

AS FORMAS “TROCÁVEL” E “FIXA” DOS CATIONS K^+ , Ca^{++} E Mg^{++} NOS SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO (1)

R. A. CATANI e A. KÜPPER, *engenheiros agrônomos, Seção de Agrogeologia, Instituto Agrônomo de Campinas*

1—INTRODUÇÃO

A caracterização química do solo pela sua análise é de muita importância, e a necessidade do seu emprego já ultrapassou o domínio da Pedologia, para se fazer sentir em muitos setores da Agricultura. Assim, a identificação química do solo, onde são efetuados os diversos tipos de ensaios, é de interesse na experimentação agrícola, a fim de estender os resultados obtidos a solos similares.

Os problemas da adubação e o da avaliação da fertilidade são, entretanto, os que mais necessitam da análise química do solo para a interpretação e solução das questões a eles relacionadas.

Os métodos de extração dos elementos químicos do solo podem ser reunidos em dois grandes grupos. O primeiro, onde podem ser incluídos todos os métodos em que as condições de tratamento do material são preestabelecidas, sem levar em conta as suas propriedades fundamentais; são os métodos convencionais. Estes estabelecem, como ponto de partida, a natureza do reagente (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , ácidos orgânicos, etc.), a sua concentração (em percentagem, molaridade, normalidade, etc.), o modo de atacar (a frio, em banho-maria, a fogo direto, etc.) e o tempo (desde minutos a dezenas de horas), sem se preocuparem com os fenômenos coloidais, de que o solo é sede, e com a posição, nos colóides, dos elementos a dosar. No segundo grupo se colocam os métodos que, na sua execução, consideram como questões básicas a relação existente entre os elementos a dosar e as características físico-químicas do solo. Estes processos não são tão convencionais como os anteriores, porque, dentro de um limite mais ou menos amplo, os dados obtidos independem da natureza do reagente. Assim, pertencem a este grupo os processos que extraem o teor “trocável” ou “permutável” dos cations, porque esse teor constitui uma característica própria do solo. Esta característica poderá ser determinada por meio de muitas substâncias, sem que os resultados apresentem diferenças apreciáveis.

O presente trabalho procura esclarecer quais as formas de ocorrência do potássio, cálcio e magnésio nos solos subtropicais do Estado de S. Paulo e daí concluir sobre os melhores processos de extração daqueles elementos.

(1) Trabalho apresentado à Segunda Reunião Brasileira de Ciência do Solo, realizada no Instituto Agrônomo de Campinas, de 11 a 22 de julho de 1949.

QUADRO 1. — Características físico-químicas e mecânicas de amostras de solo do Estado de São Paulo

Amostras dos tipos de solo (1)	Areia grossa	Areia fina + limo	Argila	pH Internacional	C Carbono	N Nitrogênio	S Soma das bases	T-S	Al ⁺⁺⁺	H ⁺	V Índice de saturação
	%	%	%		%	%	m. e. %	m. e. %	m. e. %	m. e. %	%
MASSAPÉ-SALMOURÃO											
T - 1790	29,3	53,5	17,2	5,69	0,70	0,060	2,38	4,5	0,6	3,9	37,3
T - 1800	40,7	44,6	14,7	6,60	1,24	0,110	7,77	2,8	Tr	2,8	73,5
T - 1830	39,0	49,0	12,0	6,39	2,06	0,222	1,11	7,4	Tr	7,4	13,0
G L A C I A L											
P - 156a	31,4	52,3	16,3	4,62	1,17	0,070	0,65	10,2	2,0	8,2	6,0
P - 168a	72,5	17,1	10,4	4,76	0,96	0,098	0,54	6,0	0,5	5,5	8,3
P - 475a	25,0	36,7	38,3	4,62	1,75	0,126	1,13	16,2	4,0	12,2	6,5
TERRA-ROXA LEGÍTIMA											
A - 660	4,0	68,8	27,2	6,58	1,73	0,141	9,63	8,7	Tr	8,7	52,5
A - 661	4,0	69,3	26,7	6,76	1,59	0,124	8,94	7,9	Tr	7,9	53,1
A - 666	5,0	69,8	25,2	6,35	1,52	0,112	6,27	9,1	Tr	9,1	40,9
ARENITO BAUR											
T - 1905	52,6	40,1	7,3	6,37	0,62	0,056	7,21	4,1	Tr	4,1	63,7
T - 1915	60,8	34,4	4,8	6,45	0,50	0,028	2,45	2,9	Tr	2,9	45,8
T - 1970	62,0	34,7	3,3	6,25	0,56	0,018	2,80	2,4	Tr	2,4	53,8

(1) T = amostra superficial, P = perfil, A = amostra avulsa.

