

ELIMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS PARA DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS DA FRAÇÃO MINERAL¹

José Carlos Chitolina^{2,3}
André Luís de Moraes^{2,4}
Arquimedes Lavorenti²

INTRODUÇÃO

A capacidade de troca de cátions (CTC) da fração orgânica dos solos, bem como a da fração mineral, é normalmente calculada a partir da diferença entre os resultados obtidos para uma amostra de solo integral e para uma amostra do mesmo solo em que a matéria orgânica tenha sido eliminada (VAN RAIJ, 1969). O método mais utilizado para a eliminação da matéria orgânica de solos é o que emprega água oxigenada (peróxido de hidrogênio) para sua oxidação. Entretanto, este método é trabalhoso, pois exige muitas etapas, e não há certeza de que a eliminação tenha sido completa. É necessário determinar o teor de carbono residual da amostra e, dependendo do seu valor, levá-lo em conta nos cálculos relativos à CTC (VAN RAIJ, 1969). Outra possibilidade de eliminação da matéria orgânica é através de aquecimento em mufla. O trabalho de MITCHELL (1932) compara a eliminação da matéria orgânica com água oxigenada e com aquecimento em mufla para solos de clima temperado. Os resultados obtidos pelo autor indicam que o aquecimento a 350^o-400^oC, por 7 a 8 horas, produz boa oxidação da amostra e não altera a CTC da fração mineral. Do ponto de vista prático, este método é bem mais fácil e rápido que o da água oxigenada e apresenta grande vantagem; eliminar a matéria orgânica de um número elevado de amostras de solos. Os solos tropicais, como a maioria dos solos brasileiros,

¹ Trabalho realizado com o auxílio da FAPESP.

² Departamento de Química da ESALQ/USP. Caixa Postal 9. 13418-900 Piracicaba-SP.

³ Bolsista do CNPq.

⁴ Bolsista da FAPESP.

por serem mais intemperizados que os de clima temperado, apresentam a caulinita como mineral de argila predominante e óxidos de ferro e alumínio (MIELNICZUCK, 1977). O próprio grau de intemperização determina, portanto, que os minerais presentes em solos tropicais sejam, em geral, mais estáveis. Pode-se, pois, admitir que tenham maior resistência ao aquecimento, sem mudanças consideráveis em suas propriedades de troca de cátions.

O presente trabalho teve por objetivo comparar, em cinco solos do Estado de São Paulo, os efeitos da eliminação da matéria orgânica por aquecimento em mufla com os da eliminação por água oxigenada.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos

Foram utilizadas cinco amostras de solos classificados, a nível de grande grupo, como Terra Roxa Estruturada (TE), Latossolo Roxo (LR), Latossolo Vermelho Escuro (LE), Latossolo Vermelho Amarelo (LV) e Podzólico Vermelho Amarelo (PV). As amostras foram coletadas de 0 a 20 cm de profundidade, postas a secar ao ar, destorroadas e passadas por peneira de 2 mm de malha. Os resultados de algumas de suas propriedades químicas e físicas foram registrados (TABELA 1).

Frações Argila

As amostras tiveram a matéria orgânica eliminada, seguida de deferrificação e separação das frações minerais de acordo com JACKSON (1969).

Eliminação da Matéria Orgânica dos Solos

A eliminação da matéria orgânica foi feita por dois processos, ou seja, o método da água oxigenada (JACKSON, 1969), e o do aquecimento em mufla (MITCHELL, 1932). O aquecimento dos solos foi feito nas temperaturas de 200, 300, 400 e 500°C em 1, 2, 3 e 4 horas.

TABELA 1. Características químicas e físicas dos cinco solos estudados.

Solo	pH em água	C	- mg/kg-					----- meq/100g -----			----- Porcentagem -----		
			P	K	Ca	Mg	H+Al	CTC*	Areia	Limo	Argila		
TE	5,2	1,66%	7	161	6,0	2,2	7,2	16,5	8%	20%	72%		
LR	5,0	1,28%	9	51	2,6	0,9	5,0	9,6	41%	19%	40%		
LE	5,2	1,03%	8	43	2,2	0,7	3,6	7,3	53%	9%	38%		
LV	4,7	0,72%	7	19	0,7	0,3	3,0	4,9	67%	6%	27%		
PV	5,1	0,19%	tr.	11	0,6	0,3	2,4	3,8	81%	4%	15%		

* Obtida pelo método de GLÓRIA et alii (1965).

