

CARACTERÍSTICAS DA PERMUTA DE CATIONS DE ALGUNS SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO¹

PARKER F. PRATT² e ROBERTO ALVAHYDO³

Sumário

Em solos classificados como vermelho amarelo podzólicos, latosolos vermelho amarelos e latosolos roxos (Terra Roxa) fêz-se as seguintes determinações: capacidade de permuta de cations (Tc), tanto a permanente como a depende de pH, cations permutáveis, acidez permutável, saturação de bases (S), curvas de titulação com CaCO₃ e análises mineralógicas da fração argila.

Verificou-se que os solos podzolizados mostravam valores mais elevados de acidez em KCl e capacidade permanente de permuta de cations. Os valores mais baixos para relação entre capacidade de permuta de cations depende de pH e a capacidade permanente de permuta de cations foram obtidos com os solos podzolizados e os mais elevados com os latosolos roxos.

As curvas de titulação obtidas com os latosolos roxos foram distintamente diferentes daquelas feitas com os solos podzolizados com baixa relação entre a capacidade de permuta de cations dependentes de pH e a capacidade permanente.

Os latosolos roxos mostraram somente pequenas quantidades de minerais de argilas, quer do tipo 1:1 quer do tipo 2:1, enquanto em todos os solos podzolizados observou-se na fração argila teores consideráveis de caulinita e aqueles com elevada capacidade permanente de permuta de Cations (aproximadamente 8 mE/100 g) mostraram ainda detectáveis quantidades de argilas do tipo 2:1.

Os resultados do presente trabalho mostram ainda que valores elevados de acidez em KCl, (acidez atribuída ao alumínio permutável) dependem do teor de argilas do tipo 2:1.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho teve como objetivo, a caracterização dos solos representativos do Estado de São Paulo em termos de: curvas de titulação, relação pH/saturação de bases, capacidade permanente de permuta de cations e também capacidade de permuta de cations dependente de pH, acidez permutável e tipos de argila presentes.

Embora já existam muitos dados a respeito dos solos do Estado de São Paulo, sendo o "Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado de São Paulo" (Lemos *et al.* 1960), uma ótima fonte de informação da qual utilizamos algumas informações, algumas relações desenvolvidas no presente trabalho são novas aplicações aos solos daquela área, sendo em geral aplicáveis aos mesmos grandes grupos de solos de outras áreas.

¹ Recebido para publicação em 2 de agosto de 1966, constituindo o Boletim Técnico n.º 35 do Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuárias do Centro-Sul (IPEACS), Km 47, Campo Grande, Rio de Janeiro, ZC-26.

² Professor de Ciências do Solo e Chefe do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da Universidade da Califórnia, Riverside.

³ Chefe da Seção de Solos do IPEACS e Professor Catedrático de Química Analítica da Universidade Rural do Brasil.

MATERIAL E MÉTODOS

Vinte amostras compostas de solos foram coletadas de várias áreas do Estado tendo-se usado um mapa de solos e descrições dos mesmos para escolha dos locais de amostragem. Desde que um dos itens do presente trabalho diz respeito a acidez, foram de preferência coletadas amostras dos solos mais ácidos. No Quadro 1, são encontrados os dados referentes a classificação, profundidade das amostras e pH das mesmas.

QUADRO 1. Grandes grupos, profundidades e pH das amostras de solos (São Paulo)

