

BRAGANTIA

Revista Científica do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo

Vol. 32

Campinas, abril de 1973

N.º 7

DETERMINAÇÃO DE CARGAS ELÉTRICAS EM SOLOS (1)

BERNARDO VAN RAIJ (2), *Seção de Pedologia, Instituto Agrônomo*

SINOPSE

As cargas elétricas dos solos estudados variaram em função da concentração da solução, do pH e da valência dos íons trocáveis. Optou-se pela determinação das cargas em condições de equilíbrio relativamente a pH e concentração da solução, omitindo-se uma lavagem total do excesso de solução salina. Cargas positivas e negativas variaram com o sal empregado, para amostras do horizonte B₂ de um Latossolo Roxo e de uma Terra Roxa Estruturada, aumentando na ordem $\text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgSO}_4$, para determinados valores de concentração e pH.

1 — INTRODUÇÃO

Além de cargas elétricas negativas, responsáveis pela retenção de cátions trocáveis, podem ocorrer em solos, em determinadas condições, cargas elétricas positivas, responsáveis pela retenção de ânions trocáveis.

A existência de propriedades de troca de ânions, além das de troca de cátions em solos, foi demonstrada por Mattson já em 1927 (7). Posteriormente, Schofield (13) descreveu um método para a determinação de cargas positivas e negativas em solos, que serviu de base para a maior parte dos métodos que surgiram depois.

(1) Recebido para publicação em 20 de maio de 1972.

(2) Com bolsa de suplementação do CNPq.

Contudo, a predominância de cargas negativas em solos de clima temperado, acompanhada da virtual ausência de cargas positivas, fez com que o interesse pelo estudo de cargas elétricas ficasse praticamente limitado, para os solos daquelas regiões, ao estudo da troca de cátions. Os trabalhos que tratam de cargas positivas e troca de ânions em solos são realizados, em geral, com amostras de regiões tropicais (4, 11, 15).

Em trabalho relatado recentemente são apresentados resultados de cargas elétricas para alguns solos do Estado de São Paulo, com ênfase à variação da carga líquida dos solos (11).

Neste trabalho é relatado um estudo sobre cargas positivas e negativas nos mesmos solos, com ênfase ao método de determinação e à variação das cargas positivas e negativas.

2 — MATERIAL E MÉTODO

Foram utilizadas amostras dos horizontes A_p e B₂ de três unidades de solos do Estado de São Paulo. As amostras de um Latossolo Roxo (T 4108 e T 4109) e de uma Terra Roxa Estruturada (P 1012a e 1012c) foram coletadas em Ribeirão Preto, enquanto amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo húmico (T 4119 e 4120) foram coletadas em Campinas. Neste trabalho essas três unidades de solos serão apresentadas respectivamente por LR, TE e LH. Em outro trabalho, em que os solos mencionados foram denominados, respectivamente, Acrorthox, Tropudalf e Acrohumox, são apresentadas as características físicas, químicas e mineralógicas (11).

Todas as amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm. Para as determinações de cargas elétricas, em que foram pesados apenas 2 g de terra, foram utilizadas subamostras homogenizadas e passadas em peneira de 0,71 mm.

A determinação de cargas elétricas em solos pode ser dividida em quatro etapas distintas, coincidentes com as quatro etapas de determinação da capacidade de troca de cátions, que são: a) saturação do solo com íons-índice escolhidos para determinar

as cargas elétricas, através de lavagem com solução salina, em condições especificadas de concentração e pH; b) remoção do excesso da solução salina; c) extração dos íons-índice com outra solução salina; d) determinação analítica dos íons-índice.

