

A determinação da capacidade de troca de cátions  
do solo e de argilas por meio da troca  
isotópica com cálcio radioativo<sup>1</sup>.

R. A. CATANI<sup>2</sup>, J. T. PEREZ<sup>3</sup>

---

1 — Recebido para publicação em 2-7-1965; 2 — Cadeira de Química Analítica e Físico-Química da E. S. A. Luiz de Queiroz; 3 — Bolsista do Conselho Nacional de Pesquisas.

### RESUMO

O presente trabalho descreve a determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) do solo e de argilas, através da troca isotópica com cálcio radioativo,  $^{45}\text{Ca}_{20}$ .

Foi determinada a CTC de oito amostras de solo e de quatro de argilas, tendo sido feitas 5 pesagens de cada amostra de cada um dos materiais, a fim de se avaliar a precisão do método.

O cálculo da CTC foi feito mediante a expressão:

$$X = \frac{a_1}{a_2} c - c$$

$a_1$  = atividade específica do cálcio da solução de equilíbrio antes de entrar em contato com o solo.

$a_2$  = atividade específica do cálcio da solução de equilíbrio após o contato com o solo.

$c$  = número de e.mg de cálcio da solução de equilíbrio e calculado para 100g de solo.

$X$  = capacidade de troca de cátions em e.mg por 100g de solo.

### 1. INTRODUÇÃO

A capacidade de troca de cátions (CTC) do solo e de argilas constitui uma característica de muita importância. No caso de solos, o valor da capacidade de troca de cátions reflete, dentro de certos limites, a quantidade e a natureza do material coloidal. Para as argilas, o valor de CTC associado a outras características físico-químicas da mesma, contribui para a sua identificação.

A maioria dos métodos usados para a determinação da capacidade de troca de cátions de solos e de argilas, se fundamenta na saturação do material com determinados cátions ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ , etc.) em condições apropriadas e posterior extração, seguida da determinação do cátion adsorvido, por método químico ou físico-químico (GRIM, 1953; PAIVA NETTO & NASCIMENTO, 1955; JACKSON, 1958; CATANI, 1963).

Todos os métodos que envolvem o uso de dois cátions

diferentes, um para saturar o material e outro para extrair o primeiro, além das restrições conhecidas a que estão sujeitos (MARSHALL, 1964), há ainda, no caso de argilas, a extrema morosidade de determinação.

O uso do cálcio radioativo ( $^{20}\text{Ca}^{45}$ ) no estudo da cinética da troca de cátions (BORLAND & REITEMEIER, 1950) e na determinação da capacidade de troca de cátions do solo (BLUME & SMITH, 1954; ABDEL SALAM & HASSHISH, 1958) tem permitido a obtenção de dados precisos e sem os inconvenientes dos métodos clássicos.

O presente trabalho tem por objetivo a determinação da capacidade de troca de cátions do solo e de argilas, baseada na troca isotópica com cálcio radioativo,  $^{20}\text{Ca}^{45}$ , após a saturação do material com cálcio comum,  $^{20}\text{Ca}^{40}$ .

## 2. MATERIAL E MÉTODO

O material constituiu-se de oito amostras de solos e quatro de argilas.

As características químicas dos solos, obtidas através de métodos já descritos (CATANI, GALLO & GARGANTI-NI, 1955) são as apresentadas no quadro 1.

QUADRO 1

Características dos solos usados para o estudo da determinação da capacidade de troca de cátions, baseada na troca isotópica com cálcio radioativo,  $^{20}\text{Ca}^{45}$ .

Solo n.º	pH	Teor total		Teor trocável			PO <sub>4</sub> -3 *
		g/100 g de solo C	N	e.mg/100 de solo K+	Ca+2	Mg+2	e.mg/100 g de solo
1	5,20	1,23	0,20	0,23	1,98	0,68	0,06
2	4,60	1,37	0,21	0,11	1,88	0,43	0,07
3	5,10	1,47	0,22	0,18	1,68	0,43	0,04
4	7,35	0,66	0,11	0,11	5,63	0,52	0,24
5	6,60	0,62	0,13	0,20	3,75	0,70	0,29
6	5,85	0,45	0,08	0,23	0,49	n.d.	0,13
7	6,30	1,01	0,17	0,13	7,71	1,51	0,11
8	6,50	1,32	0,21	0,30	10,28	1,04	0,17

\* Solúvel em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05N.