Solo N.º	Classificação	Profundidades cm	pH (pasta com água)
1	Latosol Vermelho Amarelo.....	0-15	4.3
2	Latosol Vermelho Amarelo.....	0-15	4.0
3	Podzólico Vermelho Amarelo.....	0-15	4.8
4	Podzólico Vermelho Amarelo.....	15-40	5.3
5	Podzólico Vermelho Amarelo.....	0-20	4.5
6	Podzólico Vermelho Amarelo.....	30-50	5.2
7	Litosol.....	0-15	5.0
8	Latosol Vermelho Amarelo.....	0-15	5.5
9	Latosol Vermelho Amarelo.....	0-15	4.6
10	Latosol Vermelho Amarelo.....	30-50	5.2
11	Latosol Vermelho Amarelo.....	0-15	4.3
12	Podzólico Vermelho Amarelo.....	30-50	4.4
13	Podzólico Vermelho Amarelo.....	0-15	3.7
14	Podzólico Vermelho Amarelo.....	15-45	4.1
15	Regosol.....	0-15	3.9
16	Terra Roxa.....	0-15	4.2
17	Podzólico Vermelho Amarelo.....	>100	5.4
18	Terra Roxa.....	0-15	4.2
19	Latosol Vermelho Amarelo.....	0-15	4.5
20	Terra Roxa.....	0-15	4.1

Para as determinações de pH saturou-se o solo com água para obter uma pasta e fez-se as medidas empregando um potenciômetro com eletrodos de vidro e calomelano.

O alumínio permutável (acidez em KCl), foi extraído com solução 1 N de KCl e determinado por titulação com solução da NaOH usando-se fenolftaleína como indicador.

A capacidade permanente de permuta de cations foi aqui considerada equivalente a acidez em KCl, feita em amostras lavadas com HCl, 0,2 N e posteriormente com água até remoção dos últimos traços de cloreto.

Para determinação da acidez em acetato de cálcio, tomou-se 5 gramas de solo, agitou-se durante 30 minutos com solução 1 N de acetato de cálcio ajustada para pH 7,0 (Vettori 1948), deixou-se em repouso durante 13 horas para completa sedimentação, e titulou-se uma alíquota da solução sobrenadante.

Cálcio e magnésio permutáveis, somados, foram extraídos por meio de uma solução de KCl e determinados por titulação com EDTA.

Potássio permutável foi extraído com ácido diluído e determinado por fotometria de chama.

Para a acidez determinada por neutralização com CaCO_3 amostras de 1 kg de solo foram incubadas durante quatro meses com diferentes quantidades de CaCO_3 e após serem determinados os pH correspondentes foram construídas curvas, as quais por interpolação forneceram os valores de CaCO_3 para se atingir pH 7.

Preparação de amostras de argila e análises por difração dos raios X

Fêz-se a dispersão do solo com solução diluída de NaOH e separou-se as partes da dispersão contendo partículas de 2μ e $0,2\mu$ de diâmetro. Daí procedeu-se conforme a ou b.

a) Para a obtenção de amostras orientadas as suspensões com partículas de 2μ e $0,2\mu$ foram lentamente evaporadas de modo a depositar um filme numa superfície plana.

b) Na preparação de amostras não orientadas, as argilas foram floculadas por HCl diluído, separadas por decantação, lavadas com água destilada, secadas a 50°C e reduzidas a pó.

Em alguns casos trabalhou-se também com amostras úmidas e em outras elevou-se a temperatura da secagem a 100°C .

Nos casos de solos ricos em óxido de ferro, após a separação da argila, procedeu-se a eliminação dos citados óxidos por tratamento com solução de ácido

oxálico e oxalato de amônio (pH 3,5) e exposição a luz solar de acôrdo com o método de Deb (1950).

Para a análise por difração dos raios X, empregou-se um aparelho Philips, tendo-se usado duas técnicas.

1.º Usando-se o registrador automático, para a obtenção de gráficos.

2.º Empregando-se câmaras de 114,59 mm de diâmetro para a obtenção de filmes. Neste caso a argila em pó foi tratada com cola Duco, fazendo-se com a massa obtida um pequeno bastão de aproximadamente 0,5 mm de diâmetro que depois de seco ao ar foi levado ao porta amostras da câmara.

Em ambas as técnicas empregou-se a radiação CuK (usou-se um filtro de níquel), de comprimento de onda $1,5405 \text{ \AA}$.

Para avaliação dos valores de d (distância entre planos atômicos), empregou-se a fórmula de Bragg $n\lambda = 2d \text{ seno } \theta$.

