

Apontamentos sobre a constituição e propriedades do solo

Por

Manuel A. V. Madeira e Rui Pinto Ricardo

2014/2015

4. ADSORÇÃO E TROCA DE IÕES NO SOLO

4.1. NOÇÕES GERAIS

Entende-se por adsorção, em sentido lato, a acumulação de matéria na interface desenvolvida entre uma fase sólida e uma fase líquida constituída por uma solução aquosa. A matéria assim acumulada designa-se adsorvido; um ião ou uma molécula em solução que potencialmente pode ser *adsorvido* diz-se *adsorvível*; a fase sólida em cuja superfície se dá a acumulação conhece-se como *adsorvente* ou de forma mais genérica, quando a sua composição é de natureza heterogénea, como *complexo adsorvente* (com frequência, também designado *complexo de troca*).

A adsorção é uma propriedade característica do solo, consideravelmente importante pela influência que exerce na sua fertilidade, estrutura e actividade biológica. O *complexo adsorvente* do solo compreende tipicamente os componentes no estado coloidal que se encontram no solo, isto é, o conjunto da argila e do húmus.

A adsorção que se manifesta nas superfícies das partículas coloidais do solo diz respeito a iões, e pode envolver os mecanismos inerentes aos três tipos estruturais seguintes: *complexos com esfera interior*, *complexos com esfera exterior* e *iões-difusos*. Os mecanismos de adsorção correspondentes aos iões-difusos e aos complexos com esfera exterior implicam quase exclusivamente ligação iónica; os mecanismos referentes aos complexos com esfera interior compreendem, provavelmente, ligação iónica além da covalente.

Em virtude da ligação do tipo covalente depender, de forma significativa, da configuração electrónica tanto do grupo funcional da superfície do adsorvente como do ião complexado, é usual considerar a adsorção que envolve complexos com esfera interior como sendo uma *adsorção específica* (frequentemente, também designada *adsorção química*). Por seu turno, a adsorção envolvendo a associação de iões-difusos e a formação de complexos com esfera exterior corresponde a *adsorção não-específica*.

O que classicamente se considera como *adsorção de iões no solo* diz respeito à acumulação de iões na interface *fase sólida do solo/fase líquida do solo* (isto é, *colóides do solo/solução do solo*) tipicamente devido a atracção electrostática, sendo esta determinada pelas cargas negativas e cargas positivas desenvolvidas nas partículas coloidais do solo. Assim definida, a adsorção de iões no solo compreende apenas a adsorção não-específica, a qual é, de longe, a dominante nos solos.

A *troca de iões no solo* (*troca iónica* ou *permuta de iões*) consiste no processo reversível pelo qual iões adsorvidos pela fase sólida do solo são, sem alteração ou decomposição desta, trocados ou permutados por quantidades equivalentes de outros iões que se encontram em solução noutra fase líquida que se adiciona ao solo ou que pertencem a outra fase sólida (por exemplo, zona absorvente das raízes das plantas) que é posta em contacto com os colóides do solo; neste último caso, o processo diz-se *troca por contacto*.

Em relação aos conceitos de adsorção de iões e de troca iónica no solo, há pois o consenso de que eles, numa perspectiva comum, apenas dizem respeito aos iões facilmente permutáveis, isto é, aos iões adsorvidos (completamente hidratados). Os conceitos, correntemente, não se aplicam portanto aos iões adsorvidos especificamente, como é o caso, por exemplo, do K^+ que preenche nas ilites as cavidades ditrigonais formadas pelas superfícies opostas de siloxana, bem como do $H_2PO_4^-$ adsorvido por superfícies de "óxidos" de ferro ou de alumínio e de materiais alofânicos.

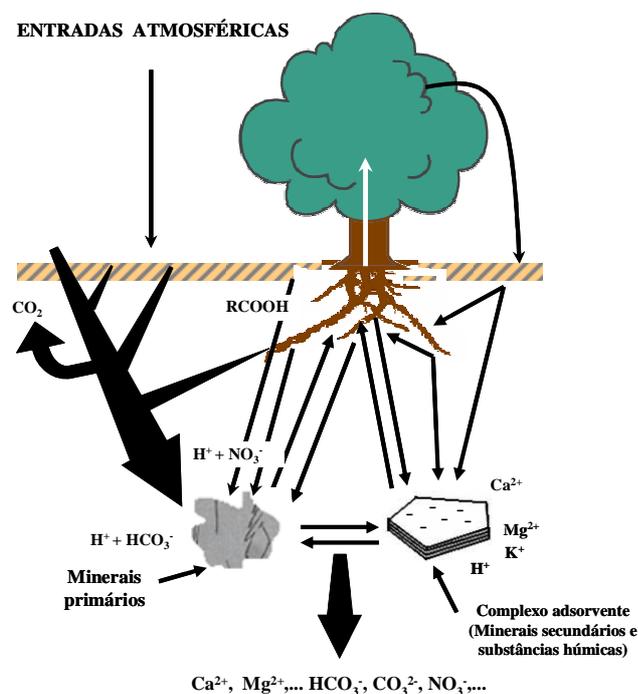


Figura 1 – Representação esquemática do papel do complexo adsorvente do solo na retenção e lixiviação de iões

A carga eléctrica desenvolvida pelos colóides do solo pode ser negativa e/ou positiva. É óbvio que em correspondência com as cargas negativas o solo manifesta *adsorção e troca de catiões*, designando-se vulgarmente os catiões adsorvidos por *catiões de troca* ou *catiões permutáveis*. Do mesmo modo, em correspondência com as cargas positivas, o solo manifesta *adsorção e troca de aniões*, sendo os aniões respectivos, evidentemente, *aniões de troca* ou *aniões permutáveis*.

