ^a percolação	2,1	6,60	3,4	6,60	2,3	8,15
100:20	Agitação	10,4	5,85	10,6	5,85	19,6	7,80
100:10	Idem	12,3	6,00	12,1	6,10	23,2	7,90
100:5	Idem	14,2	6,20	14,6	6,30	26,8	8,00

em relação ao T_{CaAc} , são devidos ao pH mais elevado da solução extratora, aliado a um excelente tamponamento a pH 8,2. Isto permite que com um pequeno volume de solução seja obtida facilmente a extração máxima nas percolações.

O método T_{NH_4Ac} (figura 2) forneceu os menores resultados. Embora isto esteja de acôrdo com os resultados obtidos por outros autores (1, 4, 5, 12, 13, 16), há considerável controvérsia quanto à explicação de suas razões. Assim, Endredy e Quagraïne (4) afirmam que os cátions monovalentes forneceria resultados menores para a CTC que os divalentes, sendo as diferenças mais acentuadas em solos cauliniticos, e pequenas em solos com montmorilonita. Esses autores trabalharam com bário e amônio. Por outro lado, Okazaki e outros (9) não encontraram diferenças na CTC a pH 7,0, utilizando cálcio e bário e o cátion monovalente sódio.

Segundo Peech (12), a lavagem do solo com álcool etílico seria responsável pelos valores baixos de T_{NH_4Ac} , devido à perda de compostos amoníaco-orgânicos do solo, solúveis neste álcool. A substituição do álcool etílico por isopropanol levaria a melhores resultados. Não se pode atribuir a esta causa os resultados mais baixos que foram obtidos, pois o fato se verificou sistematicamente, inclusive para solos muito pobres em matéria orgânica.

Segundo Helfferich (6), a CTC de trocadores de íons que apresentem o comportamento de ácidos fracos, para cátions que formam bases fracas, é usualmente um tanto baixa, mesmo quando o pH do meio é favorável à dissociação dos radicais responsáveis pela troca de íons. Acreditamos que esta afirmação deva ser melhor considerada, que o comportamento do íon amônio possa ser diverso dos cátions que formam bases fortes.

A boa correlação entre T_{CaAc} e T_{NH_4Ac} parece indicar que as diferenças obtidas nos resultados seriam decorrentes da natureza mesma dos métodos e não de falhas técnicas. Aqui deve-se lembrar que nos dois casos trabalha-se com soluções a pH 7. Verdade (16) comparou também os métodos do acetato de amônio e do acetato de cálcio para a obtenção da CTC, não encontrando correlações muito boas, embora significativas. Isto pode ser atribuído ao fato de esse autor não ter utilizado a solução de acetato de cálcio a um pH definido.

Os valores menores dados pelo processo T_{NH_4Ac} também não podem ser atribuídos a não obtenção do equilíbrio na percolação, em virtude do poder tampão do acetato de amônio não ser muito acentuado a pH 7 (figura 2). Isto porque se tem verificado que o valor T_{NH_4Ac} depende bem menos do pH do que a CTC obtida com os acetatos de cátions que formam bases fortes. Além disto, a passagem da reta de regressão pela origem dos eixos cartesianos (figura 1) não permite admitir falha de saturação do solo

com o íon amônio, pois mostra que os desvios em relação ao método T_{CaAc} são proporcionais. No caso de admitir a saturação incompleta, os desvios deveriam ser maiores para os valores mais elevados de CTC.

4 — CONCLUSÕES

O emprêgo de diversos métodos para a determinação da CTC em solos levou a resultados diferentes. Contudo, foram obtidas excelentes correlações entre os métodos T_{IQA} , $T_{Hip.}$, T_{NH_4Ac} e T_{BaCl_2} e o método T_{CaAc} , tomado como referência.