Os valores de d assim como as intensidades das reflexões foram comparadas com dados de Urban (1954), Brindley (1951) e Am. Soc. for Testing Materials (1958).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados podem ser vistos nos Quadros 2 a 4 e Figs. 1 a 5.

Os dados de pH, acidez em cloreto de potássio, acidez em acetato de cálcio, cations permutáveis e saturação de bases podem ser vistos no Quadro 2.

Exceptuando-se o solo 17, o qual possui um pH relativamente alto, todos os solos podzolizados mostram valores de alumínio permutável maiores que

QUADRO 2. Cations permutáveis, e acidez permutável (em mEq/100g) determinada com KCl e com acetato de cálcio, saturação de bases (%) e pH (pasta com água)

Solo N.º	Permutáveis		Acidez		Saturação de bases		pH
	Ca+Mg	K	Em KCl	Ca(OAc)_2	KCl	(Ca(OAc)_2)	
1	0.3	0.04	1.7	2.4	17	12	4.3
2	0.2	0.07	1.2	2.9	18	9	4.0
3	1.8	0.14	2.3	5.9	46	25	4.8
4	0.8	0.05	1.7	5.3	33	14	5.3
5	6.0	>0.50	3.5	11.2	65	37	4.5
6	1.3	0.25	5.7	11.5	21	12	5.2
7	11.2	>0.50	0.0	6.2	100	65	5.0
8	4.2	>0.50	0.1	3.2	98	60	5.5
9	0.2	0.03	1.9	8.2	11	3	4.6
10	0.4	0.02	0.3	4.4	58	9	5.2
11	1.2	0.07	3.2	5.9	28	18	4.3
12	0.6	0.03	3.8	5.6	15	10	4.4
13	0.3	0.14	3.8	10.3	10	4	3.7
14	0.1	0.07	1.9	6.2	8	3	4.1
15	0.2	0.05	0.5	2.6	38	9	3.9
16	0.2	0.20	1.0	6.5	33	6	4.2
17	0.9	0.05	0.1	3.5	90	21	5.4
18	0.1	0.05	0.7	5.9	10	2	4.2
19	1.3	0.09	0.8	5.3	64	21	4.5
20	0.2	0.06	1.9	8.5	12	3	4.1

QUADRO 3. Capacidade de permuta de cations ao pH dos olo e a pH 7,0, capacidade permanente de permuta de cations (Te permanente) e capacidade de permuta de cations dependente do pH (Te dependente de pH) em mE/100g e relação Te dependente de pH/Te permanente

Solo N.º	Te no pH do	Te a pH 7,0	Te a pH 7,0	Te permanente	Te dependente de pH a pH 7,0	Relação Te dependente de pH
	no sistema KCl	a sistema Ca(OAc) ₂	a sistema CaCO ₃			Te perm.
(a)	(b)	(c)	(d)	(e)		
1	2.0	2.7	3.5	1.3	2.2	1.7
2	1.5	3.2	4.3	1.1	3.2	2.9
3	4.2	7.8	8.0	3.1	4.9	1.5
4	2.6	6.2	6.8	2.7	4.1	1.5
5	10.0	17.7	18.3	8.3	10.0	1.2
6	7.2	13.0	13.6	7.9	5.9	0.7
7	11.7	17.9	15.8	8.1	7.7	1.0
8	4.8	7.9	8.0	2.3	5.7	2.5
9	2.1	8.4	7.7	2.8	4.6	1.6
10	0.7	4.8	5.6	1.4	4.2	3.0
11	4.5	7.0	7.5	3.1	4.4	1.4
12	4.4	6.2	7.1	3.2	3.9	1.2
13	4.2	10.7	10.5	3.7	6.8	1.9
14	2.1	6.4	6.8	2.3	4.5	2.0
15	0.8	2.8	3.6	0.8	2.8	3.5
16	1.4	6.9	7.5	1.6	5.9	3.7
17	1.0	4.4	6.0	1.9	4.1	2.8
18	0.8	6.0	5.7	0.9	4.8	5.3
19	2.2	6.7	6.9	1.6	5.3	3.3
20	2.2	8.8	9.0	2.2	6.6	3.0