As argilas foram fornecidas pela Seção de Agroeologia do Instituto Agrônomo de Campinas, com as características contidas no quadro 2.

#### QUADRO 2

Composição química das argilas empregadas para o estudo da determinação da capacidade de troca de cátions baseada na troca isotópica com cálcio radioativo. \*

	Argila n.º 102 %	Argila n.º 126 %	Argila n.º 144 %	Argila n.º 202 %
SiO <sub>2</sub>	44,40	45,00	40,00	43,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,50	20,20	20,90	40,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,21	5,80	7,60	0,80
FeO	0,71	2,60	2,15	0,20
K <sub>2</sub> O	1,89	4,00	3,50	0,42
Na <sub>2</sub> O	0,21	0,35	0,60	0,30
MgO	2,81	3,00	3,70	0,49
MnO	0,40	0,05	0,05	traços
CaO	0,80	1,20	2,90	0,46
TiO <sub>2</sub>	0,90	1,20	1,00	traços
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	0,19	0,31	0,06
Água higr.	9,20	7,80	9,34	0,60
Água comb.	6,70	8,90	8,40	13,70

\* A argila n.º 202 é constituída de caulinita e as outras três de bentonita.

### 2.2 Métodos

*Determinação da capacidade de troca de cátions dos solos.*

a) Foram transferidos 5,00g de terra fina sêca ao ar para tubo de percolação de 30 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro, já preparado para receber o solo. Adatou-se o tubo percolador ao frasco de filtração à vácuo.

b) Cincoenta ml de solução normal de acetato de cálcio, com pH = 7,0, foram passados através do solo, usando-se vácuo.

c) O excesso de acetato de cálcio foi lavado com 5 porções de 20 ml de solução hidroalcoólica a 80% de álcool, sob vácuo.

d) Transferiu-se o solo do tubo percolador para um frasco de Erlenmeyer de 300 ml.

e) Adicionaram-se 50 ml de solução contendo 100 ppm de cálcio comum ( $^{40}\text{Ca}$ ), na forma de nitrato, e cálcio radioativo ( $^{45}\text{Ca}$ ), de maneira a se obter uma atividade específica equivalente a 5.000-10.000 contagens por minuto e por miligrama de cálcio.

f) O frasco de Erlenmeyer foi tapado e agitado durante 15 minutos, em seguida deixou-se em repouso durante 2 horas.

g) Transferiu-se o líquido da suspensão do frasco de Erlenmeyer para tubo de centrífuga de 100 ml e centrifugou-se durante 5 minutos a 300 rpm.

h) Retirou-se uma alíquota de 2 ml da solução (filtrando-se se necessário, para separar o material sobrenadante) e transferiu-se para copo de 250 ml.

i) Adicionaram-se 5 ml de solução contendo 1 mg de cálcio comum ( $^{40}\text{Ca}$ ) por ml, e 100 ml de água destilada. Aqueceu-se a 80-90°C, precipitou-se o cálcio com 10 ml de solução saturada e quente de oxalato de amônio, e deixou-se o precipitado em repouso durante meia hora a 60-65°C.

j) Filtrou-se o precipitado através de um disco de papel Whatman n.º 1, adaptado ao funil especial.

k) Retirou-se o disco de papel de filtro do funil, contendo o precipitado, deixou-se secar em estufa a 60-65°C durante 15 minutos.

l) Levou-se o papel de filtro com o precipitado, contendo cálcio comum e o cálcio radioativo, ao contador e procedeu-se a 5 contagens de 5 minutos para cada determinação.

m) Retirou-se outra alíquota de 20 ml da solução obtida após a centrifugação, conforme descreveu-se no item g, e transferiu-se para frasco de Erlenmeyer de 300 ml.

n) Adicionaram-se 80 ml de água destilada, 1 ml de solução de NaOH a 20%, 4 gotas de trietanolamina, 2 ml de solução de KCN a 5% e 10 gotas de solução de calcon a 0,5% em álcool metílico, homogeneizando-se após a adição de cada reativo.