2—MATERIAL E MÉTODO

O material estudado é constituído de doze amostras, de quatro dos grandes tipos de solo do Estado de São Paulo.

a) Amostras T⁽¹⁾—1790, T—1800, e T—1830, representando o solo tipo **massapé-salmourão**, originário de gnais, granitos, xistos, etc. ; são solos que ainda apresentam quantidades variáveis de micas.

b) Amostras P⁽²⁾—156a, P—168a e P—475a, representando o solo tipo **glacial**, originário de rochas sedimentadas principalmente pela ação de geleiras ; são solos de composição variável.

c) Amostras A⁽³⁾ — 660, A — 661 e A — 666, representando o solo tipo **terra-roxa legítima**, originário de rochas basálticas (diabase), da região de Ribeirão Preto.

d) Amostras T—1905, T—1915 e T—1970, representando o solo tipo **arenito Bauru**, originário de rocha sedimentar arenítica, característica.

As características físico-químicas e mecânicas gerais desses solos estudados são apresentadas no quadro 1, a fim de caracterizá-los.

Inicialmente, foi extraído o teor “trocável” com solução normal de acetato de amônio com pH=7, conforme o método proposto por Schollenberger e Simmon (6), e a extração foi conduzida por percolação, de acordo com o processo já descrito nos trabalhos da Seção de Agrogeologia do Instituto Agrônomo de Campinas (4). Cada amostra de 10 g foi submetida à extração, três vezes sucessivas, com 100 ml de solução de acetato de amônio, de cada vez, e as determinações do potássio, cálcio e magnésio foram executadas em cada fração de 100 ml.

A dosagem do potássio foi executada diretamente na solução obtida, pela Fotometria de Chama (2). A dosagem do cálcio, também na solução percolada, foi feita pelo método permanganométrico do ácido oxálico, procedente do oxalato de cálcio e, a do magnésio, pela titulação bromatométrica da 8-hidroxiquinolina (3), procedente do 8-hidroxiquinolato de magnésio.

3—RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados da análise química estão no quadro 2, no qual apresentamos os seguintes dados : na 1.^a coluna, o número da amostra ; na 2.^a, 3.^a e 4.^a, os teores em potássio, em m.e. por 100 g de terra, extraídos pela primeira, segunda e terceira frações de 100 ml, respectivamente ; na 5.^a, 6.^a e 7.^a, os teores em cálcio, também extraídos pela primeira, segunda e terceira frações da solução, respectivamente, e na 8.^a, 9.^a e 10.^a, os teores em magnésio.

Como vemos, os primeiros 100 ml da solução de acetato de amônio extraem, praticamente, todo o potássio e cálcio e, sendo essa extração promo-

(1) T = amostra superficial
(2) P = perfil
(3) A = amostra avulsa

vida pela troca de cations K^+ , Ca^{++} do solo pelo íon NH_4^+ da solução, os teores dosados traduzem, realmente, o "trocável".

O magnésio também foi extraído por troca de íons e, grande parte, pela primeira fração de 100 ml. Mas, em alguns casos, na segunda extração ainda encontramos magnésio. Tal fato parece indicar que êsse elemento, apesar de ocorrer na mesma forma "trocável" que o potássio e o cálcio, está mais fortemente ligado ao complexo coloidal, o que também tem sido admitido por outros autores (5).

QUADRO 2.—Teores de potássio, cálcio e magnésio, trocáveis, extraídos com acetato de amônio normal e com ácido nítrico 0,05 normal, em três extrações sucessivas, para os quatro grandes tipos de solo do Estado de São Paulo. Dados em m. e. 100 g de "terra fina"

