

O Método Potenciométrico na determinação do H^+ Trocável em Solos(*)(**)

H. Bergamin Filho
E. S. A. «Luiz de Queiroz»

R. A. Catani
E. S. A. «Luiz de Queiroz»

H. Petrin Junior — Terceiranista da ESALQ.

(*) Trabalho realizado com aparelhos doados pela Fundação Rockefeller.
(**) Recebido para publicação em 15/10/60.

1. INTRODUÇÃO

As partículas coloidais do solo absorvem diversos cátions, inclusive o hidrogênio e o alumínio. O hidrogênio e o alumínio adsorvidos são os responsáveis pela acidez do solo, sendo o primeiro diretamente, e o segundo, através dos fenômenos de hidrólise, quando passa à solução do solo.

A maioria dos métodos propostos para a determinação do hidrogênio trocável determinam, na realidade, a soma de hidrogênio e alumínio, quando este último está presente. No caso de solos ácidos, quase sempre existe alumínio "trocável" em quantidades variáveis, de acordo com certos fatores. É o caso da maioria dos solos do Estado de São Paulo e de grande parte dos solos das regiões do sul do Brasil.

Entretanto, como o efeito físico-químico do alumínio é, praticamente, idêntico ao hidrogênio, no que diz respeito à acidez, a determinação conjunta dos dois cátions é de grande interesse.

A determinação da acidez "trocável" em solos, baseia-se, em linhas gerais, na extração do H^+ por uma solução extratora e na determinação daquele cation na solução, o que pode ser feito das duas maneiras seguintes :

a) pela diferença de pH observada na solução extratora antes e depois do contacto com o solo.

b) pela titulação por uma base diluída, cujo ponto final pode ser observado por intermédio de indicadores ou potenciometricamente.

Os métodos baseados na diferença de pH apresentam uma séria dificuldade, qual seja o uso de aparelhos de alta sensibilidade. Assim é que SILVA (1957), trabalha com um potenciômetro que permite a leitura até de 0,2 mV, que corresponde aproximadamente a 0,003 unidade de pH, enquanto que os aparelhos comumente empregados em laboratórios permitem a leitura de 6 mV ou seja 0,1 pH.

Têm sido estudadas as propriedades de várias soluções extratoras, sua concentração, o melhor pH para a troca, etc.. Assim, SCHOLLENBERGER (1927) propõe o uso de uma solução de acetato de amônio, pH 7,0, para a extração do hidrogênio e posterior titulação com NH_4OH 0,2 N até o pH inicial do acetato de amônio. MAEHL (1940), usa solução de acetato de amônio de pH 7,07 como solução de troca e mede a diferença de pH devida ao aumento de ions de H^+ na solução. MEHLICH (1954), estudando a capacidade de troca de cátions de diversas argilas, aconselha uma solução de um cation divalente, como solução extratora. Adaptando o método de PARKER (1929), JACKSON (1958) usa

uma solução de acetato de bário a pH 8,10. Também introduzindo várias alterações no método de PARKER, VETTORI (1948) passa a usar solução normal de acetato de cálcio a pH 7,0. Usando solução normal de acetato de cálcio, pH 7,0, CATANI e outros (1955) e CATANI e GALLO (1955) estabeleceram um método rápido para a dosagem do hidrogênio trocável. Tomando êsse método como ponto de partida, os autores do presente trabalho fazem diversas observações e adaptações que parecem trazer maior facilidade, precisão e rapidez à determinação do hidrogênio trocável em solos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas 20 amostras de solos dos diversos tipos do Estado de S. Paulo, colhidas e preparadas para a análise, conforme CATANI e outros (1955). Na tabela 1 aparece na coluna 1 a numeração das amostras. Na coluna 2 o tipo de solo e na coluna 3 o seu pH. Nas determinações foram empregados ora o titrimetro Fisher, provido de eletrodos de calomelano e vidro, ora o medidor de pH Beckman, modelo H2, com os mesmos eletrodos.