a Acidez em KCl+permutáveis (Ca⁺⁺ + Mg⁺⁺ + K⁺).
 b Acidez em Ca(OAc)₂ + permutáveis (Ca⁺⁺ + Mg⁺⁺ + K⁺).
 c Soma dos permutáveis a pH 7,0 (Ca⁺⁺ + Mg⁺⁺ + K⁺).
 d Acidez em KCl a saturação de bases igual a zero.
 e Obtida subtraindo-se da capacidade de permuta de pH no sistema CaCO₃, a capacidade permanente de permuta de cations.

QUADRO 4. Constituintes predominantes da fração argila

Amostra de solo N.º	Minerais
1.....	Caulinita
2.....	Caulinita e gibsita
5.....	Caulinita e argila 2:1
6.....	Caulinita e argila 2:1
7.....	Quartzo e argila 2:1
11.....	Caulinita e gibsita
12.....	Caulinita e gibsita
13.....	Caulinita
16.....	Oxidos de ferro e alumínio (principalmente gibsita)
18.....	Oxido de alumínio (principalmente gibsita)

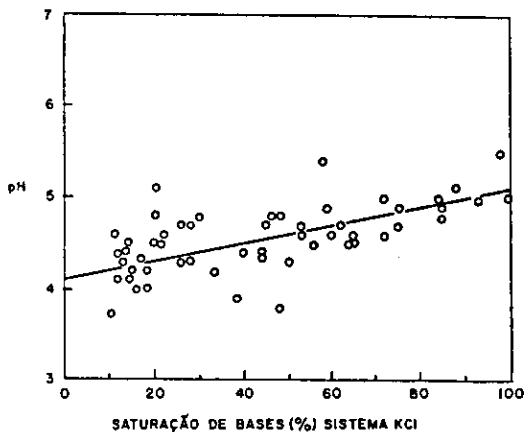


FIG. 1. Relação entre pH do solo à diluição 1:1 com H₂O e saturação de bases no sistema KCl para solos superficiais (São Paulo).

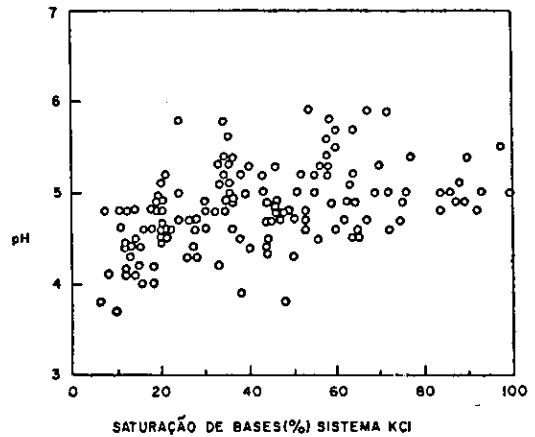


FIG. 2. Relação entre pH do solo à diluição 1:1 com água e saturação de bases no sistema KCl, para solos superficiais e sub-solos (horizontes A a C) São Paulo).

1,6 mE/100 g e a maior parte deles, como se pode observar tem valores superiores a 2,0 mE/100 g. Todos os outros solos apresentam valores menores que 2,0 mE/100 g, podendo-se notar que nos latossolos com pH inferior a 4,5 o teor de alumínio permutável é mais baixo que 1,0 mE/100 g.

Os solos estudados possuem um baixo suprimento de cálcio e magnésio, pois de 20 amostras analisadas, 17 possuem a soma Ca + Mg permutáveis inferior a 2 mE/100 g e 13 indicam valores menores que 1,0 mE/100 g.