o) Procedeu-se a titulação do cálcio por quelatometria, empregando-se uma solução 0,01 molar do sal dissódico do EDTA.

p) Calculou-se a atividade específica  $a_2$  do cálcio na solução após ter estado em contato com o solo.

q) Calculou-se a atividade específica  $a_1$  do cálcio na solução descrita no item e a partir de 2 ml da mesma e procedendo-se conforme os itens  $i, j, k, \dots$  até o.

r) Finalmente, calculou-se a capacidade de troca de cátions do solo, mediante a expressão:

$$X = \frac{a_1}{a_2} c - c$$

$a_1$  = atividade específica do cálcio na solução, antes de entrar em contato com o solo.

$a_2$  = atividade específica do cálcio na solução após o contato com o solo, isto é, após a troca isotópica ter atingido o equilíbrio.

$c$  = número de e.mg de cálcio existente na solução de equilíbrio antes de entrar em contato com o solo e calculado para 100 g de solo.

$X$  = capacidade de troca de cátions do solo, expressa em e.mg por 100 g de solo.

#### *Determinação da capacidade de troca de cátions de argilas.*

a) Foram pesados 1,00g de argila e 2,0g de areia pura (quartzo), transferindo-os para um tubo de centrífuga de 100 ml.

b) Adicionaram-se 50 ml de solução normal de acetato de cálcio com pH = 7,0 e a suspensão foi agitada durante 15 minutos.

c) Deixou-se em repouso durante 2 horas e centrifugou-se a 3.000 rpm durante 5 minutos.

d) Eliminou-se o líquido da parte superior e lavou-se o material sólido com 5 porções de 15 ml de solução hidroalcolóica com 80% de álcool. O líquido de cada lavagem foi extraído após a centrifugação da suspensão.

e) Adicionaram-se 50 ml de solução contendo 100 ppm de cálcio comum ( ${}_{20}\text{Ca}^{40}$ ), na forma de nitrato, e cálcio radioativo ( ${}_{20}\text{Ca}^{45}$ ).

f) O tubo foi agitado durante 15 minutos e deixou-se em repouso durante 3 horas.

g) Transferiu-se uma alíquota de 2 ml da solução sobrena-

dante para uma plaqueta de alumínio deixou-se secar e procedeu-se a contagem durante 5 minutos no aparelho.

h) Retirou-se outra alíquota de 20 ml da solução sobrenadante transferiu-se para um frasco de Erlenmeyer de 300 ml, e daqui por diante, procedeu-se conforme *n*, *p* e *q* descritos na determinação da CTC do solo.

i) Calculou-se a capacidade de troca de cátions da argila mediante a expressão:

$$X = \frac{a_1}{a_2} c - c$$

$a_1$  = atividade específica do cálcio na solução, antes de entrar em contato com a argila.

$a_2$  = atividade específica do cálcio na solução, após o contato com a argila, isto é, após a troca isotópica ter atingido o equilíbrio.

$c$  = número de e.mg de cálcio existente na solução de equilíbrio, antes de entrar em contato com a argila calculado para 100g de argila.

$X$  = capacidade de troca de cátions da argila expressa em e.mg por 100g de argila.

### 3. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na determinação da capacidade de troca de cátions nas 8 amostras de solos estudados, acham-se reunidos no quadro 3.

QUADRO 3

Solo n.º	Capacidade de troca de cátions (médias de 5 repetições) e.mg/100g de solo	Coefficiente de variação
1	6,784 ± 0,044	1,4%
2	8,900 ± 0,050	1,3%
3	7,570 ± 0,046	1,4%
4	6,100 ± 0,050	1,8%
5	5,350 ± 0,035	1,5%
6	3,150 ± 0,035	2,5%
7	13,200 ± 0,035	0,6%
8	14,990 ± 0,058	0,9%

Os dados do quadro 3 representam a média obtida através de 5 determinações (5 pesagens para cada amostra), desvio padrão da média e o coeficiente de variação. Comparando-os com obtidos por outras técnicas (GLORIA, CATANI & MATUO, 1965 \*) verifica-se que as diferenças acusadas podem ser consideradas normais, levando-se em conta as variações dos métodos e técnicas.