A seguir é descrita a metodologia proposta para a determinação de cargas elétricas em solos, baseada em grande parte no trabalho de Schofield (13), com algumas modificações introduzidas durante a realização deste trabalho no laboratório. Foram feitas determinações com soluções de NaCl, MgSO₄ e CaCl₂.

a) Saturação dos solos com íons-índice — Colocou-se o equivalente a 2 g de terra fina seca na estufa em um copo de 100 ml e adicionaram-se 50 ml de NaCl 0,2N. O pH foi ajustado com solução de HCl ou NaOH para o valor desejado, fazendo-se leituras em potenciômetro, após homogenizar a suspensão. Após uma noite de contacto agitou-se novamente a suspensão e leu-se o pH, reajustando-o quando necessário. A suspensão foi transferida, em duas etapas, para tubo de centrífuga pré-tarado, de 50 ml, e a solução de NaCl 0,2N separada por centrifugação. Em seguida o solo foi lavado três vezes com volume de 40 ml da solução 0,2N do sal usado para saturação (cinco vezes nos casos em que 0,2N foi escolhida como concentração final).

b) Remoção do excesso de solução salina — A amostra foi lavada cinco vezes com 40 ml de solução mais diluída do mesmo sal utilizado para saturar o solo (neste trabalho foram empregadas soluções 0,1, 0,01 e 0,001N). O pH foi reajustado com NaOH ou HCl antes das duas ou três últimas lavagens. Após a última centrifugação, o tubo de centrífuga foi drenado e imediatamente pesado. Determinou-se o pH do último extrato.

c) Extração dos íons-índice — A amostra foi extraída cinco vezes com 20 ml de solução 0,5N de NH₄NO₃, no caso de solos que haviam sido tratados com NaCl, e com solução de 0,5N de NaNO₃, no caso de solos que haviam sido tratados com CaCl₂ e MgSO₄. A extração foi feita por centrifugação, e os extratos coletados em balão volumétrico de 100 ml. Alíquotas foram retiradas para as determinações de Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻.

d) Determinação analítica dos íons-índices — Aliquotas de 20 ml dos extratos que continham sódio foram diluídas a 100 ml com água destilada. A leitura foi feita em fotômetro de chama a 589 nm, e o teor de sódio determinado através de curva-padrão obtida com soluções que continham teores conhecidos de NaCl e a solução extratora de NH_4NO_3 0,5N na proporção de 20 ml por 100 ml.

Cálcio e magnésio foram determinados pelo método do EDTA. Como somente havia ou cálcio ou magnésio nos extratos a serem analisados, a mesma marcha analítica pôde ser utilizada para os dois elementos. Os reagentes empregados foram descritos em trabalho anterior (9). Um alíquota de 25 ou 50 ml do extrato que encerrava cálcio ou magnésio foi colocada em frasco Erlenmeyer de 250 ml, e o volume completado até aproximadamente 100 ml com água destilada. Acrescentaram-se 5 ml de solução-tampão pH 10, 6 gotas de solução do indicador preto de eriocromo T e uma pitada (cerca de 5 mg) de dietilditiocarbamato de sódio. Titulou-se até viragem de vermelho para azul.

O íon cloreto foi determinado por titulação potenciométrica, usando elétrico de Ag-AgCl como indicador e elétrico de quinidrona como referência (6). Eléctros de Ag-AgCl foram preparados por deposição eletrolítica de cloreto de prata em um fio de platina, seguindo a descrição de Brown (3). O fio de platina foi selado na extremidade de um pedaço de tubo de vidro amolecido à chama. O elétrico de quinidrona consistiu de um pedaço de fio de platina, também selado na extremidade de um tubo de vidro, e imerso em uma solução tampão de biftalato de potássio (1,02 g de biftalato de potássio e 14,8 ml de H_2SO_4 0,1N em 100 ml) saturada em quinidrona e contida em uma cuveta de 10 ml. Ambos os eléctros foram ligados a um medidor de pH através de fios de cobre mergulhados em mercúrio colocado no interior dos eléctros. Uma alíquota de 50 ml do extrato que continha cloreto foi transferida para copo de 150 ml, e esta solução foi ligada ao elétrico de quinidrona através de uma ponte de ágar saturada de KNO_3 . O elétrico de Ag-AgCl foi também mergulhado no extrato. Para cada série de titulações tomou-se uma alíquota de 50 ml da solução extratora, acrescentaram-se 5 ml de solução que continha 101 g de KNO_3 e 62 ml de HNO_3 concentrado em 1 litro

de solução, algumas gotas de suspensão de AgCl , e anotou-se a leitura no aparelho de pH. Ao titular extratos de solos, adicionaram-se 5 ml da solução de KNO_3 e HNO_3 e titulou-se com solução de AgNO_3 0,01N até o potencial lido no aparelho de pH coincidir com a leitura da prova em branco. A solução foi agitada continuamente com agitador magnético durante a titulação.