Na Figura 1 está esquematizado o papel do complexo adsorvente na retenção de catiões do solo e, naturalmente, no ciclo biológico de nutrientes e na disponibilidade dos mesmos para as plantas.

4.2. ADSORÇÃO E TROCA DE CATIÕES NO SOLO

4.2.1. Características da camada dupla

Consideram-se *catiões de troca* unicamente os catiões adsorvidos no solo por via dos mecanismos de iões-difusos e de complexos com esfera exterior. Deste modo, os catiões de troca distribuem-se em relação à partícula coloidal, carregada negativamente, envolvendo-a até maior ou menor distância da respectiva superfície, segundo uma estrutura que se designa por *dupla camada eléctrica*.

O modelo geral frequentemente considerado para a estrutura da camada dupla difusa é o *modelo de Stern* (Figura 2). Os catiões adsorvidos equilibram a carga negativa da partícula coloidal e, de acordo com este modelo, distribuem-se por uma *camada compacta* ou *camada fortemente aderente* (em que os catiões se localizam a uma distância monoiónica da superfície da partícula, em concentração relativamente elevada) e por uma *camada difusa* (na qual os catiões de troca se distribuem de forma difusa, diminuindo gradualmente a sua concentração com o aumento da distância à superfície da partícula, até se igualar a concentração de catiões própria da solução do solo). Os aniões são repelidos pela carga negativa da partícula coloidal; todavia podem localizar-se alguns na camada difusa, os quais vão rareando no sentido da solução para a superfície carregada negativamente.

Tendo presente que à carga da superfície da partícula coloidal corresponde um determinado potencial eléctrico, a sua variação com a distância à superfície da partícula coloidal, devido à existência dos catiões de troca, segue a curva representada na Figura. 2: há de início um abaixamento brusco do potencial (determinado pelos catiões da camada

compacta) e depois, ao longo da camada difusa, um abaixamento gradual e cada vez mais menor até atingir valor nulo na solução do solo.

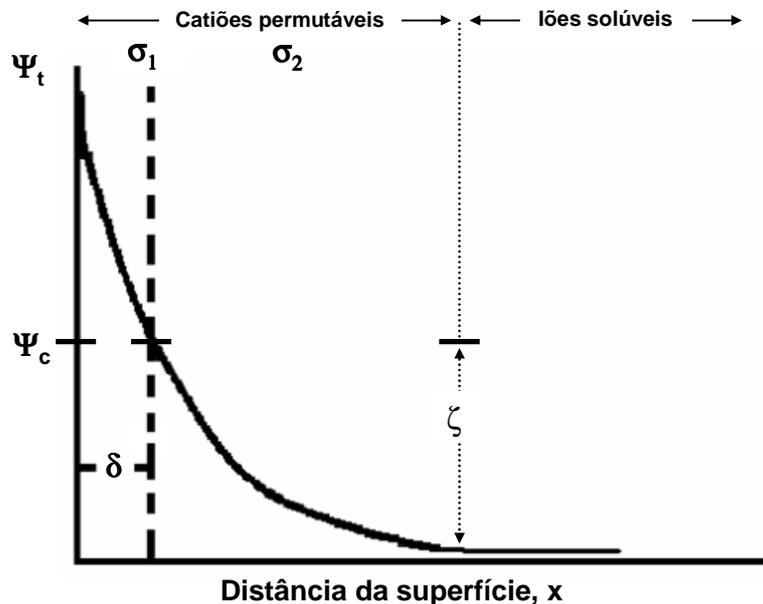


Figura 2 – Esquema da distribuição dos cátions de troca e da variação do potencial na camada dupla, segundo o modelo de Stern. σ_1 - camada compacta ou fortemente adsorvente; σ_2 - camada difusa; ψ_t - potencial total; ψ_c - potencial na camada compacta; ζ - potencial zeta ou potencial electrocinético (adaptado de Sparks, 1995)

Pela importância que tem nos fenómenos de dispersão e de floculação, vem a propósito lembrar nesta altura o *potencial zeta* ou *potencial electrocinético*. O *potencial zeta* é, muito simplesmente, o potencial desenvolvido entre a solução e a camada compacta. Há um valor crítico de potencial zeta acima do qual as partículas coloidais se repelem mutuamente e, assim, faz com que os colóides do solo se mantenham dispersos (há portanto dispersão, isto é, as partículas encontram-se sempre individualizadas e em suspensão); abaixo desse valor crítico de potencial ζ as partículas coloidais, ao aproximarem-se, deixam de se repelir entre si e associam-se floculando, isto é, as partículas passam a estar associadas.

A estrutura da camada dupla em suas particularidades e, conseqüentemente, o valor do potencial ζ , dependem do tipo de colóide (sobretudo da carga electronegativa respectiva), da natureza dos cátions adsorvidos (essencialmente da sua valência e do seu grau de hidratação) e da concentração dos electrólitos (íões) em solução.

Os catiões de troca de elevada valência e pouco hidratados (Al^{3+} e Ca^{2+} , por exemplo) e mesmo os outros quando é alta a concentração de electrólitos em solução, encontram-se sobretudo na camada compacta. Nestas condições diz-se que se dá a "*repressão*" da camada difusa e, evidentemente, o potencial ζ é mínimo (está abaixo do valor crítico); como tal, os sistemas encontram-se floculados (há portanto floculação). Pelo contrário, os catiões de troca de reduzida valência e muito hidratados (Na^+ , por exemplo) distribuem-se em grande parte pela camada difusa (desde que seja baixa a concentração de electrólitos em solução); deste modo diz-se que se dá a "*expansão*" da camada difusa e, tornando-se máximo o potencial *electrocinético* (está acima do valor crítico) e, como tal, os sistemas encontram-se dispersos.