TABELA I

| N.º | Tipo | pH |
|-----|---------------|-----|
| 1 | Roxa | 4,8 |
| 2 | Massapé | 5,0 |
| 3 | Massapé | 4,8 |
| 4 | Massapé | 5,1 |
| 5 | Glacial | 4,9 |
| 6 | Glacial | 4,6 |
| 7 | Glacial | 5,4 |
| 8 | Roxa | 6,6 |
| 9 | Roxa | 7,0 |
| 10 | Roxa | 6,5 |
| 11 | Arenito Bauru | 4,7 |
| 12 | Arenito Bauru | 4,3 |
| 13 | Arenito Bauru | 4,3 |
| 14 | Massapé | 5,8 |
| 15 | Massapé | 5,6 |
| 16 | Glacial | 5,1 |
| 17 | Glacial | 5,5 |
| 18 | Arenito Bauru | 6,3 |
| 19 | Arenito Bauru | 6,4 |

De cada amostra foram pesados 5,0 g e passados para balão de Erlenmeyer de 250 ml, ao qual se juntaram 100 ml de solução normal de acetato de cálcio recém preparada, e cujo pH estivesse entre 7,0 e 8,0. Os balões foram agitados em aparelho de Wagner a 30-40 rpm, durante 15 minutos. Filtraram-se as soluções e do filtrado foi tomada uma alíquota de 50 ml. Traçaram-se as curvas de titulação dessas soluções com solução de NaOH 0,02 N, usando-se os aparelhos citados. Ao mesmo tempo, traçaram-se as curvas de titulação das provas em branco, isto é, de 50 ml de solução normal de acetato de cálcio, que não entrou em contacto com o solo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi estudada em primeiro lugar a influência do pH inicial da solução de acetato de cálcio na extração do hidrogênio. Foram preparadas soluções normais do sal de diversas partidas e verificou-se que o pH das mesmas variavam entre 7,5 e 8,0. Foram ajustados os pH das soluções com ácido acético, de maneira

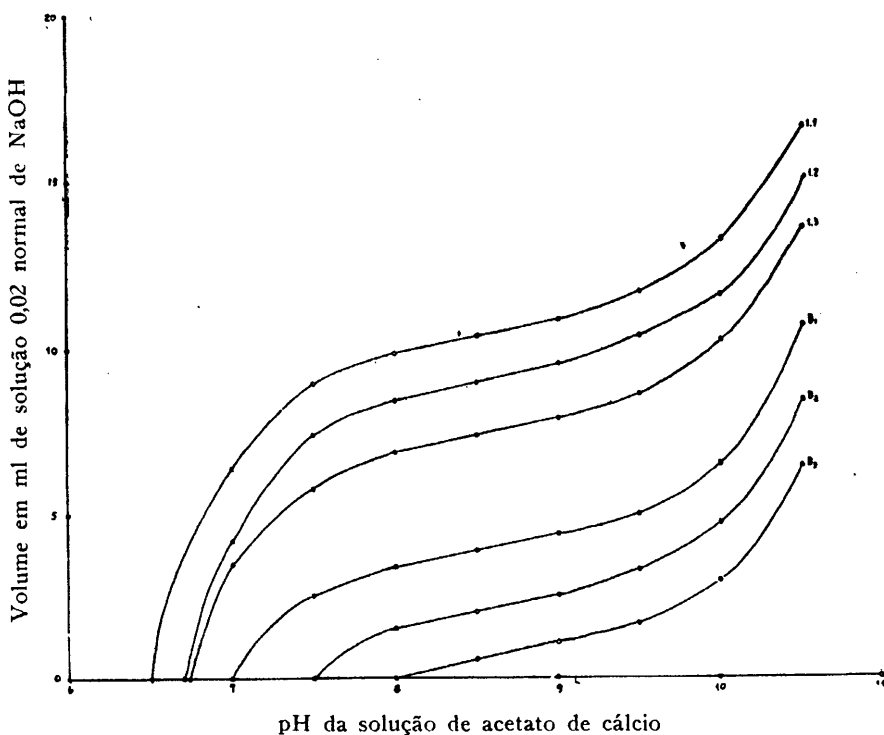


FIGURA 1 — Relação entre o volume de solução de NaOH 0,02 normal e o pH da solução de acetato de cálcio.

a obter três soluções com pH de 7,0, 7,5 e 8,0, respectivamente. Dessas soluções, tomaram-se alíquotas de 50 ml, que foram tituladas com NaOH 0,02 N até pH 10,5, sendo registrados os pontos intermediários (pH 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5, 10,0 e 10,5), de maneira a ser possível traçar a curva de titulação. Das mesmas soluções foram tomadas alíquotas de 100 ml, que foram agitadas com 5 g de terra; 50 ml dessas soluções, depois de filtrados foram titulados da mesma maneira, com NaOH 0,02 N. Na figura 1 estão as curvas traçadas com os dados obtidos.