O íon sulfato foi determinado como sulfato de bário, por método turbidimétrico (1). A uma alíquota de 20 ml do extrato que continha sulfato acrescentaram-se 2 ml de uma solução de HCl 6N que encerrava 20 ppm de S na forma de K_2SO_4 . Adicionou-se, imediatamente em seguida, 1 g de $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cristais de 20-60-mesh) e deixou-se a solução em repouso por 1 minuto. Em seguida agitou-se o frasco até dissolução dos cristais. Em um período de 2 a 8 minutos após, fez-se a leitura em espectrofotômetro a 420 nm. A curva-padrão foi obtida com soluções que continham quantidades conhecidas de K_2SO_4 e a solução extratora.

As cargas elétricas dos solos foram calculadas como sendo a quantidade total de íons extraída dos solos menos a quantidade de íons contida na solução em equilíbrio. Este último valor foi obtido pesando-se os tubos de centrífuga no início e no final da operação de saturação do solo.

3 — RESULTADOS

No quadro 1 são apresentados alguns resultados obtidos após pré-tratamento de solos com solução de acetato de sódio 1N, pH 4,8. A escolha desse pH foi arbitrária, tendo-se procurado estabelecer condições em que os solos apresentassem cargas positivas e negativas. Após tratar 10 g de solo com 100 ml de acetato de sódio, filtrou-se a suspensão através de funil de Buchner a vácuo. Adicionaram-se ao solo, em pequenos incrementos, 100 ml de solução de CaCl_2 1N ou de MgSO_4 1N. O excesso de cloreto de cálcio foi removido com uma lavagem de 20 ml de água e quatro lavagens com etanol a 95%. O excesso de sulfato de magnésio não pôde ser removido com etanol, por ser o sal bastante insolúvel neste solvente, e, por tal razão, foram utilizadas cinco lavagens com 20 ml de água. Os íons foram extraídos com solução de NaNO_3 1N e determinados pelos métodos descritos.

QUADRO 1. — Cargas positivas e negativas de solos a pH 4,8, determinadas com solução de CaCl_2 e com solução de MgSO_4 1N

Solo	Cargas elétricas determinadas com					
	CaCl_2 1N			MgSO_4 1N		
	Negativa <i>c. mg/100 g</i>	Positiva <i>c. mg/100 g</i>	Líquida <i>c. mg/100 g</i>	Negativa <i>c. mg/100 g</i>	Positiva <i>c. mg/100 g</i>	Líquida <i>c. mg/100 g</i>
LH-A _p	4,4	0,5	-3,9	3,8	0,1	-3,7
LH-B ₂	2,8	3,8	+1,0	1,6	2,0	+0,4
LR-A _p	6,0	2,1	-3,9	3,3	0,4	-2,9
LR-B ₂	1,4	2,9	+1,5	0,4	3,0	+2,6
TE-A _p	11,2	1,4	-9,8	9,4	0,3	-9,1
TE-B ₂	7,6	2,3	-5,3	5,5	1,6	-3,9

No quadro 2 são apresentados os dados de uma experiência realizada com o intuito de estudar a técnica de lavagem do excesso de sal. As determinações foram feitas como é descrito.