4.2.2. CATIÕES DE TROCA

Consideram-se normalmente como catiões de troca os catiões Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ e/ou Al^{3+} , já que constituem praticamente a totalidade dos catiões adsorvidos que se encontra na generalidade dos solos (Figura 3).

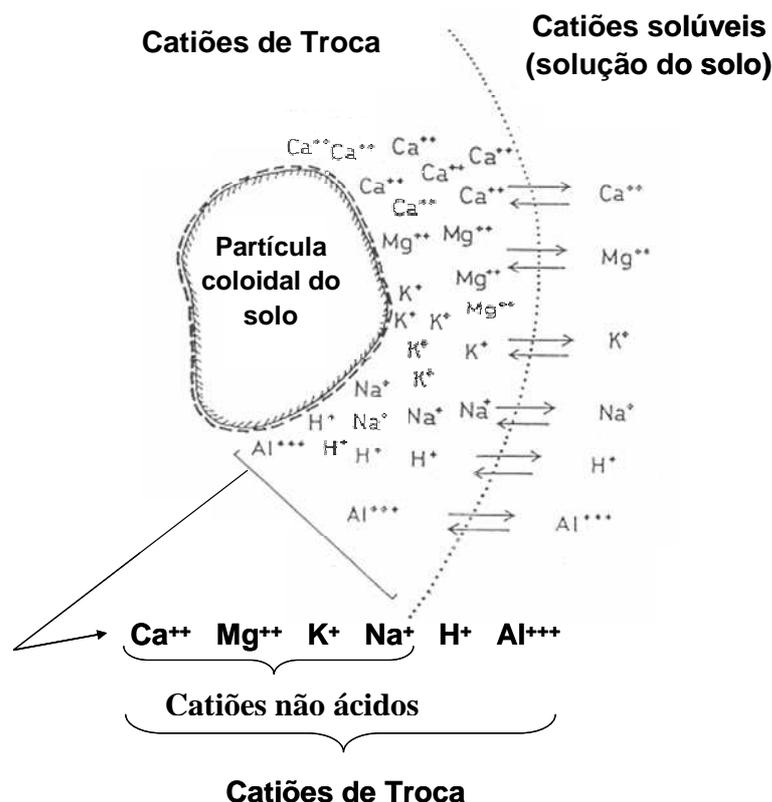
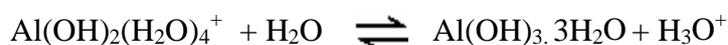


Figura 3 – Esquema representativo de uma partícula coloidal do solo, carregada negativamente, em que se assinala o equilíbrio dinâmico entre os catiões de troca e catiões solúveis

Por catiões não ácidos (tradicionalmente designados por bases de troca) entende-se o conjunto dos catiões Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ , pois trata-se de catiões que têm no solo um

comportamento básico. Os catiões não ácidos são, por conseguinte, os catiões de troca dominantes nos solos de reacção alcalina e neutra.

O H^+ e o Al^{3+} são responsáveis no solo por acidez em vez de alcalinidade e predominam nos solos de reacção ácida. O H^+ é, de facto, o próprio factor de acidez; por seu turno o Al^{3+} , que em meio aquoso se encontra sob a forma de $Al(H_2O)_6^{3+}$, tem também um comportamento de ácido, como se sabe:



Existe permanentemente no solo entre os catiões de troca e os respectivos catiões da solução do solo um equilíbrio (Figura 3), o qual não é estático mas sim de natureza dinâmica. Devido à agitação térmica dos catiões adsorvidos e dos electrólitos livres, há portanto uma permuta contínua entre catiões de troca e os da solução do solo, mantendo-se constante o número de catiões que passa mutuamente de uma a outra posição por unidade de tempo.

Deste modo, e considerando também a natureza difusa da camada dupla, tem-se que a separação entre catiões de troca e catiões em solução é um tanto arbitraria. Todavia, evidências químicas e biológicas comprovam indiscutivelmente a existência das duas formas distintas, as quais, segundo essas perspectivas, manifestam diferenças bastante nítidas de comportamento. Na situação de equilíbrio, a proporção relativa dos catiões em solução é igual à dos catiões adsorvidos.

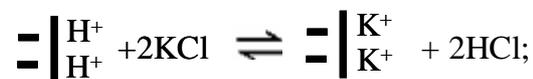
Além das *formas em solução (solúveis)* e *de troca (permutáveis)*, qualquer espécie catiónica em geral encontra-se também integrada em estruturas dos constituintes da fase sólida do solo (*formas estruturais*) e certas delas podem ainda existir numa situação intermédia entre estas duas últimas formas. Para a sua nutrição as plantas retiram do solo com facilidade as formas solúveis e permutáveis, embora a absorção das primeiras se mostre relativamente mais fácil; ambas se consideram por isso numa condição designada "*disponível*" para as plantas, ao contrário das restantes que se dizem "*não-disponíveis*" (só se tornam disponíveis como nutrientes decorrido prazo maior ou menor, após alteração das respectivas estruturas).

Das três formas essenciais geralmente distinguidas, *estrutural*, *permutável* e *solúvel*, esta última representa, na maior parte dos solos, uma proporção mínima do total. Além disso a forma permutável constitui também pequena proporção do total, embora em solos normais seja bastante mais elevada do que a anterior. A grande quantidade de qualquer elemento encontra-se, em geral, sob a forma estrutural, sobretudo fazendo parte da estrutura dos minerais primários e dos componentes da matéria orgânica do solo.