A curva B1 é a curva de titulação da solução normal de acetato de cálcio, cujo pH inicial era 7,0. A curva B2 é a do acetato de cálcio pH 7,5 e a B3 a do acetato pH 8,0.

A curva 1.1 é a do acetato de pH 7,0 agitado com a terra 1; a curva 1.2 é a do acetato, pH 7,5 agitado com a mesma terra e a curva 1.3 é a do acetato de pH 8,0, também agitado com a terra 1.

Nota-se que, entre os pH 7,0 e 9,0 as curvas apresentam um segmento de reta, isto é, entre pH 8,0 e 9,0, o pH é linearmente

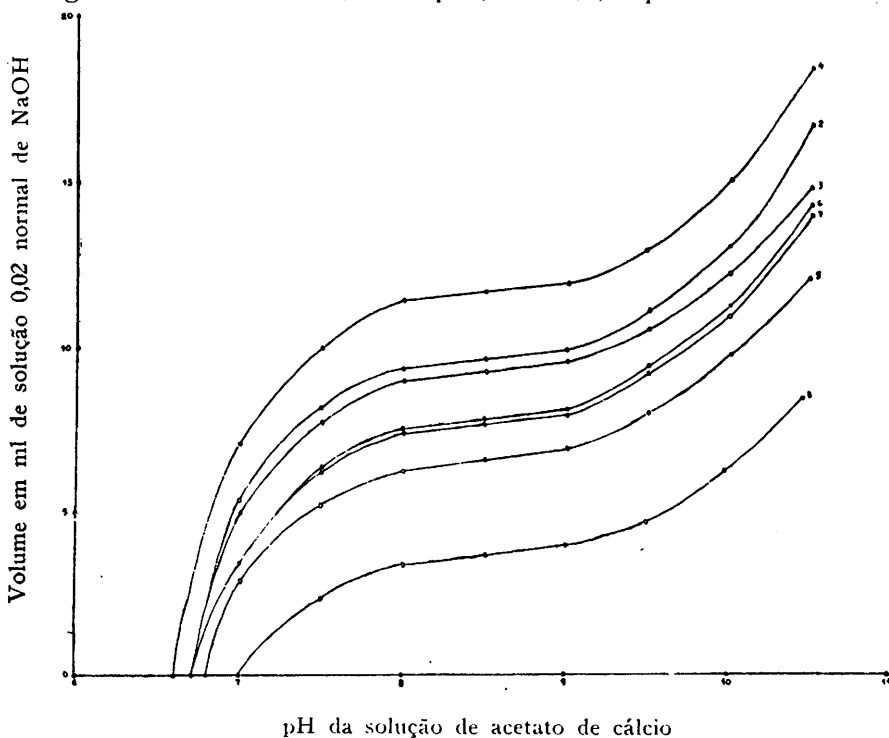


FIGURA 2 — Relação entre o volume de solução de NaOH 0,02 normal e o pH da solução de acetato de cálcio, depois de agitada com as terras n.s 2 a 7 (pH inicial da solução = 7,0).