Amostras		K^+			Ca^{++}			Mg^{++}		
Tipos de solo	Número ⁽¹⁾	1. ^a extr.	2. ^a extr.	3. ^a extr.	1. ^a extr.	2. ^a extr.	3. ^a extr.	1. ^a extr.	2. ^a extr.	3. ^a extr.
		m. e.								
EXTRAÇÃO COM SOLUÇÃO DE CH_3COONH_4 NORMAL — pH=7										
Massapé-salmourão	T-1790	0,17	Tr	Tr	2,05	Tr	Tr	0,50	0,25	Tr
	T-1800	0,21	Tr	Tr	6,89	Tr	Tr	0,91	Tr	Tr
	T-1830	0,30	0,01	Tr	9,84	Tr	Tr	1,06	0,19	Tr
Glacial	P-156a	0,16	0,02	Tr	0,16	Tr	Tr	0,14	n. d.	Tr
	P-168a	0,13	Tr	Tr	0,16	Tr	Tr	0,26	0,20	Tr
	P-475a	0,22	Tr	Tr	0,18	Tr	Tr	0,58	0,20	Tr
Terra-roxa	A-660	0,40	0,01	Tr	7,21	Tr	Tr	1,57	0,20	Tr
	A-661	0,40	0,02	Tr	6,47	Tr	Tr	1,03	Tr	Tr
	A-666	0,42	Tr	Tr	4,21	Tr	Tr	1,18	0,18	Tr
Arenito Bauru	T-1905	0,28	Tr	Tr	5,37	Tr	Tr	0,99	0,19	Tr
	T-1915	0,20	Tr	Tr	1,53	Tr	Tr	0,45	0,15	Tr
	T-1970	0,32	Tr	Tr	2,05	Tr	Tr	0,51	0,12	Tr
EXTRAÇÃO COM SOLUÇÃO DE HNO_3 0,05 N										
Massapé-salmourão	T-1790	0,19	0,01	Tr	1,76	0,12	Tr	0,40	0,11	0,32
	T-1800	0,25	0,04	0,01	6,73	0,14	Tr	0,72	0,20	0,22
	T-1830	0,37	0,03	0,01	9,70	0,18	Tr	0,95	0,14	0,21
Glacial	P-156a	0,17	0,01	Tr	0,23	Tr	Tr	0,17	Tr	Tr
	P-168a	0,14	Tr	Tr	0,18	Tr	Tr	0,18	Tr	Tr
	P-475a	0,22	Tr	Tr	0,40	Tr	Tr	0,51	Tr	Tr
Terra-roxa	A-660	0,38	0,01	0,01	7,81	0,19	Tr	1,41	0,42	0,19
	A-661	0,37	0,01	0,01	7,36	0,11	Tr	1,18	0,56	0,20
	A-666	0,40	0,01	0,01	4,73	0,12	Tr	1,10	0,24	0,26
Arenito Bauru	T-1905	0,28	0,01	0,01	5,94	0,20	0,15	0,93	Tr	Tr
	T-1915	0,20	0,02	0,01	1,81	0,13	0,13	0,36	Tr	Tr
	T-1970	0,31	0,02	0,02	1,94	0,19	0,08	0,47	Tr	Tr

(1) T = amostra superficial, P = perfil, A = amostra avulsa.

Em seguida, procuramos extrair os mesmos íons com a solução de HNO_3 0,05 N, de uso comum em nossos trabalhos, a fim de verificar qual a relação entre as duas extrações. Pesamos novamente a mesma série de amostras, passamos, através de cada uma, três porções de 100 ml da solução de HNO_3 0,05 N e dosamos, em cada fração de 100 ml, os íons K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} . Os resultados obtidos estão na segunda parte do quadro 2, onde a 2.^a, 3.^a, 4.^a, 5.^a, 6.^a, 7.^a, 8.^a, 9.^a e 10.^a colunas indicam as extrações de potássio, cálcio e magnésio, respectivamente, provenientes da primeira, segunda e terceira frações de 100 ml de HNO_3 0,05 N.

Êsses dados esclarecem que a capacidade de extração do HNO_3 0,05 N é, praticamente, a mesma que a da solução normal de acetato de amônio, no que se refere ao potássio e cálcio, com exceção das amostras T — 1790, 1800 e 1830, nas quais houve, para o potássio, uma diferença em favor da extração ácida. Êste fato é explicável pela presença de micas nas referidas amostras.

Quanto ao magnésio, a primeira extração promovida pelo HNO_3 0,05 N equivale, praticamente, à primeira da solução de acetato de amônio, tendo a segunda porção e, às vezes, a terceira, retirado aquêles cation em pequenas quantidades.

A segunda e terceira frações, que ainda apresentaram magnésio, correspondem às amostras de solo tipo **massapé-salmourão** e **terra-roxa legítima**.