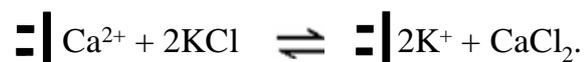
4.2.3. REACÇÃO DE TROCA CATIÓNICA

Por *reacção de troca catiónica* entende-se o processo reversível pelo qual catiões são permutados entre a fase sólida do solo e, em geral, uma solução que a ele se adicione. Se a fase sólida do solo entrar em contacto estreito com outra fase sólida contendo catiões adsorvidos (por exemplo, raízes de plantas ou outras partículas coloidais de solo), haverá do mesmo modo uma reacção de troca catiónica; neste caso, dir-se-á que se trata de *troca catiónica por contacto*.

Considerando a fase sólida do solo com o catião adsorvido H^+ e sendo K^+ o catião de uma solução de KCl que se lhe adiciona, a reacção de troca catiónica que se processa pode representar-se por:



Para uma reacção de troca catiónica envolvendo um catião bivalente (Ca^{2+} , por exemplo) da fase sólida e a mesma solução de KCl, a reacção escrever-se-á:



A solução cede pois catiões ao solo e ganha uma quantidade equivalente de catiões do solo.

O conceito de reacção de troca catiónica respeita, exclusivamente, às reacções que impliquem um deslocamento do equilíbrio dinâmico entre os catiões de troca e os da solução do solo, o que além de se verificar com a adição de catiões estranhos (como é o caso da junção ao solo de uma solução salina ou de outra fase sólida) sucede também com certa frequência no solo em condições naturais, seja devido à diluição da própria solução do solo (quando se rega ou chove) seja devido à sua concentração (quando se dá a secagem do solo associada à evapotranspiração).

Características das reacções de troca

Reversibilidade

Como se observa através das reacções anteriores, trata-se de uma reacção reversível. Para quantidades fixas de colóides e de solução salina, a reacção nunca é completa. Assim, nos exemplos atrás considerados, quando a reacção atinge a situação de equilíbrio, nem todo o potássio da solução salina terá passado para as partículas coloidais, nem todos os catiões de troca (no caso, o H^+ e o Ca^{2+}) terão sido deslocados para a solução. A substituição dos catiões de troca só será total, de um ponto de vista prático, se se retirar a fase líquida depois de terminada a reacção e se se adicionar nova solução salina, repetindo várias vezes a operação.

Equivalência

Correspondendo a adsorção catiónica à neutralização das cargas negativas do material coloidal do solo, na saturação deste sucessivamente com diferentes catiões será de esperar que as quantidades adsorvidas de uns e outros sejam quimicamente equivalentes. Na realidade verifica-se, normalmente, que a reacção de troca catiónica é equivalente (como se representou nos respectivos exemplos).

Velocidade

A velocidade da reacção de troca catiónica é geralmente grande, bastando apenas alguns minutos para que seja atingido o equilíbrio. A troca catiónica é uma reacção de superfície, dando-se logo que os catiões da solução atinjam a superfície do material coloidal. Todavia se a troca envolver superfícies de difícil acessibilidade, como pode ser o caso das superfícies internas de certos minerais de argila e o das superfícies do interior de agregados com porosidade muito fina, então a reacção pode-se dar de forma excepcional com relativa lentidão.

Poder de substituição dos catiões

O poder de substituição dos catiões difere nas reacções de troca catiónica do solo, aumentando com a sua energia de adsorção pelos respectivos colóides. O poder de substituição dos catiões (e bem assim a sua energia de adsorção) depende fundamentalmente da valência e, para catiões da mesma valência, do raio iónico (ou do grau de hidratação).

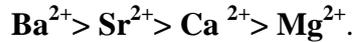
Os catiões manifestam tanto maior poder de substituição quanto maior for a sua valência:



Para os catiões alcalinos, o poder de substituição diminui pela ordem:

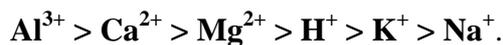


para os alcalinos-terrosos, pela ordem:



Em qualquer das séries a ordem corresponde a raio iónico decrescente (ou grau de hidratação crescente), donde a conclusão que para catiões de igual valência os menos hidratados são os mais difíceis de permutar (por mais fortemente adsorvidos) e os que apresentam maior poder de substituição.

No que respeita aos catiões de troca do solo, pela conjugação do efeito de valência e do grau de hidratação, tem sido encontrada a seguinte ordem quanto à energia de adsorção pelos respectivos colóides:



O poder de substituição dos catiões é também bastante influenciado pela concentração da solução salina usada, pelo tipo de colóide envolvido na reacção e pela natureza dos outros catiões de troca presentes.

Uma reacção de troca catiónica depende de facto da *concentração da solução* usada. Mantendo-se constante o peso de solo e o volume de solução, a quantidade de catião deslocado aumenta com a concentração da solução. Aliás o efeito de concentração sobrepõe-se mesmo aos efeitos da valência e do grau de hidratação dos catiões, e, assim, é possível com uma solução suficientemente concentrada de catião monovalente substituir no complexo adsorvente os catiões de troca adsorvidos mais fortemente do que o catião da solução, sejam catiões bivalentes sejam, inclusive, trivalentes.

O tipo de colóide influi de forma acentuada na adsorção relativa dos catiões bivalentes e monovalentes. Tem-se verificado em sistemas de diversos minerais de argila equilibrados, por exemplo, com soluções de cálcio e de potássio da mesma concentração que no complexo de troca a razão Ca^{2+}/K^{+} diminui acentuadamente segundo a ordem montmorilonite > ilite > caulinite. Quer dizer, um colóide adsorverá relativamente mais Ca^{2+} do que K^{+} quanto mais elevada for a sua capacidade de troca catiónica. Generalizando, pode afirmar-se que, em semelhantes condições de humidade, as esmectites (montmorilonite), tendo alta capacidade de troca catiónica, adsorverão relativamente mais Ca^{2+} e Mg^{2+} do que K^{+} e Na^{+} , comparativamente com os minerais caulínicos (com capacidade de troca muito

mais baixa). Como é evidente, a nutrição das plantas há-de ser mais ou menos influenciada por semelhante particularidade.