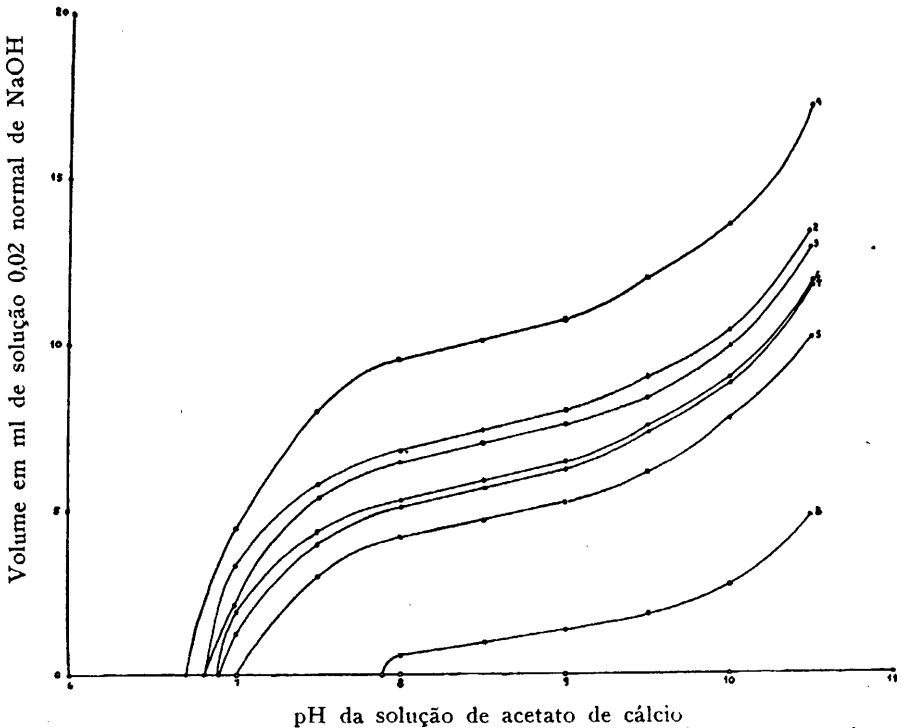


FIGURA 3 — Relação entre o volume de solução de NaOH 0,02 normal e o pH da solução de acetato de cálcio, depois de agitada com as terras n.s 2 a 7 (pH inicial da solução = 7,9).

proporcional à quantidade de NaOH adicionada. Nota-se ainda, quando se compara qualquer das curvas com a prova em branco correspondente, que, entre pH 8,0 e 9,0 os segmentos de reta são paralelos. Pode-se observar ainda, que o efeito dos ions hidrogênio provenientes do solo sôbre a solução de acetato de cálcio é idêntico ao efeito dos ions H^+ provenientes do ácido acético.

A figura 2 mostra a curva de titulação de uma solução de acetato de cálcio, cujo pH inicial foi acertado para 7,0 com ácido acético (curva B) e as curvas de titulação dessa solução depois do contacto com as terras de 2 a 7 (curvas de 2 a 7).

Na figura 3 estão as curvas de titulação de uma solução de acetato de cálcio, cujo pH inicial era naturalmente 7,9 (curva B) e da mesma solução depois de agitada com as terras de 2 a 7 (curvas de 2 a 7).

Nas figuras 4 e 5 estão as curvas de titulação da solução de acetato de cálcio, cujo pH inicial era 7,1, depois do contacto com diversos solos dos diferentes tipos (solos de 8 a 19).

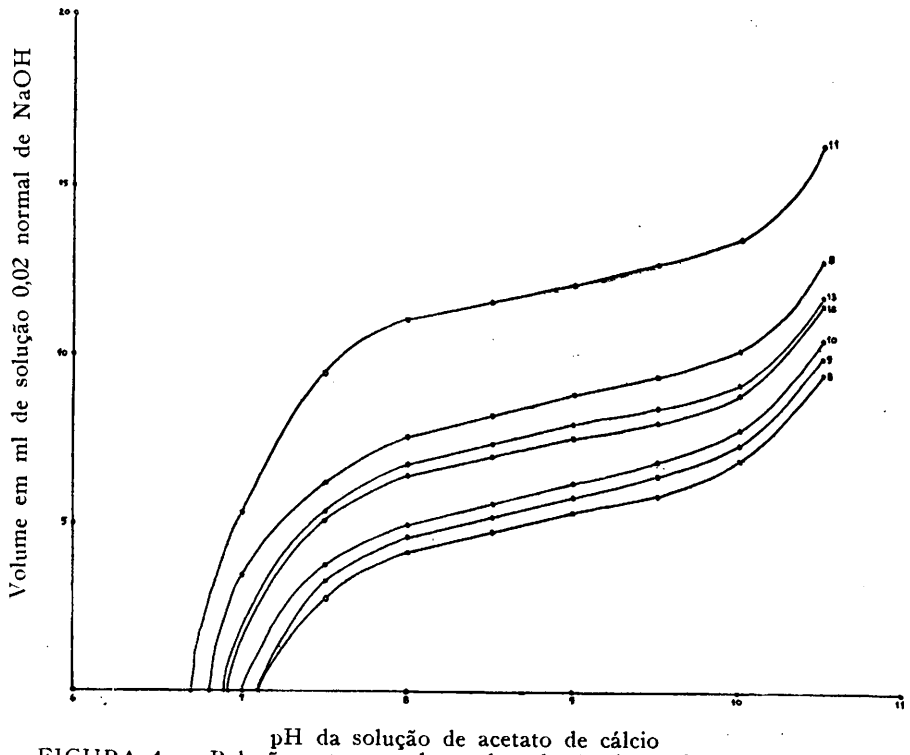


FIGURA 4 — Relação entre o volume de solução da NaOH 0,02 normal e o pH da solução de acetato de cálcio depois de agitada com as terras n.s 8 a 13 (pH inicial da solução = 7,1).