QUADRO 2. — Influência da lavagem do excesso de solução salina, nas cargas elétricas de uma amostra do horizonte B₂ de um Latossolo Roxo, determinadas com solução de CaCl₂ 1N a pH 4,8

Técnica de lavagem para 10 g de solo	Carga elétrica		
	Negativa	Positiva	Líquida
	<i>e.mg/100 g</i>	<i>e.mg/100 g</i>	<i>e.mg/100 g</i>
10 ml de H ₂ O + 4x10 ml de etanol	1,4	2,9	+1,5
20 ml de H ₂ O + 10x20 ml de etanol	0,9	2,8	+1,8
6x20 ml de CaCl ₂ 0,1N	2,1	3,6	+1,5
6x20 ml de CaCl ₂ 0,01N	0,5	2,0	+1,7
6x20 ml de CaCl ₂ 0,001N	0,3	1,5	+1,3
20 ml de H ₂ O + 10x20 ml de CaCl ₂ 0,001N	0,2	1,4	+1,3
20 ml de H ₂ O + 10x20 ml de H ₂ O	0,1	1,2	+1,1

Após examinar os dados dos quadros 1 e 2 e tendo em conta informações dadas na literatura, foi desenvolvida a marcha analítica apresentada em Materiais e Métodos. Resultados para cargas positivas e negativas são apresentados na figura 1. Convém frisar que no método utilizado evitou-se a lavagem completa do excesso da solução salina usada para saturação do solo, fazendo-se, em alternativa, lavagem com solução salina de concentração pre-determinada, até obtenção de equilíbrio. Verificou-se, ainda, ser mais conveniente o uso de centrífuga, já que com esta técnica as condições para obtenção de equilíbrio são mais favoráveis do que no caso do uso de filtros.