Em relação à natureza dos catiões de troca presentes, verifica-se numa reacção de troca catiónica, quando há uma substituição incompleta de catiões, que as proporções relativas com que os diversos catiões de troca são libertados para a solução podem ser algo diferentes das proporções existentes entre os diversos catiões de facto adsorvidos pelo complexo de troca. O comportamento dos catiões individuais é caracterizado a este respeito pelo chamado *efeito do ião complementar*, que diz que a proporção de um catião de troca libertado numa reacção de troca catiónica incompleta aumenta com o aumento da energia de adsorção dos catiões de troca complementares. Atendendo à ordem da energia de adsorção dos diferentes catiões não ácidos no solo, pode dizer-se que o K^+ é libertado mais facilmente do complexo adsorvente se estiver acompanhado por alta proporção de Ca^{2+} do que por alta proporção de Na^+ ; o Mg^{2+} será libertado mais facilmente se for acompanhado por alta proporção de Ca^{2+} do que de K^+ ; e assim sucessivamente. Este princípio, como é lógico, mantém-se no que se refere à absorção de catiões de troca do solo pelas plantas.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE TROCA CATIONICA DO SOLO

O complexo de troca catiónica do solo pode ser caracterizado através dos respectivos catiões de troca individuais e dos parâmetros *capacidade de troca catiónica* (que pode ser potencial – **CTC** – ou efectiva – **CTCE**), *soma dos catiões de troca não ácidos (SB)* e *grau de saturação em catiões não ácidos (GSB)* ou *grau de saturação*.

Os catiões de troca que normalmente existem no solo, como se viu, são Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ e Al^{3+} . É possível quantificá-los individualmente, exprimindo-se os valores em geral em centimoles de carga por quilograma de solo ($cmol_c\ kg^{-1}$). (*)

O valor de **CTC** é o quantitativo máximo de catiões que o solo pode reter sob forma permutável. Corresponde à quantidade total de um catião adsorvido a determinado pH e representa a totalidade de posições de troca existentes nos colóides do solo nessas condições. Exprime-se assim, do mesmo modo, em centimoles de carga por quilograma.

* Equivale à unidade miliequivalentes por 100 gramas (me/100g), anteriormente adoptada para quantificar os parâmetros respeitantes à adsorção e troca iónica do solo e, aliás, ainda hoje usada com bastante frequência.

A **SB** corresponde ao quantitativo de catiões de troca não ácidos existentes no solo, isto é, a soma dos catiões de troca Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ . Tal como os parâmetros anteriores, exprime-se em centimoles de carga por quilograma de solo ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$).

O **GSB** define-se como a percentagem da capacidade de troca catiónica (CTC) satisfeita por catiões de troca não ácidos. Exprime-se portanto em percentagem e corresponde então à razão:

$$\frac{\sum \text{Catiões não ácidos (cmol}_c \text{ kg}^{-1})}{\text{CTC (cmol}_c \text{ kg}^{-1})} \times 100$$

Os valores CTC, SB e GSB, por conseguinte, estão relacionados entre si pela expressão:

$$\text{GSB} = \frac{\text{SB}}{\text{CTC}} \times 100$$

4.3.1 Determinações analíticas

Os catiões adsorvidos, como se viu, neutralizam as cargas eléctricas negativas desenvolvidas pelos colóides do solo, pelo que o valor da capacidade de troca catiónica corresponde à medida dessa carga electronegativa. Ora, como se sabe, no complexo adsorvente do solo existem dois tipos de cargas negativas:

- a) *Cargas permanentes*, associadas aos minerais de argila e devidas às substituições isomórficas;
- b) *Cargas variáveis*, dependentes do pH, as quais resultam da desprotonização e protonização de certos grupos funcionais das substâncias húmicas, das alofanas, dos "óxidos" de ferro e de alumínio e, embora em grau relativamente menor, também dos rebordos dos cristais de minerais de argila.

Assim, para um dado solo podem ser obtidos diferentes valores de CTC, consoante o pH a que for feita a determinação. A determinação da CTC exige, assim, condições de análise padronizadas e muito precisas, devidamente definidas, para que os resultados sejam comparáveis. A CTC de um solo, ao fim e ao cabo, acaba por ser a quantidade de um catião ("catião - índice") necessária para neutralizar a carga electronegativa de uma quantidade unitária de solo em determinadas condições operacionais, nomeadamente de pH, composição e concentração da solução usada, razão solo/solução, temperatura e pressão. Como regra, a CTC refere-se apenas a adsorção de catiões facilmente permutáveis.

Para determinar a CTC desloca-se por meio de reacções de troca todos os catiões permutáveis do solo (catiões não ácidos e catiões ácidos), utilizando-se quantidades

adequadas de uma solução salina tamponizada contendo um "catião-índice" que não faça parte do complexo adsorvente do solo. Para o efeito, uma amostra de solo é agitada num balão ou lixiviada numa alona com a solução salina, deste modo entrando o respectivo "catião-índice" (M^+ , por exemplo) em reacção de troca com os catiões permutáveis e, assim, ficando adsorvido pelo solo e deslocando por consequência para a solução salina o conjunto dos catiões de troca presentes. Nesta solução doseia-se então cada um dos catiões, pelo que a partir daí se pode conhecer a quase totalidade dos vários parâmetros respeitantes ao complexo de troca catiónica:

- (i) Catiões de troca individuais;
- (ii) Capacidade de troca catiónica potencial (**CTC**)
- (iii) Soma dos catiões de troca não ácidos (valor de **SB**)

$$SB = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+ \text{ (cmol}_c \text{ kg}^{-1}\text{)};$$

- (iv) Grau de saturação (valor de **GSB**)

$$GSB(\%) = \frac{SB}{CTC} \times 100.$$

O valor da capacidade de troca catiónica potencial pode confirmar-se através da determinação da quantidade de "catião-índice" (M^+) adsorvida, uma vez que este catião passou a ocupar no solo todas as posições correspondentes aos catiões de troca. Tal determinação, dependendo da natureza do catião M^+ utilizado, pode fazer-se directamente na própria amostra de solo ou, preferivelmente, numa solução salina com a qual M^+ tenha sido por seu turno deslocado do solo por uma nova reacção de troca.