Determinação do Teor de Carbono dos Solos

Foi determinado o teor de carbono total e o teor residual após a eliminação da matéria orgânica, pela metodologia descrita por WALKLEY (1947).

Determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Foi feita pela metodologia proposta por GLÓRIA et alii (1965), com 1,00 grama de solo ou de fração argila, submetidos ou não a aquecimento.

Identificação de Minerais de Argila

Os minerais de argila foram identificados por difração de raios-X em amostras deferrificadas dos solos, submetidas ou não a aquecimento. Prepararam-se lâminas saturadas em K, Mg e Mg-glicol, por colocação de, aproximadamente, 60 mg da fração argila de cada solo sobre elas. As amostras foram irradiadas com raios-X em um difratômetro Rigaku-Geigerflex, com radiação Cu-K α e um filtro de Ni, no intervalo de 2θ de 3 a 30 $^{\circ}$. Os minerais foram identificados pelos seus espaçamentos basais característicos, segundo os critérios descritos por BRINDLEY (1951). A possível decomposição dos minerais identificados foi verificada pela variação da altura de cada pico ou por seu desaparecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Matéria Orgânica Residual dos Solos

Os teores residuais de carbono, em porcentagem, obtidos com eliminação pela água oxigenada da matéria orgânica das amostras constam da TABELA 2.

A comparação entre o teor de carbono original (TABELA 1) com o do carbono residual (TABELA 2) mostra que a eliminação da matéria orgânica pela água oxigenada nunca foi completa, o que está de acordo com os resultados obtidos por VAN RAIJ (1969). No caso do PV, o teor de carbono residual foi de traços e, em termos práticos, pode-se conside-

rar quase completa a eliminação de matéria orgânica. A porcentagem residual de carbono em relação à porcentagem original variou de 6,8 a 16,7% para os solos estudados, quando se utilizou a água oxigenada.

TABELA 2. Teor. de carbono residual de cinco solos após tratamento com água oxigenada. Média de duas repetições.

Solo	C
TE	0,14%
LR	0,10%
LE	0,07%
LV	0,12%
PV	Traços (menos de 0,05%)

Para a eliminação da matéria orgânica por aquecimento em mufla, a observação dos resultados (TABELA 3) mostra que o teor residual de carbono diminuiu à medida que a temperatura e o tempo de aquecimento aumentaram. Para as temperaturas de 400 e 500°C, em qualquer tempo de aquecimento, obtiveram-se traços de carbono residual, isto é, quase completa oxidação da matéria orgânica. Para o PV, a obtenção de traços de C foi constante em qualquer temperatura. Isto foi devido, provavelmente, à bem mais baixa porcentagem original (0,19%), em comparação com outros solos. Os latossolos parecem ter sua matéria orgânica mais resistente à ação da temperatura e do tempo de aquecimento, pois traços de carbono residual apareceram somente quando foram aquecidos a 400 e 500°C, enquanto para a TE obtiveram-se traços na temperatura de 300°C, a partir de 4 horas de aquecimento.

Verifica-se pelas TABELAS 2 e 3 que a temperatura de 300°C durante 4 horas é suficiente para eliminar a maté

TABELA 3. Teor de carbono residual de cinco solos após aquecimento. Média de duas repetições.

Tempo de Aquecimento	S O L O S				
	TE	LR	LE	LV	PV
	%C				
----- Temperatura de 200°C -----					
1 hora	1,10	1,03	0,65	0,46	traços
2 horas	0,89	0,78	0,70	0,38	traços
3 horas	0,81	0,69	0,50	0,29	traços
4 horas	0,68	0,51	0,50	0,28	traços
----- Temperatura de 300°C -----					
1 hora	0,37	0,41	0,15	0,22	traços
2 horas	0,26	0,27	0,12	0,11	traços
3 horas	0,09	0,20	0,09	0,10	traços
4 horas	traços	0,12	0,06	0,09	traços
----- Temperaturas de 400 e 500°C -----					
1 hora	traços	traços	traços	traços	traços
2 horas	traços	traços	traços	traços	traços
3 horas	traços	traços	traços	traços	traços
4 horas	traços	traços	traços	traços	traços

ria orgânica do solo tanto quanto a água oxigenada. Já com 400°C em uma hora restam apenas traços de C residual em qualquer solo, com mais eficiência, pois do que a do método da água oxigenada.

Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da Fração Mineral dos Solos

Com base nas escolhas acima, fizeram-se as determinações de CTC para as amostras onde a matéria orgânica foi eliminada por água oxigenada ou por aquecimento (TABELA 4).

TABELA 4. Capacidade de troca de cátions (CTC) da fração mineral de cinco solos onde a matéria orgânica foi eliminada por água oxigenada ou por aquecimento. Média de duas repetições.

Solo	Método da Água Oxigenada	Método do Aquecimento em Mufla	
		300°C (4 h)	400°C (1 h)
	----- CTC - meq/100 g -----		
TE	10,3	7,3	7,6
LR	4,7	3,5	3,3
LE	4,3	2,4	2,4
LV	2,4	1,5	1,4
PV	1,3	0,9	1,0

A observação dos resultados (TABELA 4) evidencia que, quando da eliminação por água oxigenada, os valores da CTC da fração mineral foram maiores que os da CTC obtidas por aquecimento em mufla, o que parece indicar uma possível decomposição da fração mineral provocada pelo aquecimento das amostras de solos. Verifica-se também que os valores de CTC obtidos foram próximos quando os solos foram aquecidos a 300°C por 4 horas ou a 400°C por 1 hora, o que sugere pequeno efeito das temperaturas consideradas. Observou-se, entretanto, que as amostras após o aquecimento apresentavam-se granuladas. Isto fazia com que, quando colocadas as amostras nos tubos percoladores, para a determinação da CTC, as soluções trocadoras de cátions percolassem mais

rapidamente. Havia, portanto, menor tempo de contato com as amostras e, provavelmente, trocas iônicas menos efetivas. Para eliminar o efeito de formação de grânulos aqueceram-se novas amostras de solos nas mesmas temperaturas citadas acima e, a seguir, desagregaram-se grânulos formados envolvendo as amostras em folhas de papel alumínio e pressionando-as manualmente. A seguir, determinou-se novamente a CTC (TABELA 5).

TABELA 5. Capacidade de troca de cátions (CTC) da fração mineral de cinco solos onde a matéria orgânica foi eliminada por aquecimento, e feita a desagregação dos grânulos formados. Média de duas repetições.

Solo	Método da Água Oxigenada	Método do Aquecimento em Mufla	
		300°C (4 h)	400°C (1 h)
	----- CTC - meq/100 g -----		
TE	10,3	10,1	9,1
LR	4,7	4,6	3,9
LE	4,3	4,0	3,5
LV	2,4	2,8	1,9
PV	1,3	1,3	1,4

Os resultados obtidos (TABELA 5) permitem verificar que a desagregação dos grânulos resultou, sempre, em aumento da CTC das amostras submetidas ao aquecimento, em comparação com os resultados apresentados na TABELA 4, com aproximação dos valores de CTC conseguidos com o uso de água oxigenada, principalmente na temperatura de 300°C. No caso da TE a 300°C por 4 horas, houve apenas traços de carbono, enquanto na eliminação por água oxigenada a porcentagem de carbono residual foi de 0,14%, o que poderia fazer supor uma possível diferença na CTC devido a maior presença de

matéria orgânica residual, fato que não foi observado. O aquecimento a 400°C por 1 hora apresentou resultados de CTC menores que a 300°C, à exceção do PV, em que foram praticamente iguais. Um aspecto interessante é que as amostras do LR, LE e LV aquecidas a 300°C apresentaram porcentagens de carbono residual semelhantes às aquelas obtidas com água oxigenada. Isto poderia justificar os menores valores de CTC obtidos a 400°C com 1 hora de aquecimento, pois nestas condições obtiveram-se apenas traços de carbono residual. Entretanto, esta explicação não poderia ser aplicada à TE, pois tanto a 300 como a 400°C já havia apenas traços de carbono residual, mas se obteve uma menor CTC a 400°C, o que pode indicar a ocorrência da decomposição dos minerais presentes, principalmente na fração argila.