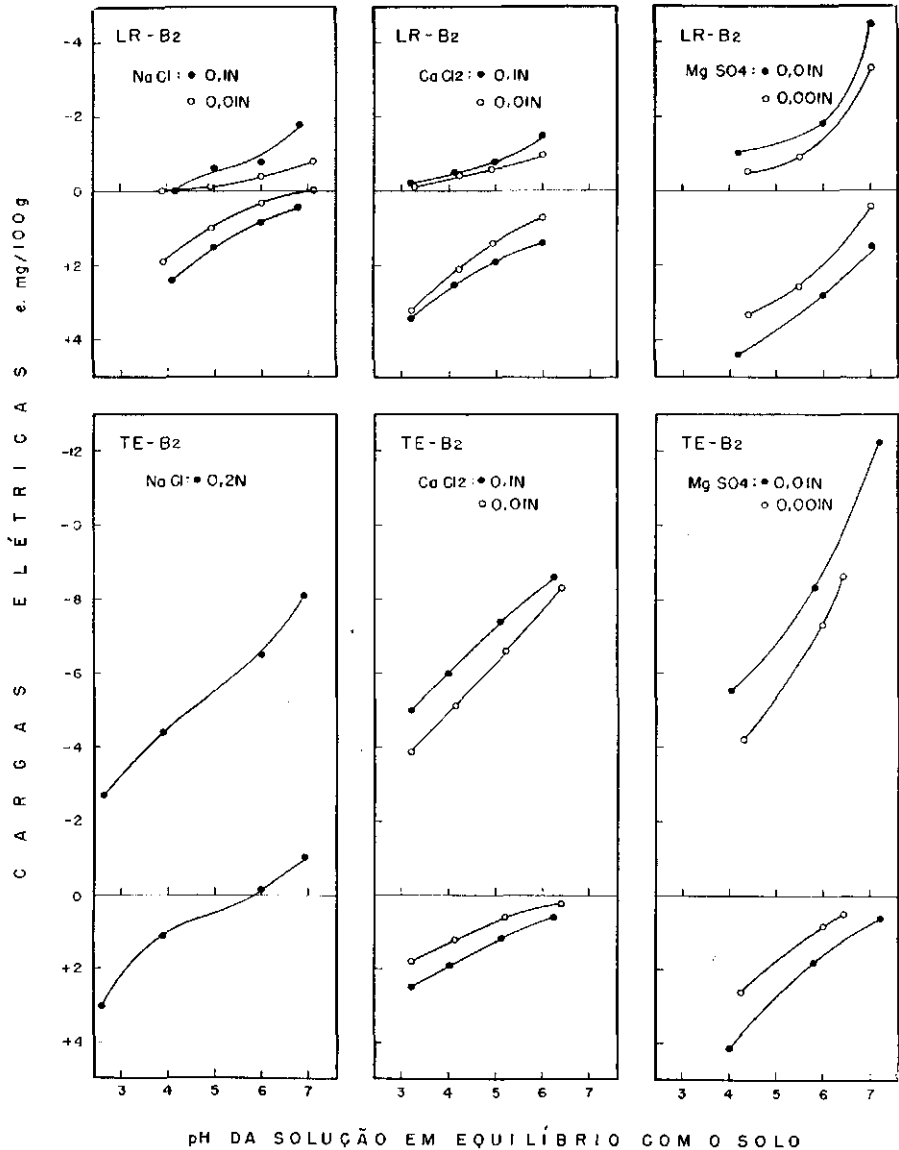


FIGURA 1. — Cargas elétricas positivas e negativas, do horizonte B₂ de um Latossolo Roxo e de uma Terra Roxa Estruturada, determinadas com soluções de NaCl, CaCl₂ e MgSO₄.

4 — DISCUSSÃO

Os resultados de cargas elétricas positivas, negativas e líquidas, determinadas com CaCl_2 e MgSO_4 para diversos solos (quadro 1), são bastante discrepantes. Os resultados mais elevados obtidos com CaCl_2 , ao contrário do que seria de esperar, permitem levantar duas suspeitas comuns nos trabalhos dessa natureza: má lavagem do excesso de cloreto de cálcio e/ou hidrólise dos íons Mg^{2+} e SO_4^{2-} na lavagem com água.

A influência da etapa de lavagem nos resultados de cargas elétricas é claramente demonstrada no quadro 2. Há uma série de trabalhos que tratam do assunto da lavagem do excesso de sal em determinações da capacidade de troca de cátions que corroboram as informações inferidas do quadro 2, isto é, o fato de os resultados de cargas serem função da técnica de lavagem (2, 5, 8, 12, 14).

Em estudo recente, com as amostras de solo utilizadas neste trabalho, foi demonstrada a variabilidade da carga elétrica líquida dos solos com o pH e a concentração da solução em que foi estabelecido o equilíbrio. A variação dos resultados estava de acordo com previsões feitas pela teoria da dupla camada elétrica. Essa teoria prevê que, para superfícies sólidas em que o íon H^+ funciona como determinador de potencial — provavelmente o caso dos solos que estão sendo estudados — as cargas superficiais são influenciadas pela constante dielétrica da solução em equilíbrio com o solo, pela temperatura da suspensão, pela concentração e valência do íon trocável e pelo pH da solução (10, 11). Note-se que a lavagem do excesso de sal com água ou soluções salinas diluídas altera a concentração, e que a lavagem com solvente orgânico como o etanol altera a constante dielétrica do meio, além de alterar a concentração da solução em contacto com o solo. Conseqüentemente, as cargas superficiais do solo são alteradas e a sua variação com a técnica de lavagem (quadro 2) não é surpreendente.

É importante, neste ponto, definir o que se almeja ao procurar um método adequado para a determinação das cargas elétricas em solos. Em determinações da capacidade de troca de

cations é comum falar em “erros” introduzidos pela lavagem do excesso de sal. Uma premissa muitas vezes admitida em tais casos é que a capacidade de troca de cations é um número relativamente constante para cada solo. No entanto, para solos de clima tropical úmido é mais correto admitir que as cargas elétricas na superfície dos solos variam conforme as condições em que são determinadas. Portanto, as condições de determinação das cargas elétricas devem ser bem estabelecidas, como é o caso do método proposto neste trabalho, em que é definido o equilíbrio com relação à concentração salina e ao pH.