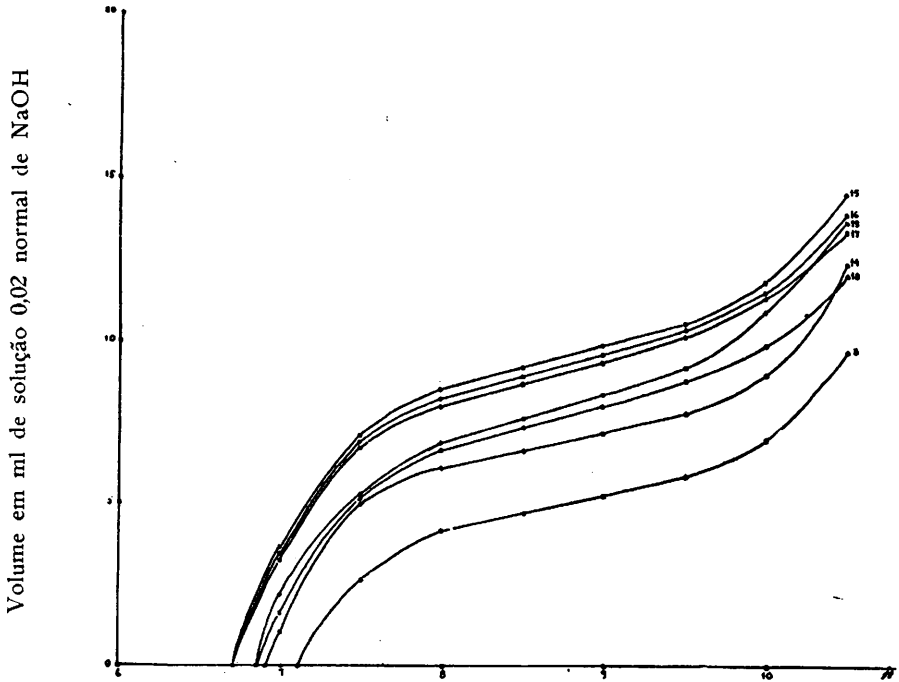


FIGURA 5 — Relação entre o volume de solução de NaOH 0,02 normal e o pH da solução de acetato de cálcio depois de agitada com as terras n.s 14 a 19 (pH inicial da solução = 7,1).

4. RESUMO E CONCLUSÕES

Foram estudadas, no presente trabalho a influência do pH inicial da solução de acetato de cálcio na extração do hidrogênio trocável e o comportamento dessa solução, pura e depois de agitada com solos, quando titulada com NaOH. Pelas observações feitas, pode-se concluir :

1) As soluções de acetato de cálcio, cujo pH está compreendido entre os valores 7,0 e 8,0 extraem, praticamente, a mesma quantidade de hidrogênio trocável, da mesma amostra de solo.

2) A relação entre o volume de solução 0,02 normal de NaOH, adicionado à solução de acetato de cálcio, e o pH da solução resultante, é linear no intervalo de pH 8,0 a 9,0.

3) As curvas de titulação da prova em branco (solução normal de acetato de cálcio) e da solução que entrou em contacto com o solo (solução normal de acetato de cálcio contendo hidrogênio procedente do solo) são retas paralelas no intervalo de pH 8,0 a 9,0.

4) O ponto final da titulação pode ser fixado em qualquer ponto, cujo pH esteja compreendido entre os valores 8,0 e 9,0, quando a solução extratora é de acetato de cálcio e a titulação é feita com solução 0,02 N de NaOH.