Capacidade de Troca de Cátions (CTC) das Frações Argila Deferrificadas dos Solos

Para verificar se ocorriam alterações nos valores de CTC das frações argila deferrificadas dos solos, foram elas aquecidas a 300°C por 4 horas e a 400°C por 1 hora, ao lado de testemunhas sem aquecimento. As CTC das frações argila foram obtidas a seguir (TABELA 6). Verifica-se que os valores de CTC estão dentro da faixa de valores de CTC da caulinita, ou seja, 3 a 15 meq/100 g de argila (GRIM, 1963). A diferença no valor de CTC de uma fração argila para outra é indicativo da diferente atividade de cada fração em trocar cátions. Verifica-se também que, de maneira geral, as frações submetidas a aquecimento a 300 ou 400°C apresentaram valores bem próximos em relação àqueles das amostras sem aquecimento. Embora com valores próximos, as amostras aquecidas produziram valores de CTC mais altos para o LE e LV, enquanto que para a TE, LR e PV foram mais baixos. Portanto, a variação dos resultados obtidos torna difícil afirmar se nas temperaturas consideradas está ou não ocorrendo decomposição de minerais e, se estiver, se a decomposição não se encontra claramente refletida nos valores de CTC. Como as frações areia e limo apresentam contribuição desprezível para a CTC da fração mineral, pode-se verificar se os valores de CTC obtidos para os solos

são devidos, principalmente, à fração argila. Para tanto, basta multiplicar os valores de CTC das frações argila (TABELA 6) pelas respectivas porcentagens de argila presentes nos solos (TABELA 1). Os resultados obtidos foram registrados (TABELA 7).

TABELA 6. Capacidade de troca de cátions (CTC) das frações argila de cinco solos submetidas ou não a aquecimento. Média de duas repetições.

Solo	Sem Aquecimento	Aquecimento em Mufla	
		300°C (4 h)	400°C (1 h)
----- CTC - meq/100 g -----			
TE	14,6	14,3	13,5
LR	12,0	10,3	11,0
LE	10,8	11,5	11,1
LV	8,5	9,7	9,2
PV	11,0	10,5	10,0

TABELA 7. Capacidade de troca de cátions (CTC) da fração mineral de cinco solos calculados pela multiplicação dos valores de CTC da fração argila pelas porcentagens de argila dos solos.

Solo	Sem Aquecimento	Aquecimento em Mufla	
		300°C (4 h)	400°C (1 h)
----- CTC - meq/100 g -----			
TE	10,5	10,3	9,7
LR	4,8	4,1	4,4
LE	4,1	4,4	4,2
LV	2,3	2,6	2,5
PV	1,7	1,6	1,5

Comparando-se os resultados das TABELAS 7 e 5, ve-

rifica-se que os valores de CTC calculados apresentaram boa concordância com os determinados para a fração mineral, o que vale dizer que acompanharam os teores de argila e confirmaram os resultados experimentais. As diferenças de CTC observadas para o LR, LE e LV (TABELA 7) e 400°C em relação a 300°C e sem aquecimento poderiam ser agora explicados pelos teores residuais de carbono. Assim, considerando-se que a CTC da fração mineral a 400°C (TABELA 5) exprima a CTC sem a presença de matéria orgânica e considerando-se a porcentagem residual de carbono obtida com água oxigenada (TABELA 2) pode-se calcular a contribuição da matéria orgânica residual para a CTC da seguinte forma:

$$CTC_{M.O.R.} = [(CTC_T - CTC_{F.M.}) \times \% C_R] / \% C_T,$$

onde:

- CTC_{M.O.R.} = CTC da matéria orgânica residual
- CTC_C = CTC total (TABELA 1)
- CTC_{F.M.} = CTC da fração mineral (TABELA 5)
- % C_R = Porcentagem de C residual (TABELA 2)
- % C_T = Porcentagem de C total (TABELA 1)

Os resultados obtidos foram anotados (TABELA 8). Verifica-se, portanto, que quando se desconsidera a matéria orgânica residual dos solos LR, LE e LV, a CTC da fração mineral calculada aproximou-se mais da CTC da fração mineral determinada a 400°C (TABELA 5). Entretanto, é difícil afirmar que as diferenças encontradas (LR: 4,3 e 3,9 e LE: 3,8 e 3,5) seja devidas à decomposição de minerais ou a possíveis diferenças analíticas.