Em relação ao método T_{CaAc} , os resultados obtidos por T_{IQA} e T_{NH_4Ac} foram menores, enquanto que os obtidos por $T_{Hip.}$ e T_{BaCl_2} foram mais elevados. As diferenças podem ser explicadas:

1 — Em T_{IQA} , pela menor extração de íons H^+ , devido às deficiências da técnica de agitação empregada, com a qual não foi possível a obtenção de equilíbrio desejado a pH 7.

2 — Em T_{NH_4Ac} , possivelmente pela natureza da retenção do íon amônio pelo solo.

3 — Em $T_{Hip.}$, pelo cálculo hiperbólico utilizado, que levou a resultados mais altos.

4 — Em T_{BaCl_2} , pela maior extração de íons H^- , devido ao pH mais elevado da solução empregada na obtenção do valor H.

CATION EXCHANGE CAPACITY OF SOILS. A COMPARATIVE STUDY OF METHODS

SUMMARY

The employment of several methods in the determination of cation exchange capacity of soils is discussed.

The methods utilized were the direct ammonium acetate method and two indirect methods, in which the exchangeable bases were added to the exchange acidity extracted from soils, respectively with neutral calcium acetate and barium chloride buffered at pH 8.2 with triethanolamine.

Though different results were obtained, excellent relationships were found between the calcium acetate method and the procedures with ammonium acetate and barium chloride, as well as two simplifications of the calcium acetate method.

LITERATURA CITADA

1. AMER, FATHI. A comparison of ammonium, sodium acetate, and Ca^{45} equilibrium methods for determining the cation exchange capacity of calcareous soils. Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci., Vol. II: 53-58. 1960.
2. A.O.A.C., "Official Methods of Analysis", 8th ed. Washington. 1955. pp.42-43.
3. CATANI, R. A., GALLO, J. R. & GARGANTINI, H. Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agrônômico, 1955. 28p. (Boletim n.º 69)
4. ENDREY, A. S. & QUAGRAINE, K. A. A comprehensive study of cation exchange in tropical soils. Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci., Vol. II:312-320. 1960.
5. HANNA, W. J. & REED, J. F. A comparison of ammonium acetate and buffered barium chloride methods for determining cation-exchange properties of limed soils. Soil Sci. 66:447-458. 1948.
6. HELFFERICH, F. Ion exchange. New York, McGrawHill Book Company, Inc., 1962. p.80.
7. JACKSON, M. L. Soil chemical analysis. Englewood Cliffs, N. J. Prentice-Hall, Inc., 1960. p.73.
8. MEHLICH, A. Determination of cation and anion exchange properties of soils. Soil Sci. 66:429-445. 1948.
9. OKAZAKI, R.,
exchange procedure with a few inherent errors. Soil Sci. 93:343-349. 1962.
10. 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.
11. ———, CATANI, R. A., QUEIROZ, M. S. & KÜPPER, A. Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para a caracterização dos solos do Estado de São Paulo. An. 1.ª Reun. Bras. de Ciência do Solo, Rio de Janeiro, 1950. p79-108.
12. PEECH, M., COWAN, R. L. & BAKER, J. H. A critical study of the BaCl_2 triethanolamine and the ammonium acetate methods for determining the exchangeable hydrogen content of soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 26:37-40. 1962.
13. PRATT, P. F. & HOLOWAYCHUK, N. A comparison of ammonium acetate, barium acetate, and buffered barium chloride of determining cation exchange capacity. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 18:365-368. 1954.
14. SNEDECOR, G. W. Métodos de estatística. ACME AGENCY, Soc. Resp. Ltda., Buenos Aires. p.125-200.
15. U. S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE, Soil Survey Staff. Soil classification — A comprehensive system, 7th Approximation, 1960.
16. VERDADE, F. C. Observações sobre métodos de determinação da capacidade de troca de cátions do solo. Bragantia 15:393-401. 1956.
17. VETTORI, L. Determinação da necessidade de cal dos solos. Bol. n.º 7, Inst. Quim. Agric. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1948. 19p.