Para além dos catiões de troca não ácidos ($Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+$) também se pode determinar a *acidez de troca* ($H^+ + Al^{3+}$), também expressa em $cmol_c \text{ kg}^{-1}$, usando para o efeito soluções salinas não tamponizadas (KCl, por exemplo). Assim, pode-se determinar a capacidade de troca catiónica ao próprio pH do solo, que é a *capacidade de troca catiónica efectiva* (CTCE). À CTCE correspondem valores inferiores à CTC sempre que o pH do solo seja inferior ao pH a que é determinada a CTC. Tem indiscutível valor agronómico, uma vez que define o estado real em que o complexo de troca se encontra nos solos nas condições em que as culturas neles se desenvolvem.

Seguindo-se a metodologia sumariamente exposta, o que se determina não são apenas os catiões de troca do solo mas sim o conjunto *catiões de troca* + catiões solúveis. No doseamento de cada catião permutável (Ca^{2+} , Na^+) comete-se assim um erro por excesso, o qual nos chamados solos normais é muito pequeno e por isso sem verdadeiro significado (com frequência situando-se mesmo ao nível dos erros da própria análise), isto porque a

forma solúvel de qualquer catião se encontra no solo em quantidade ínfima comparativamente à forma de troca ou permutável. Portanto, nesses solos, tomar para os catiões de troca o conjunto dos catiões de troca e solúveis corresponde a uma aproximação tida como aceitável. Porém em certos solos halomórficos (nos ditos salinos e sódico - salinos) existe uma proporção considerável de catiões sob a forma solúvel, muito especialmente Na^+ , e, neste caso, há que estabelecer distinção entre catiões de troca e catiões solúveis; aliás isso é possível analiticamente, embora os métodos utilizáveis sejam algo convencionais, já que a separação entre formas permutáveis e solúveis se mostra, em certa medida, arbitrária (como em devido tempo se chamou a atenção).

Para a determinação da CTC e demais parâmetros, são tradicionais os métodos que recorrem a soluções salinas tamponizadas, destacando-se o:

- 1) Método de Schollenberger, que recorre a uma solução de acetato de amónio (NH_4OAc) 1 M tamponizada a pH 7, sendo portanto o NH_4^+ o "catião-índice" utilizado para deslocar os catiões de troca;
- 2) Método de Mehlich, em que se usa uma solução de cloreto de bário-trietanolamina (BaCl_2 - TEA) tamponizada a pH 8,2; logo, com o Ba^{2+} como "catião-índice".

O mesmo solo analisado pelos dois métodos apresentará diferentes valores de CTC, maior no caso do método de Mehlich, devido à diferença existente quanto à carga variável que se desenvolve a um e outro pH. A CTC medida nestas condições, isto é, a pH diferente do respeitante ao solo (pH 7, 8,2 ou qualquer outro) designa-se *capacidade de troca catiónica potencial*. Os respectivos valores definem capacidades de troca que os solos potencialmente podem manifestar em determinadas condições-padrão. Eles facultam, com efeito, uma caracterização geral dos solos do ponto de vista da natureza dos seus constituintes coloidais.

4.3.2. Dados de CTC, SB e GSB referentes aos solos

A capacidade de troca catiónica (CTC) varia imenso de solo para solo, devido principalmente aos conteúdos de argila e matéria orgânica, ao tipo de argila e à natureza da matéria orgânica. Partindo-se dos valores de CTC usualmente admitidos para os principais colóides do solo (Quadro 1), pode-se avaliar de forma aproximada a capacidade de troca de um solo, desde que sejam conhecidos os componentes dominantes da argila e o tipo de matéria orgânica, bem como os teores de uma e outra fracção, somando a CTC da fracção argilosa com a da fracção orgânica calculadas multiplicando-se a percentagem de argila e a

de matéria orgânica pelas CTC específicas que para o caso forem de considerar. O valor da CTC de um solo não será exactamente igual à soma da CTC correspondente às partes (argila e matéria orgânica), pois há sempre interacções de cargas electropositivas de uma fracção com as cargas negativas da outra que, assim, ficam anuladas e deixam por isso de ser activas na adsorção de catiões. Todavia, a CTC obtida para um solo por esta via corresponde a valor que apresenta uma aproximação aceitável.

Quadro.1 – Valores indicativos da capacidade de troca catiónica (CTC) dos principais constituintes coloidais do solo, medida a pH 7.

Constituintes coloidais do solo	CTC (cmol_c kg⁻¹)
Caulinites	3-20
Ilites	10-40
Esmectites (Montmorilonite)	80-120
Vermiculites	100-180
Clorites	10-40
Alofanos	25-50
"Oxidos" de ferro e de alumínio	4
Substâncias húmicas	300-500

Os maiores valores de CTC encontrar-se-ão nos solos orgânicos, onde são usuais valores de 200 cmol_c kg⁻¹ e, inclusive, maiores. Nos solos minerais a CTC varia em geral desde menos de 1 cmol_c kg⁻¹ até 50-60 cmol_c kg⁻¹. Os menores valores correspondem a solos arenosos ou a solos com elevado teor de óxidos de Fe e Al, desde que tenham baixo teor em matéria orgânica; os maiores valores, a solos argilosos em que a fracção argila é constituída por vermiculites e/ou esmectites (Figura 4), e tanto maiores quanto mais ricos forem em matéria orgânica.