Os resultados apresentados na figura 1, para amostras do horizonte B² da Terra Roxa Estruturada e do Latossolo Roxo, foram obtidos pela metodologia apresentada neste trabalho. Os fatores que influem nas cargas elétricas dos solos foram mantidos constantes ou medidos. Para cada sal empregado para as determinações das cargas elétricas fez-se variar os valores de pH e concentração das soluções. Como é muito difícil predeterminar o pH das suspensões dos solos sem usar soluções-tampão, o seu valor foi ajustado aproximadamente, e o pH do último extrato (a solução mais diluída) tomado como o pH de equilíbrio. Convém ressaltar que o método descrito neste trabalho, embora sendo basicamente correto, é bastante trabalhoso. O emprego de soluções-tampão, que poderiam encurtar a análise, foi evitado devido à possibilidade de adsorção específica do íon acetato (12) ou outros anions empregados, o que poderia influir na magnitude das cargas elétricas.

Antes de analisar os dados da figura 1 é conveniente explicar alguns detalhes sobre a obtenção dos resultados. No caso da Terra Roxa Estruturada, as determinações com NaCl foram feitas apenas com solução 0,2N, pois, com solução de concentração igual ou menor que 0,1N, ocorreu dispersão da argila. Ainda com relação a Terra Roxa Estruturada e cargas determinadas com NaCl, a carga positiva no lado negativo do gráfico indica a “adsorção negativa” do anion Cl⁻. Não foi feita correção para a adsorção negativa devido à dificuldade em fazê-la em presença de propriedades simultâneas de troca de cations e de anions. O assunto foi discutido com maiores detalhes em outro trabalho (10).

Pelo exame da figura 1, fica evidenciado que tanto a magni-

tude das cargas positivas como a das negativas é influenciada por três fatores: pH da solução, concentração da solução e valência do íon trocável.

A influência do pH nas cargas elétricas dá-se em toda a faixa de pH considerada. O comportamento dos solos estudados neste trabalho torna difícil identificar a chamada carga negativa permanente, pelo menos pelas curvas de retenção de íons apresentadas. Pela forma como se apresentam as curvas, duas hipóteses podem ser levantadas com relação à carga negativa permanente: ou ela não existe (provavelmente o caso do Latossolo Roxo) ou ela é neutralizada pelo aumento da carga positiva que ocorre com o abaixamento do pH. Para solos da União Sul Africana, Sumner e Davidtz (15), usando método de determinação de cargas elétricas similar ao deste trabalho, observaram a existência de carga negativa permanente abaixo de pH 5 para diversos dos solos estudados, embora não para todos.

Comparando as curvas obtidas para a mesma amostra de solo com a mesma solução salina, percebe-se que as cargas elétricas são mais elevadas para maiores concentrações salinas, para um mesmo valor de pH. Isto está de acordo com o previsto pela teoria da dupla camada, com mais um adendo importante. Aumentando-se a concentração salina, diminui-se o cancelamento mútuo das cargas positivas e negativas das duplas camadas elétricas entre si, já que a extensão da influência da carga elétrica da dupla camada no interior da fase líquida diminui com o aumento da concentração da solução. A presença concomitante de cargas positivas e negativas no solo é um indício de que as cargas estão suficientemente distanciadas para evitar neutralização mútua. Contudo, diminuindo a concentração da solução, pode-se esperar uma maior neutralização entre cargas opostas situadas umas próximas das outras na superfície do solo.

A mesma argumentação dada para explicar o efeito da concentração nas cargas elétricas pode ser aplicada para explicar o efeito da valência. Da mesma forma que o aumento na concentração, o aumento da valência é responsável por maior carga superficial e por menor cancelamento mútuo de cargas opostas por interação de duplas camadas elétricas. As duplas camadas

expandem-se menos no interior da fase líquida quando os íons trocáveis são divalentes do que quando eles são monovalentes. O efeito da diminuição da interação de duplas camadas com o aumento da valência parece evidente se forem comparadas as cargas positivas determinadas com o íon Cl^- em presença de Na^+ e de Ca^+ (maiores no segundo caso) ou as cargas negativas determinadas com cation bivalente, Ca^{2+} ou Mg^{2+} , em presença de Cl^- e de SO_4^{2-} (maiores no segundo caso).