Difratogramas das Frações Argila Deferrificadas dos Solos

Mesmo tendo-se obtido valores de CTC semelhantes para as frações argila dos cinco solos, aquecidas a 300°C ou

400°C e sem aquecimento, prepararam-se lâminas da fração argila de cada solo, submetida ou não a aquecimento, para a obtenção dos difratogramas de raios-X, a fim de verificar se ocorria decomposição dos minerais por visualização das alturas dos picos característicos de cada mineral de argila presente. Como já se sabia que o mineral de argila predominante era a caulinita, podendo também aparecer gibbsita, com rara presença de minerais expansíveis, optou-se por considerar apenas os difratogramas de lâminas saturadas em potássio para comparação (Figura 1).

TABELA 8. Capacidade de troca de cátions (CTC) para a matéria orgânica residual dos solos LR, LE e LV e CTC dos mesmos na ausência de matéria orgânica residual.

Solo	CTC _{M.O.R.}	CTC _{F.M.} calculada a 400°C
	----- meq/100 g -----	
LR	0,4	4,3
LE	0,3	3,8
LV	0,5	1,9

Pelos difratogramas, verifica-se que as frações argila sem sofrer aquecimento apresentaram os picos característicos da caulinita (7,2 Å e 3,6 Å) e gibbsita (4,9 Å e 4,4 Å) em alturas maiores que aquelas onde as frações argila foram aquecidas a 300°C. Nesta temperatura os picos foram maiores que a 400°C, e se verificou também o desaparecimento dos picos de gibbsita. Apesar de não mostrado, o aquecimento das frações argila a 400°C por 2 horas provocou o desaparecimento dos picos da caulinita e da gibbsita. Essas observações indicam a transformação parcial que os minerais de argila exibiram com aquecimento a 300°C por 4 ho

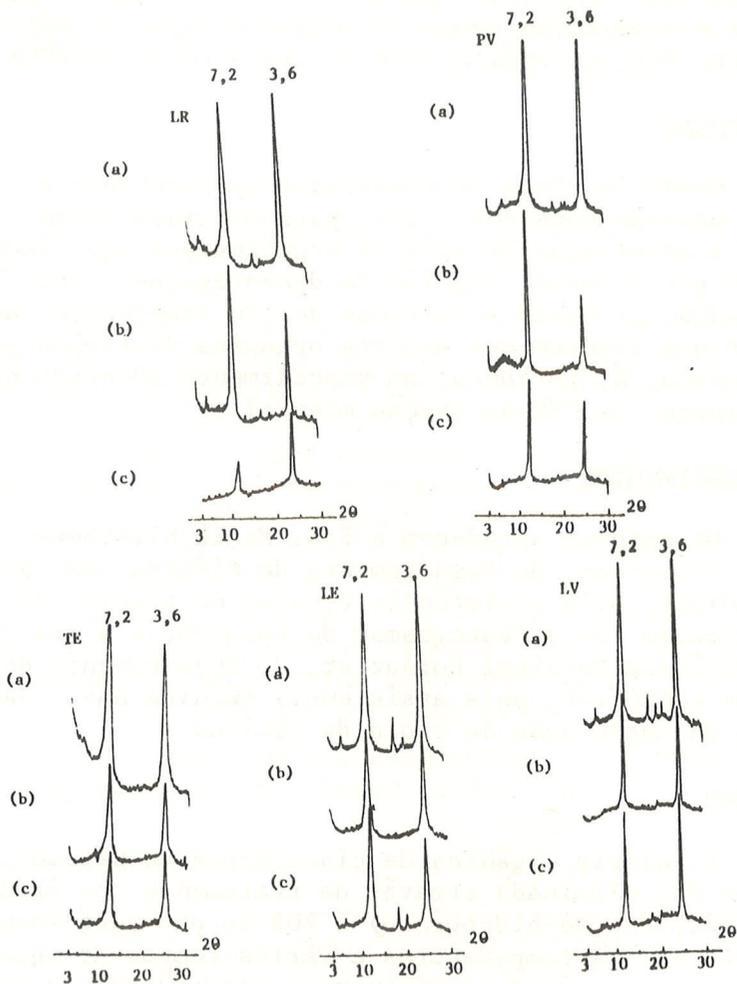


Figura 1. Difrátogramas da fração argila sem aquecimento (a), aquecida a 300°C por 4 horas (b) e aquecida a 400°C por 1 hora (c), dos cinco solos estudados.

ras ou 400°C por 1 hora. Entretanto, esta transformação não foi tão drástica a ponto de alterar muito a altura dos picos e produziram pouco ou nenhum efeito nos valores de CTC das frações argila para os cinco solos (TABELA 6).