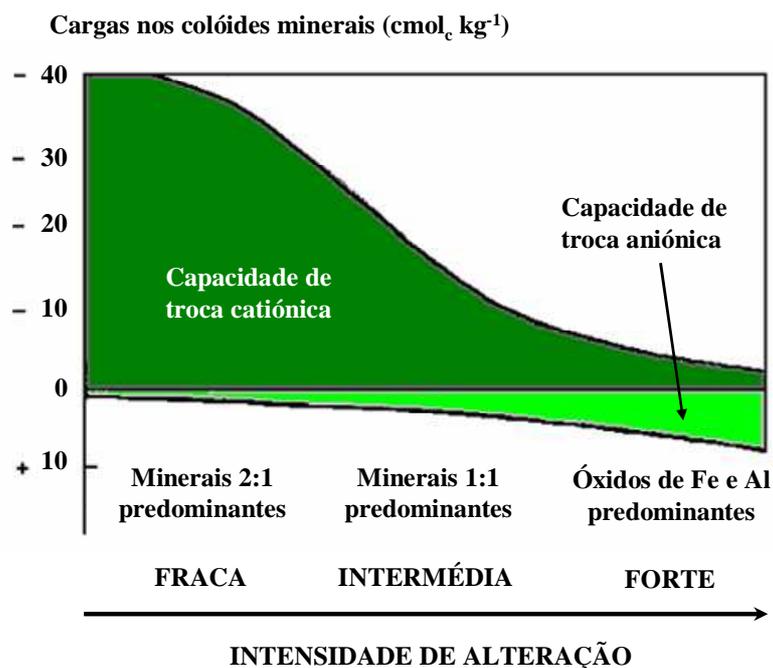


Figura 4 – Variação da capacidade de troca catiónica e da capacidade de troca aniónica em função dos constituintes minerais da fracção argilosa, bem como do grau de alteração do solo (adaptado de Brady & Weil, 1999).

O grau de saturação em catiões não ácidos (GSB), teoricamente poderá variar de 0% a 100%. Quando o GSB for 100% quer isso dizer que só há catiões não ácidos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) no complexo de troca, não existindo portanto adsorvidos catiões acidificantes (H^+ e/ou Al^{3+}). É frequente encontrar solos com grau de saturação de 100%, como é o caso da maioria dos que ocorrem em climas árido e semiárido, onde a lixiviação é nula ou muito fraca. O solo que apresente um grau de saturação de 100% é um *solo saturado*.

Um valor de GSB igual a 0% corresponderia à inexistência de catiões não ácidos de troca, havendo em posição de troca apenas H^+ e/ou Al^{3+} . Um solo com grau de saturação menor do que 50% diz-se, em geral, *solo insaturado*. Solos com grau de saturação de 0% não se encontraram até hoje nas condições naturais, pois havendo mesmo intensa lixiviação (nas zonas bem drenadas e super-húmidas) existem sempre alguns catiões não ácidos livres resultantes da deposição atmosférica e da alteração de minerais primários (reserva mineral), entrando em reacção de equilíbrio com o complexo de troca do solo que acabam por ficar aí adsorvidas. Nos solos muito lixiviados é normal valores de GSB inferiores a 10%, podendo mesmo descer abaixo de 1%; tal é o caso, por exemplo, de muitos solos da Região Entre-Douro e Minho (Noroeste de Portugal) (Agroconsultores/Geometral, 1995).

Um reduzido valor de GSB indica haver pequenas quantidades de alguns nutrientes disponíveis para as culturas (nomeadamente, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+). Qualquer que seja o grau de

saturação verifica-se nos solos normais que se mantém uma certa constância quanto à proporção relativa das respectivas bases de troca. Expressas em relação a SB, os seus valores são aproximadamente os seguintes:

Ca^{2+}	60-85%;
Mg^{2+}	10-30%;
K^+	< 5%;
Na^+	< 5%.

aliás, com a proporção de K^+ em geral superior à de Na . A variação da proporção relativa das bases de troca segue, logicamente, a mesma ordem que se verifica quanto à sua energia de adsorção,

A maior diferença encontra-se entre solos com argila dominada por minerais do grupo da caulinite e com argila dominada por esmectites. No primeiro caso verificam-se as menores proporções de Ca^{2+} e Mg^{2+} e as maiores de K^+ e Na^+ , o que faz com que a respectiva razão $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+$ seja da ordem de 13; no segundo caso passa-se o contrário – verificam-se as maiores proporções de Ca^{2+} e Mg^{2+} e as menores de K^+ e Na^+ -, pelo que a razão $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+$ atinge aí valores normalmente superiores a 80. As diferenças observadas nos valores da razão $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+$ reflectem inevitavelmente a influência do tipo de colóide na adsorção relativa de catiões bivalentes e monovalentes.

Os valores considerados para a proporção dos catiões não ácidos de troca respeitam aos solos normais. Nos solos halomórficos (solos sódicos e sódico-salinos) a percentagem de Na^+ de troca afasta-se bastante dos valores normais indicados, estando acima de 15% (expresso em relação à CTC) e atinge frequentemente valores assaz elevados. Nestas condições, a proporção de todas as restantes catiões não ácidos é também algo diferente da que foi referida para os solos normais.