Depois de executadas as três extrações sucessivas, nas amostras em estudo, foram elas transferidas dos tubos de percolação para frascos Erlenmeyer, de 250 ml, e foram submetidas ao ataque de 75 ml de solução de HCl 5 N, durante duas horas, em banho-maria. Êste ataque com solução de HCl 5 N, nas amostras já extraídas três vezes com solução de HNO_3 0,05 N, teve como finalidade verificar se as mesmas apresentavam ainda aquêles cations, em quantidade suscetível de ser dosada. Após ter sido feito o ataque, a solução foi filtrada. No filtrado foram eliminados o ferro, o alumínio, etc., e depois foram dosados o K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} , obtendo-se os dados que constam no quadro 3.

Como vemos, o teor em cálcio extraído com a solução de HCl 5 N, foi, em geral, muito baixo, ao passo que os teores em potássio e magnésio foram elevados.

Os teores em potássio e magnésio, tão elevados nas três primeiras amostras, encontram explicação na presença de quantidades relativamente grandes de minerais primários (micas) daqueles elementos, nas citadas amostras.

Nas amostras restantes, talvez sejam outras as razões que irão explicar os teores relativamente altos naqueles elementos.

Conforme os dados dos quadros 2 e 3, vemos que o potássio e o magnésio, além da forma "trocável", se apresentam em nossos solos, em regiões mais internas das partículas coloidais, onde permanecem fixados, não sendo, portanto, suscetíveis de trocas com outros cations, inclusive o H^+ .

QUADRO 3.—Teores de potássio, cálcio e magnésio, extraídos com solução 5 N de HCl a quente, durante duas horas, em amostras dos principais tipos de solo do Estado de São Paulo, nas quais os teores trocáveis já haviam sido extraídos com solução 0,05 N de HNO₃, e percentagens destes teores trocáveis, calculados sobre a soma de teores trocáveis e o teor extraído com ácido clorídrico 5 N

Amostras		K ⁺		Ca ⁺⁺		Mg ⁺⁺	
Tipos de solo	Número	Extração c/ HCl ⁽¹⁾	Forma trocável ⁽²⁾	Extração c/ HCl	Forma trocável	Extração c/ HCl	Forma trocável
		<i>m. e.</i> ⁽³⁾	%	<i>m. e.</i>	%	<i>m. e.</i>	%
Massapé-salmourão	T-1790	5,38	3,4	0,18	90,7	10,75	3,5
	T-1800	16,50	6,1	0,64	91,3	32,57	2,1
	T-1830	11,12	9,0	0,71	93,1	29,27	3,1
Glacial	P-156a	0,31	35,4	0,33	41,0	0,79	17,7
	P-168a	0,25	35,8	0,21	46,1	0,59	23,3
	P-475a	0,30	42,3	0,61	39,6	0,97	34,4
Terra-roxa	A-660	0,34	52,7	0,29	96,4	1,85	43,2
	A-661	0,31	54,4	0,24	96,8	1,53	43,5
	A-666	0,29	57,9	0,34	93,3	1,29	46,0
Arenito Bauru	T-1905	0,45	38,3	Tr	100,0	1,60	36,7
	T-1915	0,69	22,4	Tr	100,0	2,20	14,0
	T-1970	0,74	29,5	Tr	100,0	1,96	19,3

(1) Após uma extração com HNO₃ 0,05 N.

(2) Percentagem da extração da forma trocável, com os primeiros 100 ml de HNO₃ 0,05 N, calculada sobre a soma desta com a da extração com HCl 5 N

(3) Mili-equivalentes em 100 gramas de "terra-fina".

Este aspecto do problema é muito interessante e já tem sido verificado em outros países, em tipos de solos completamente diferentes dos nossos (1, 5).

A existência dos cations em estudo, na forma trocável e fixa, sob o aspecto quantitativo, poderá ser apreciada de um modo mais fácil, se examinada percentualmente, no mesmo quadro 3.

Neste quadro apresentamos, percentualmente, o quociente: extração com os primeiros 100 ml de HNO₃ 0,05 N sobre extração com os mesmos 100 ml HNO₃ 0,05 N mais extração com HCl 5 N. De acordo com o quadro 3, enquanto o cálcio se apresenta quase que somente na forma "trocável" no solo, com exceção das amostras 156A, 168A e 475A, onde o teor muito baixo prejudica a apreciação, o potássio e o magnésio "trocável" ocorrem em percentagens bem menores, desde 2-9%, nas amostras tipo massapé-salmourão, a 40-60%, no tipo terra-roxa legítima.

Vemos, então, que, em nossos principais tipos de solo, os íons potássio e magnésio podem ocorrer na forma "trocável" e também numa forma

mais fixa, integrando a parte interna dos colóides, enquanto que o cálcio se apresenta, em geral, numa única forma, a "trocável".