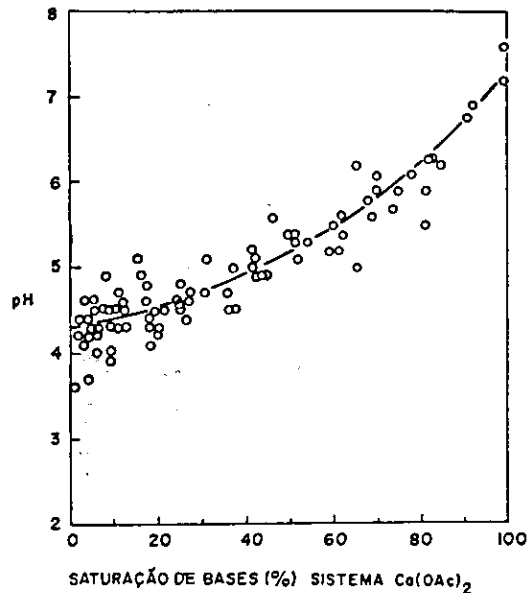


FIG. 3. Relação entre pH do solo à diluição 1:1 com água e saturação de bases no sistema acetato de cálcio, para solos superficiais (São Paulo).

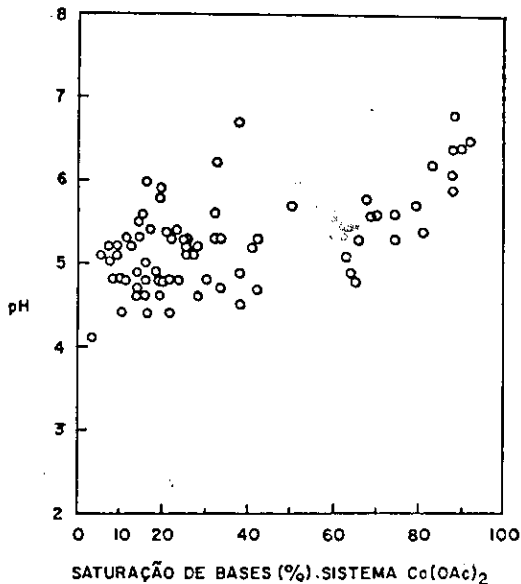


FIG. 4. Relação entre pH do solo à diluição 1:1 em água e saturação de bases no sistema acetato de cálcio para horizonte B₂₃ (São Paulo).

O Quadro 3 nos mostra que com raras exceções as amostras com capacidade permanente de permuta de cations superior a 2,3 mE pertencem a solos podzolizados e aquelas de valores mais baixos são de latossolos.

A relação entre a capacidade de permuta de cations dependente de pH e capacidade permanente de permuta de cations mostrou valores entre os seguintes limites: 3,0 a 5,3 para latossolos roxos, 1,6 a 4,5 para os latossolos vermelho amarelos e 0,7 a 2,8 para os solos podzolizados.

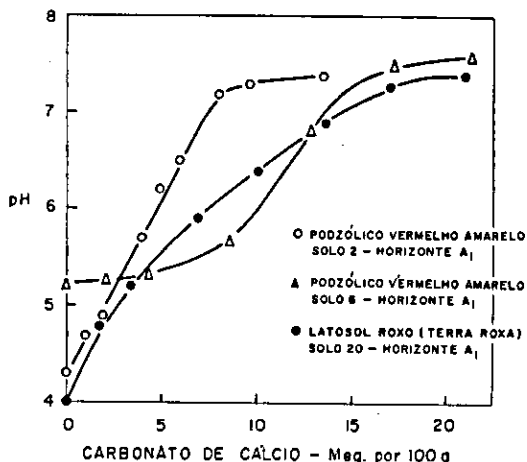


FIG. 5. Relação entre pH do solo ao fim de quatro meses de incubação e CaCO₃ adicionado antes da incubação.

Os valores médios são pois 4,0, 2,7 e 1,6 respectivamente para os três grupos acima citados.