Nos solos que sofreram grande lixiviação, porque são solos muito insaturados (com poucos catiões não ácidos de troca), os catiões acidificantes (H^+ e/ou Al^{3+}) predominam; aliás, será assim sempre que o grau de saturação seja inferior a 50%. O catião de troca que nestes casos ocupa o segundo lugar será então o Ca^{2+} . Nos solos das zonas secas, saturados ou relativamente saturados (não há ou, então, existe pouco H^+ e/ou Al^{3+}), o par de catiões dominantes é constituído pelo Ca^{2+} e Mg^{2+} (em geral bastante mais Ca^{2+} do que Mg^{2+}).

4.4 ADSORÇÃO E TROCA DE ANIÕES NO SOLO

Os componentes coloidais mais abundantes no solo são essencialmente electronegativos, como se sabe, embora possam desenvolver também cargas positivas, em tanto maior quantidade quanto mais baixo for o valor de pH. Dos colóides do solo, apenas os "óxidos" de ferro e de alumínio (em geral ocorrendo em pequena proporção) e as alofanas (praticamente exclusivas dos solos derivados de rochas vulcânicas) podem desenvolver carga positiva com alguma expressão para os valores de pH usuais nos solos. A capacidade de troca aniónica (CTA) para os constituintes coloidais do solo é de facto relativamente baixa (Quadro 2). Verifica-se, por consequência, que a CTA do solo tem uma importância muito reduzida, correspondendo para a maioria dos solos em geral apenas a 1-5% da respectiva CTC.

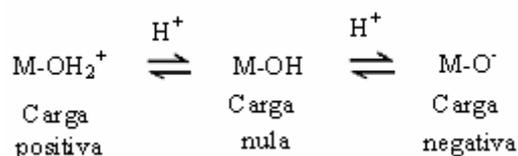
Quadro 2 - Capacidade de troca aniónica (CTA) dos principais constituintes coloidais do solo, medida a pH 7.

Constituintes coloidais do solo	CTA (cmol _c kg ⁻¹)
Minerais de argila	Praticamente nula
Substâncias húmicas	Praticamente nula
Alofanas	5-30
"Óxidos" de ferro e de alumínio	5

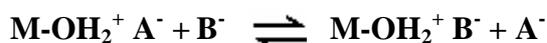
Os princípios que foram discutidos relativamente à adsorção e troca de catiões no solo aplicam-se na generalidade, no que respeita aos seus aspectos básicos, à adsorção e troca de aniões, feitas que sejam as devidas transposições.

Os grupos funcionais fundamentalmente responsáveis pelo desenvolvimento de cargas positivas no solo são os grupos -OH que abundam na superfície tanto dos "óxidos" como das alofanas. Estes grupos podem-se protonizar ou desprotonizar e, assim, fazem variar a carga da respectiva partícula coloidal de positiva a negativa à medida que aumenta o pH:

Aumento de pH



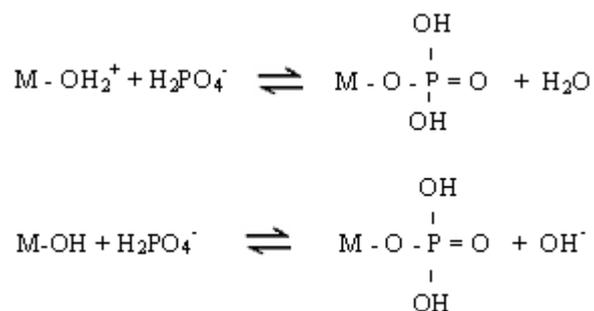
Em relação aos aniões pode haver adsorção não-específica, tal como se considerou para a adsorção dos catiões:



em que o anião se mantém adsorvido à superfície da partícula coloidal por simples ligação electrostática. Os aniões que no solo mais estão envolvidos nesta adsorção são SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^- . A energia de adsorção de tais aniões depende, como sucedia no caso dos catiões, da valência e do grau de hidratação (dentro dos de mesma valência), sendo por isso:



Além da adsorção não-específica, também se verifica frequentemente com certos aniões a adsorção específica (em que se encontra envolvida ligação do tipo covalente entre o anião e a estrutura da partícula coloidal). Ficam assim muito fortemente adsorvidos sem possibilidade de ulterior troca com outros aniões, como sucede no caso da adsorção não-específica. É típico de tal adsorção específica o que se passa com o H_2PO_4^- :



Este tipo de adsorção tem implicações em relação à disponibilidade do P para as plantas, pois não sendo facilmente permutável as plantas não o poderão absorver. Semelhante situação relativamente ao P será por conseguinte típica em solos ricos em "óxidos" de ferro e de alumínio, bem como em alofanas.

PRINCIPAL BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

Agroconsultores & Geometral (1995). *Carta de Solos e Carta da Aptidão da Terra de Entre-Douro e Minho. Memórias*. Direcção Regional de Agricultura de Entre-Douro e Minho.

Botelho da Costa, J. 1975 - *Caracterização e Constituição do Solo*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

- Brady, N.C. & Weil, R. R. 1999 - *The Nature and Properties of Soils*. 12th edition. MacMillan Publishing Company, New York.
- Brady, N.C. & Weil, R. R. 2008 - *The Nature and Properties of Soils*. 14th edition revised. Pearson International Edition, Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, New Jersey.
- Duchaufour, P. 1988 - *Abrégé de Pédologie*. 2^a. édition. Masson, Paris.
- Page, A. L. (Ed.). 1982 - *Methods of Soil Analysis. Part 2 - Chemical and Microbiological Properties*. 2nd edition. American Society of Agronomy, Inc. and Soil Science Society of America, Inc. Publisher. Madison, Wisconsin.
- Sparks, D. L. 1995 - *Environmental Soil chemistry*. Academic Press, San Diego.
- Sposito, G. 2008 - *The Chemistry of Soils (Second Edition)*. Oxford University Press, Oxford.
- White, R.E. 1987 - *Introduction to the Principles and Practice of Soil Science*. 2nd edition. Blackwell Scientific Publications, Oxford.