Os resultados obtidos na determinação da capacidade de troca nas 4 amostras de argilas, encontram-se no quadro 4.

#### QUADRO 4

Capacidade de troca de cátions de argilas determinada por troca isotópica com cálcio radioativo  $^{45}\text{Ca}_{20}$ .

Argila n.º	Capacidade de troca de cátions (médias de 5 repetições) e.mg/100g de argila	Coeficiente de variação
102	46,350 ± 0,540	2,6%
126	30,284 ± 0,301	2,3%
144	31,946 ± 0,469	0,3%
202	4,218 ± 0,083	4,4%

Os dados do quadro 4 representam a média de 5 determinações (5 pesagens diferentes para cada amostra), o desvio padrão da média e o coeficiente da variação.

Ainda que o coeficiente de variação tenha atinjido o valor de 4,4% na argila 202 (caolinita), os dados obtidos podem ser considerados satisfatórios quanto á precisão, quando se leva em conta as fontes de variação que ocorrem na determinação da capacidade de troca de cátions de argilas.

Uma das grandes vantagens do método de determinação da capacidade de troca de argilas, através da troca isotópica, conforme é descrito no presente trabalho, é que a saturação da argila e a avaliação se processam com o mesmo íon cálcio, isto é, não ocorrem os inconvenientes próprios da existência de íons diferentes (impedimento stérico). Além disso, o método é relativamente simples, rápido e exige uma pequena quantidade de material.

(\*) Trabalho apresentado ao X Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 1965)

### 3. CONCLUSÕES

Os dados obtidos permitem tirar as seguintes conclusões:

a) A determinação de CTC de solos por meio da troca isotópica com cálcio radioativo, constitui um método que apresenta uma precisão satisfatória, pois, a amplitude do coeficiente de variação foi de 0,6 a 2,5% nas oito amostras.

b) No caso de argilas, a determinação da CTC, pelo método baseado na troca isotópica além da precisão oferece ainda como vantagem sobre os métodos clássicos, a rapidez da execução.

### 4. SUMMARY

*This paper describes the determination of cation exchange capacity of soils and clays, by the isotopic exchange method with radioactive calcium.*

*A sample of 5 grams was used for soils and a 1 gram sample for clays.*

*Eight soils and four clays were studied and five replications for each sample were analysed. The data obtained were:*

Soil n.º	Cation exchange capacity (average of 5 replications) me./100g
1	6.786 ± 0.044
2	8.900 ± 0.050
3	7.570 ± 0.046
4	6.100 ± 0.050
5	5.350 ± 0.035
6	3.150 ± 0.035
7	13.200 ± 0.035
8	14.990 ± 0.058
Clay n.º	Cation exchange capacity (average of 5 replications) me./100g
102	46.350 ± 0.540
126	30.284 ± 0.301
144	31.946 ± 0.469
202	4.218 ± 0.083

*The method afforded a good precision and it is very rapid, especially for clays.*

## 5. BIBLIOGRAFIA CITADA

- ABDEL SALAM, M. A. & HASHISH, S., 1958 — The use of Ca-45 for the determination of exchangeable calcium in soils containing appreciable amount of calcium carbonate and gypsum — Proc. on Second UNO Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Vol. 27: 172-175.
- BLUME, J. M. & SMITH, D., 1954 — Determination of exchangeable calcium and cation-exchange capacity by equilibration with Ca-45. — Soil Sci. 77: 9-17.
- CATANI, R. A., 1963 — Primeiro Ciclo de Seminários sobre Ciência do Solo. pp 59 (Mimeografado do Centro de Estudos de Solos Tropicais ESALQ).
- GRIM, R. E., 1953 — Clay Mineralogy. 384 pp. — McGraw-Hill Book Co. New York.
- JACKSON, M. L., 1958 — Soil Chemical Analysis. 498 pp. Prentice-Hall, Inc. Englewood-Cliffs, N. J.
- MARSHALL, C. E., 1964 — The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils. 388 pp. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- PAIVA NETO, J. E. & NASCIMENTO, A. C., 1955 — Contribuição ao estudo de alguns taguás do Estado de S. Paulo — Cerâmica, 1: 50-77.