Considerações teóricas e trabalhos anteriores, especialmente o de Coleman (Coleman *et al.* 1959) sugeririam que deveria haver uma relação entre a capacidade permanente de permuta de cations e o tipo de argila. De fato, se compararmos as análises de argilas dos solos estudados (Quadro 4) com os valores encontrados para a capacidade permanente de permuta de cations (Quadro 3) verificamos que as amostras 5, 6 e 7 com valores aproximadamente de 8 mE contêm minerais de argila do tipo 2:1 ílita (verificados nas partículas com diâmetro inferior a 0,2 μ).

As argilas das amostras 16 e 18, pertencentes às Terras Roxas, são constituídas fundamentalmente de óxidos de ferro e alumínio com pequenas quantidades de caulinita.

Os valores encontrados para a capacidade permanente de permuta de cations de outros solos podzolizados além daqueles citados (amostras 5, 6 e 7) nos levam a admitir que os mesmos provavelmente contêm argilas do tipo 2:1, porém em quantidades não detectáveis com as técnicas aqui empregadas.

Em solos como vêm do campo, o alumínio permutável e a capacidade permanente de permuta de cations, como foi determinada neste trabalho, foram ambos extraídos com KCl e dosados com NaOH, mas no caso da capacidade permanente de permuta de cations, levou-se inicialmente a saturação de bases a zero, por meio de um tratamento ácido. Entretanto a evidência de que a acumulação de alumínio permutável depende da capacidade permanente de permuta de cations e não daquela dependente de pH nos é dada pela análise mineralógica (Quadro 4).

A relação entre pH e saturação de bases no sistema KCl, para as amostras superficiais pode ser vista na Fig. 1 na qual foram usados dados quer do Quadro 2 quer do Levantamento de Reconhecimento de Solos do Estado de São Paulo (Lemos *et al.* 1960). A capacidade de permuta de cations para o cálculo de saturação de bases, foi obtida adicionando-se à acidez deslocada pelo KCl as bases permutáveis (Ca, Mg e K). A mesma relação (pH x saturação de bases) incluindo sub-solos pode ser vista na Fig. 2. Estas relações nos mostram que em qualquer saturação de bases há uma grande variação de pH e que a inclusão dos sub-solos traz uma dispersão mais ampla dos pontos obtidos nos gráficos (Fig. 2) e finalmente que o pH dos sub-solos é mais elevado. Os solos superficiais não apresentam pH superior a 5,5 e somente quatro amostras apresentam valores superiores a 5,0, enquanto que nos sub-solos dez

amostras possuem valores de pH entre 5,5 e 6,0 e a maior parte das outras, pH superior a 6,0.

Diante do que foi exposto, tira-se a conclusão que o pH não é uma indicação segura para a acidez que deveria ser neutralizada com a calagem e para a necessidade de cal com a finalidade de eliminar deficiências de Ca e Mg.

A relação entre pH e saturação de bases no sistema acetato de cálcio pode ser vista nas Figs. 3 e 4 respectivamente, para solos superficiais e sub-solos. Neste caso a capacidade de permuta de cations usada para o cálculo da saturação de bases foi aquela obtida da soma: acidez extraída com acetato de cálcio + Ca permutável + Mg permutável + K permutável. A relação para solos superficiais é consistente. Esta relação fornece boas estimativas se usada para avaliar a necessidade de cal para se atingir pH 6,5. Para os sub-solos, a avaliação por este caminho seria desaconselhável, pois como se vê para iguais valores de saturação de bases podemos ter variações de duas unidades de pH.

As curvas de titulação obtidas usando CaCO_3 para neutralizar a acidez do solo, a um tempo de incubação de quatro meses, para três solos, podem ser vistas na Fig. 5. O solo 6, com uma alta capacidade reguladora de pH, na faixa ácida de pH 5 a 6 e com baixa capacidade reguladora entre pH 6 e 7, possui 5,7 mE de alumínio permutável e uma baixa relação (0,7) entre a capacidade de permuta de cations dependente de pH e aquela dita permanente. O solo 11, com igual capacidade reguladora para valores de pH inferiores a 7 tem 3,2 mE de Al permutável mas uma relação de 1,4 entre a capacidade de permuta de cations dependente de pH capacidade de permuta permanente. O solo 20 com uma capacidade reguladora que cresce com o pH tem 1,9 mE de Al permutável mas uma relação 3,0 entre capacidade de permuta de cations dependente de pH e aquela considerada permanente. Evidentemente o tipo de curva é uma função da relação entre capacidade de permuta de cations dependente de pH e permanente. Desde que o valor de Al permutável é uma função da capacidade de permuta permanente, ele não é uma variável independente a influenciar o tipo de curva de titulação.