Os resultados apresentados permitem levantar sérias objeções sobre o interesse da determinação da capacidade de troca de cations para solos das regiões tropicais úmidas da maneira como é feita normalmente, isto é, com soluções salinas a concentrações bastante elevadas, muitas vezes de cations monovalentes, e introduzindo lavagens com solventes orgânicos. Resultados assim obtidos não têm relação com as cargas elétricas que devem existir no solo em condições naturais. Provavelmente o uso de soluções diluídas de cloreto de cálcio fosse mais adequado para determinações da capacidade de troca de cations e mesmo das cargas elétricas positivas e negativas, já que em tal caso as condições experimentais seriam mais próximas das de campo, onde os solos apresentam-se predominantemente saturados com cations divalentes e a concentração salina da solução do solo é baixa.

DETERMINATION OF ELECTRIC CHARGES IN SOILS

SUMMARY

Electric charges of soils were shown to vary with concentration and pH of the equilibrium solution and with the valence of the counter-ions. Accordingly, in determining the electric charges of soils, total removal of excess electrolyte should be avoided and charges should be determined by measuring ion uptake under equilibrium conditions with respect to concentration and pH. For given values of pH and electrolyte concentration, positive and negative charges determined with different salts for an Oxisol (Latosolo Roxo) and an Alfisol (Terra Roxa Estruturada), increased in the order $\text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgSO}_4$.

LITERATURA CITADA

1. BARDSLEY, C. F. & LANCASTER, J. D. Sulfur. In: BLACK, C. A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, Amer. Soc. Agron., 1965. p. 1102-1116. (Monogr. 9)
2. BIRRILL, K. S. & GRADWELL, M. Ion-exchange phenomena in some soils containing amorphous mineral constituents. *J. Soil Sci.* 7:130-147, 1956.
3. BROWN, A. S. A type of AgCl electrode for use in dilute solutions. *J. Am. chem. Soc.* 56:646-647, 1934.
4. FIELDS, M. & SCHOFIELD, R. K. Mechanisms of ion adsorption by inorganic soil colloids. *New Zealand J. Sci.* 3:563-579, 1960.
5. FRINK, C. R. The effect of wash solvents on cation exchange capacity measurements. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 28:506-511, 1964.
6. KOLTHOFF, J. M. & KURODA, P. K. Determination of traces of chloride. *Anal. Chem.* 23:1304-1306, 1951.
7. MATTPSON, S. Anionic and cationic adsorption by soil colloidal materials of varying $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ratio. In: *Intern. Congress Soil Sci.* 1st, Washington, 1927. *Transactions.* v.2, p.199-211.
8. OKAZAKI, R.; SMITH, H. W. & MOODIE, C. D. Hydrolysis and salt-retention errors in conventional cation-exchange capacity procedures. *Soil Sci.* 96:205-209, 1963.
9. RAIJ, B. van. Determinação de cálcio e magnésio pelo EDTA em extratos ácidos de solos. *Bragantia* 25:317-326, 1966.
10. ————. Electrochemical properties of some Brazilian soils. Cornell University, 1971. 144 fls. (Ph. D. thesis)
11. ———— & PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisol of the Tropics. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 36:587-593, 1972.
12. RICH, C. I. Removal of excess salt in cation-exchange capacity determinations. *Soil Sci.* 93:87-94, 1962.
13. SCHOFIELD, R. K. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *J. Soil Sci.* 1:1-8, 1949.
14. SMITH, H. W.; MOODIE, C. D.; OKAZAKI, R. & ELLSWORTH, N. Hydrolysis and salt-retention errors in conventional cation-exchange-capacity procedures: II. *Soil Sci.* 102:94-106, 1966.
15. SUMNER, M. E. & DAVIDTZ, J. C. Positive and negative charges in some Natal soils. *South Afr. J. agric. Sci.* 8:1045-1050, 1965.