Deduzimos, do que foi explanado, que os métodos convencionais, baseados em extrações com ácidos concentrados, fornecem indicações falhas quanto ao potássio e magnésio. Em relação ao cálcio, embora isso não ocorra, sabe-se que êsses métodos determinam maior solubilidade de elementos como ferro, alumínio, manganês, titânio, etc., que prejudicam a dosagem do cálcio e, além disso, exigem maior tempo por unidade de análise, bem como maior quantidade de drogas.

4—RESUMO

O conhecimento das características químicas dos solos tropicais e subtropicais assume, dia a dia, maior importância, à medida que se desenvolve a nossa agricultura.

No presente trabalho foram examinadas amostras representativas de quatro dos principais tipos de solo do Estado de São Paulo, a saber : Massapé-salmourão, Glacial, Terra-roxa legítima e Arenito Bauru. Procurou-se determinar se os elementos potássio, cálcio e magnésio se acham na forma "trocável" e "não trocável", e em que proporções.

Primeiramente são apresentadas as propriedades físico-químicas e mecânicas das amostras dos solos, a fim de melhor caracterizá-las. A seguir, são dados os resultados obtidos sobre os teores "trocáveis" de potássio, cálcio e magnésio, extraídos do solo por dois processos químicos diferentes, isto é, com solução normal de acetato de amônio e com a solução 0,05 N de ácido nítrico. Os resultados obtidos por êsses dois processos foram bastante concordantes. As mesmas amostras usadas para as dosagens da forma "trocável" dêsses elementos, por meio da solução 0,05 N de HNO_3 , foram depois tratadas com solução de HCl 5 N, a fim de se verificar se ainda encerravam os cations K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} , na forma "não trocável". Observou-se que o teor de cálcio extraído por essa solução (HCl 5 N) é muito baixo, ao passo que os teores de potássio e magnésio foram elevados. Isto indica que o cálcio se encontra quase que somente na forma "trocável" (na parte mais externa dos colóides), ao passo que o potássio e o magnésio, além de se acharem na forma "trocável", também se encontram na forma "não trocável" (na parte mais interna dos colóides).

S U M M A R Y

A knowledge of the chemical characteristics of tropical and subtropical soils, is essential for the development of our agriculture. In the present study examinations were made on samples of the four principal soil types of the State of São Paulo. These types are ; Massapé-salmourão, Glacial, Terra-roxa legítima and Arenito Bauru. Determinations were made of the proportional amounts of the mineral elements potassium, calcium and magnesium, that were in exchangeable and nonexchangeable forms.

A description is given of the physical-chemical and mechanical properties of the soils samples and data are presented on the amounts of "exchangeable" potassium, calcium and magnesium, obtained from the samples by two different chemical methods.

In one method of extraction normal solution of ammonium acetate was used and in the other a 0.05 N solution of nitric acid was employed and the results obtained from both methods of extraction were very similar.

The same samples that were treated with the 0.05 N nitric acid for determination of the "exchangeable" elements, were subsequently treated with 5N HCl solution in order to determine if there was still present K, Ca and Mg cations in a "fixed form". It was found that the amount of calcium extracted by the 5N HCl solution was very small but that the amounts of potassium and magnesium were high. This indicates that the calcium was present almost entirely in an exchangeable form, in the samples tested, whereas the potassium and magnesium were present not only in an exchangeable form but also in a fixed form.

LITERATURA CITADA

1. **Albrecht, W. A.** Potassium in the soil colloid complex and plant nutrition. *Soil Sci.* **55** : 13-21. 1943.
2. **Catani, R. A. e J. E. Paiva Neto.** Dosagem do potássio e sódio pelo "Fotômetro de Chama" — Sua aplicação em análise de solo. *Bragantia* **9** : 175-183, fig. 1-3. 1949.
3. **Küpper, A.** A dosagem do Magnésio pela 8-hidroxiquinolina. *Bragantia*, no prelo.
4. **Paiva Neto, J. E., R. A. Catani, M. S. Queiroz e A. Küpper.** Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para a caracterização química dos solos do Estado de São Paulo. *Rev. Agric. (Piracicaba)* **21** : 417-458. 1946.
5. **Prince, A. L., M. Zimmerman and F. E. Bear.** The magnesium-supplying powers of 20 New Jersey soils. *Soil Sci.* **63** : 69-78. 1947.
6. **Schollenberger, C. J. and R. H. Simmon.** Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil-ammonium acetate method. *Soil Sci.* **59** : 13-24. 1945.