5) Como consequência dos itens anteriores pode-se adotar uma das seguintes técnicas para a determinação do hidrogênio trocável em solos.

a) Quando se emprega potenciômetro ou titrimetro :

Pesam-se 5 g de terra, passam-se para balão de Erlenmeyer de 250 ml. Juntam-se 100 ml de solução normal de acetato de cálcio, cujo pH esteja entre 7,0 e 8,0. Agita-se durante 15 minutos a 30-40 rpm em aparelho de Wagner. Filtra-se. Transfere-se uma alíquota de 50 ml para copo de 100 ml e titula-se com uma solução 0,02 normal de NaOH recém preparada até um pH qualquer compreendido entre 8,0 e 9,0, usando-se um par de eletrodos vidro-calomelano, ligados a um dos aparelhos citados. O volume da solução de NaOH empregado, menos o volume gasto para titular uma prova em branco (50 ml da solução normal de acetato de cálcio) até o mesmo pH multiplicado por 0,8 fornece a quantidade de hidrogênio trocável em equivalentes miligramas de hidrogênio por 100 g de terra. O pH do ponto final da titulação da prova em branco pode ser interpolado, gráficamente, a partir de uma reta determinada por 2 pontos quaisquer entre pH 8,0 e 9,0, obtidos durante a titulação.

b) Quando se emprega indicador :

Procede-se da mesma maneira descrita anteriormente, até a filtração. Juntam-se a 50 ml do filtrado, 5 gotas de uma solução de fenolftaleína a 1% e titula-se até a viragem do indicador. Da mesma maneira, titula-se uma prova em branco e calcula-se o teor em e.mg de hidrogênio trocável por 100 g de solo da maneira já descrita. Quando o pH da solução normal de acetato de cálcio é elevado, ocasionando a viragem do indicador antes do início da titulação, adicionam-se alguns mililitros de solução 0,1 normal de ácido acético suficiente para baixar o pH da solução até um valor qualquer entre 7,0 e 8,0. São suficientes 2 a 3 ml de ácido para baixar o pH de 500 ml da solução normal de acetato de cálcio de 8,0 para 7,5.

5. SUMMARY

For the determination of exchangeable hydrogen ion in soils, the authors of the presente work made the extraction with normal calcium acetate solution that may have an initial pH between 7 and 8 without altering the amount of hydrogen ion extracted.

The extraction was made by shaking 5,0 grams of air dry soil with 100 ml of normal calcium acetate solution, the pH of wich was ascertained to 7,0, 7,5 and 8,0 with acetic acid, in 250 ml conical flasks for 30 minutes in a Wagner shaker (30-40 rpm). The contents of the flasks were then, filtered.

A 50 ml aliquot of each of the leachate was titrated with a 0,020 N NaOH solution and the volumes consumed sodium hydroxide were plotted against pH. The titration curves thus obtained showed to be straight lines between pH 8 and 9 and parallel to the curve obtained by the titration of the blank.

Two ways of locating the end point of the titration showed to be possible : the use of a pHmeter or titrimer or the use of phenolphtalein as indicator.

When using a pH meter or a titrimer, the end point may rest in any point between pH 8 and 9, and the volume of sodium hydroxide consumed is found by comparison with a similar curve obtained by the titration of the blank.

When using phenolphtalein the calcium acetate solution must have a pH below 8.

6. BIBLIOGRAFIA

- CATANI, R. A., J. R. GALLO, 1955 — Avaliação da exigência em cálcio dos solos do Estado de S. Paulo, mediante correlação entre o pH e a porcentagem de saturação em bases. *Rev. Agr. Piracicaba* — 30:49-60.
- CATANI, R. A., J. R. GALLO, H. GARGANTINI, 1955 — Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. *Inst. Agr. Campinas, Boletim n.º 69*. 28 pp.
- JACKSON, M. L., 1958 — *Soil Chemical Analysis*. 28 pp. Prentice Hall, Inc. N. J.. 498 pp.
- MAEHL, K. A., 1940 — Potentiometric Determination of Exchangeable Hydrogen in Unsaturated Soils — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 12:24-27.
- MEHLICH, A., 1945 — Effect of Type of Soil Colloid on Cation Adsorption Capacity and on Exchangeable Hydrogen and Calcium as Measured by different Methods. *Soil Sci.* 60:289-305.
- PARKER, F. W. — 1929 — The Determination of Exchangeable Hydrogen in Sils. *J. Am. Soc. Agron.* 21:1030-1039.
- SILVA, A. COELHO DA, 1957 — Determinação potenciométrica do Hidrogênio permutável dos solos. *Bol. n.º52 Inst. Quim. Agric. — Rio de Janeiro* — 16 pp.
- SCHOLLENBERGER, C.S., 1927 — Exchangeable Hydrogen and Soil reaction. *Soil Sci.* 65: 552-553.
- VETTORI, L., 1948 — Determinação da necessidade de cal dos solos. *Bol. n.º 7 Inst. Quim. Agric. — Rio de Janeiro* 19 pp.