CONCLUSÃO

Tendo em vista os resultados apresentados e discutidos, pode-se considerar que, para os cinco solos estudados, a eliminação da matéria orgânica por aquecimento a 300°C por 4 horas, seguida da desagregação dos grânulos formados, produziu resultados de CTC semelhantes aos dos solos que tiveram sua matéria orgânica destruída por água oxigenada. É, portanto, um procedimento adequado para a de terminação da CTC da fração mineral.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Sra. Maria Elisabete Honório Bete Guimarães, do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP, pela assistência técnica no preparo de amostras e obtenção dos difratogramas de raios-X, e à Sra. Gertrudes Cláudia Barbieri Fornazier, do Departamento de Química DA ESALQ/USP, pela assistência técnica nas determinações da capacidade de troca de cátions.

RESUMO

A matéria orgânica de cinco solos do Estado de São Paulo foi eliminada através de tratamento com água oxigenada (peróxido de hidrogênio) a 20% ou por aquecimento em mufla em várias temperaturas e vários tempos de aquecimento. Foram, a seguir, determinadas as capacidades de troca de cátions (CTC) dos solos. Para interpretação dos resultados foram determinados os valores de CTC das respectivas frações argila, submetidas aos mesmos tratamentos dos solos e obtidos os difratogramas de raios-X. Verificou-se que o aquecimento em mufla a 300°C por 4 horas seguido dos grânulos formados foi eficiente para eliminar quase toda matéria orgânica sem afetar a CTC, e é portanto, um procedi-

mento adequado para a determinação da CTC da fração mineral dos solos.

Palavras-chave: Eliminação da matéria orgânica de solos, capacidade de troca de cátions, solos intemperizados.

SUMMARY

SOIL ORGANIC MATTER ELIMINATION FOR DETERMINATION OF THE CATION-EXCHANGE CAPACITY OF THE MINERAL FRACTION

The organic matter of five soils from São Paulo State, Brazil, was eliminated by hydrogen peroxide and by heating at various temperatures and different heating times, for the cation-exchange capacity (CEC) determination. In order to assure the right interpretation of the results, the CEC of clay fractions was determined and X-ray diffractograms were also obtained. Heating of soil samples at 300°C for 4 hours, followed by the destruction of the granules formed, showed to be an efficient process to obtain samples free of organic matter without affecting the soil CEC values. The present process of soil organic matter elimination represents an adequate procedure for CEC determination of mineral fraction of those soils.

Key words: Soil organic matter elimination, cation-exchange capacity, weathered soils.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRINDLEY, G.W., 1951. X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. London, Mineralogical Society (Clay Mineralogical Group). 544p.
- GLÓRIA, N.A.; R.A. CATANI & T. MATUO, 1965. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions do Solo pelo Método do EDTA. *Revista de Agricultura*, 48(4): 193-8.
- GRIM, R.E., 1953. Clay Mineralogy. New York, McGraw-Hill. 384p.
- JACKSON, M.L., 1969. Soil Chemical Analysis. Madison, Advanced Course. 895p.

- MIELNICKZUK, J., 1977. Formas de Potássio em Solos do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 1(2): 55-61.
- MITCHELL, J., 1932. The Origin, Nature, and Importance of Soil Organic Constituents Having Base Exchange Properties. *Journal American Society of Agronomy*, 24:256-75.
- VAN RAIJ, B., 1969. A Capacidade de Troca de Cátions das Frações Orgânica e Mineral em Solos. *Bragantia*, 28: 85-112.
- WALKLEY, A., 1947. A Critical Examination of a Rapid Method for Determining Organic Carbon in Soils. Effect of Variations in Digestion Conditions and of Inorganic Soil Constituents. *Soil Science*, 63: 251-264.