CONCLUSÕES

Os solos classificados como podzólicos apresentaram os valores mais elevados de acidez em KCl e capacidade permanente de permuta de cations.

Nos solos estudados, a relação entre a capacidade de permuta de cations dependente de pH e a permanente mostrou os valores mais baixos para os podzólicos e os mais elevados para os latosolos roxos.

As curvas de titulação dos latosolos roxos (Terras Roxas), foram distintamente diferentes daquelas obtidas com os podzólicos de baixa relação entre capacidade de permuta de cations dependente de pH e capacidade permanente de permuta de cations.

Os latosolos roxos (Terras roxas), mostraram somente pequenos teores de minerais de argilas, enquanto os podzólicos apresentaram em geral teores razoáveis de caulinita e naqueles com alto valor de capacidade permanente de permuta de cations (aprox. 8 mE/100 g) foram encontradas argilas do tipo 2:1.

Os resultados obtidos mostram que elevada acidez em KCl (que se considera como alumínio permutável), depende do conteúdo de minerais argila do tipo 2:1.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam salientar o auxílio recebido da Aliança para o Progresso através do Ministério da Agricultura e USAID. Aos Ministros Hugo Leme e Stuart Van Dyke, ao Instituto de Pesquisas IRI e ao DPEA. Aos Drs. Ady Raul da Silva, Hélio Gustavo Guida, Richard Newberg, Howard Ream e Edwin T. Bullard pelo apoio que nos deram, apresentamos os nossos agradecimentos.

REFERÊNCIAS

- American Society for Testing Materials 1958. Index to the X-ray powder data file. Astm., Philadelphia.
- Brinidley, G.M. 1951. X-ray identification and crystal structures of clay minerals. The London Mineralogical Society, London.
- Coleman, N.T., Weed, S.B. & McCracken, R.J. 1959. Cation exchange capacity and exchangeable cations in Piedmont soils of North Carolina. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23:146-149.
- Deb, B.C. 1950. The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal. J. Soil Sci. 1:212.
- Lemos, R.C. et al. 1960. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo. Bol. n.º 12 do Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas, Rio de Janeiro.
- Urban, H. 1954. Röntgenkarte zur Bestimmung von Ton- und Sedimentmineralen. Verlag Gustav Feller, Kettwing, Ruhr.
- Vettori, L. 1948. Determinação da necessidade de cal dos solos. Bol. n.º 7 do Instituto de Química Agrícola, Rio de Janeiro.

CATION EXCHANGE CHARACTERISTICS OF SOME SOILS FROM
THE STATE OF SÃO PAULO

Abstract

The permanent and pH-dependent cation-exchange capacity (CEC), exchangeable cations, exchange acidity, base saturation, CaCO_3 titration curves, and clay mineralogy were determined for soils classified as Red-Yellow Podzols, Red-Yellow Latosols, and "Roxo" Latosols (Terra Roxa). The Podzols contained the highest amounts of KCl acidity and permanent CEC. The ratio of pH-dependent to permanent CEC was lowest for Podzols and highest for the "Roxo" Latosols.

Titration curves obtained for "Roxo" Latosols were distinctly different from those for Podzols.

The "Roxo" Latosols had only small quantities of crystalline clay minerals where as all of the Podzols had kaolinites. Those podzols with high permanent CEC (approximately 8 mE per 100 g) contained detectable amounts of 2:1 clays. The data show that accumulation of KCl acidity (assumed to be exchangeable Al) is dependent on the content of 2:1 type clay minerals.