

O PODER PUFFER DO SOLO

Prof. SILVIO TRICANICO
Cathedratico de Agricultura Geral
da Escola Superior de Agricultura
"Luiz de Queiroz"

II

PROCESSOS DE DETERMINAÇÃO

Processo Arrhenius (1) — O autor foi dos primeiros a se interessar pelo assumpto. O seu methodo é o seguinte: Em uma serie de 9 frascos são collocadas em cada um 10 g de terra; 5 g si a terra for turfosa e 20 g si for arenosa. 4 dos frascos são adicionados de 10, 5,2 e 1 cm³ de H₂SO₄ 0,1 n; outros 4, de 10, 5,2 e 1 cm³ de NaOH 0,1 n; e nada ao restante. O volume é completado, em todos os frascos, a 20 cm³ com agua distillada, as provas são agitadas, deixadas em repouso 12 - 24 horas e filtradas. Na filtração é aconselhavel empregar filtro de primeira qualidade, por no filtro a maior quantidade possivel de terra e regeitar os primeiros pingos do filtrado. Em alguns casos é preferivel centrifugar. No liquido filtrado ou centrifugado é determinado o valor pH. Arrhenius aconselha as determinações colorimetricas, especialmente pelo methodo Gillespie (2). Os valores obtidos são calculados em cm³ de acido ou soda caustica 0,1 n, por g de terra secca.

Os resultados são transportados para um systema de coordenadas no qual os valores pH são representados pelas orde-

1) Arrhenius, O., Kalkfrage, Bodenreaktion und Pflanzenwachstum, Leipzig, 1926, 100.

2) Gillespie, L. J., Colorimetric determination of hydrogenionconcentration without buffermixtures with special reference to soil, Soil Science 9, 1920, 115.

nadas e as quantidades de acido ou de base adicionadas pelas abscissas. Ligando os varios pontos obtem-se as curvas de

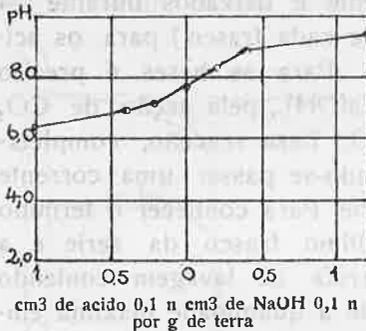


Fig. 1 — Curva de titulação de uma terra arenosa humifera

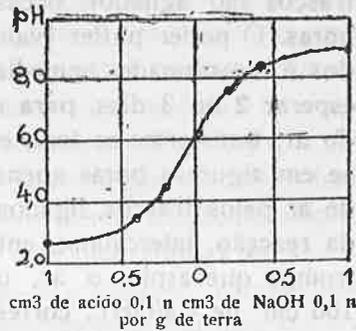


Fig. 2 — Curva de titulação de uma terra arenosa pobre de humus

titulação, por meio das quaes avalia-se o poder puffer das terras (Fig. 1 e 2) (3).

Ve-se, perfeitamente, que o poder puffer do solo arenoso humifero é maior, pois as variações dos seus valores pH, determinados pela adição de acido ou de base são menores.

O processo Arrhenius, excellent na sua essencia, porem, segundo Kappen (4), em certos casos, origina interpretações erroneas. O proprio Kappen demonstrou, brilhantemente, serem as discrepancias notadas consequencia da expressão dos resultados em valores pH. Utilizando, ao contrario, as variações reaes da concentração dos ions H^+ verificou as concordanças esperadas.

Processo Tovborg Jensen (5) — E' o que mereceu maior atenção dos centros scientificos interessados. Em 20 frascos de Erlenmeyer de 300 cm³ são postas, em cada um, 10 g de terra secca ao ar e pulverizada (6). Uma serie de 10 frascos recebe quantidades crescentes de 1 a 10 cm³ de HCl 0,1 n e a

3) Apud Arrhenius, O., loc. cit. 1) 21.

4) Kappen, H., Die Bodenaziditat, Berlin, 1929, 78—80.

5) Jensen, Tovborg, S., Ueber die Bestimmung der Pufferwirkung des Bodens. Internationale Mitteilungen für Bodenkunde, 14, 1924, 112.

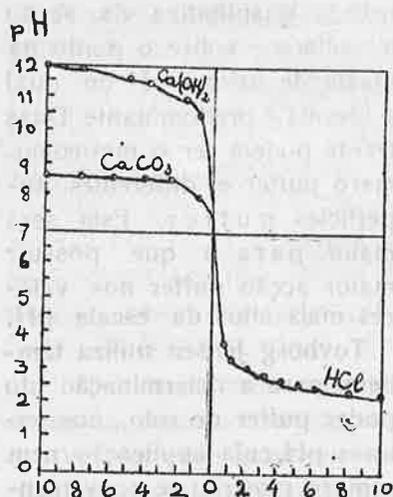
6) Para evitar variações do poder puffer a terra deverá ser utilizada imediatamente depois de secca. Apud Christensen, Harald R, and Jensen, Tovborg, On the quantitative determination of the lime requirements of soil, Comptes Rendus de la Deuxième Commission de l'Association Internationale de la Science du Sol. Groningen, A., 1926, 27.

outra idem de Ca(OH)_2 0,1 n. O volume liquido de cada frasco é completado a 100 cm^3 , com agua distilada isenta de CO_2 , os frascos são agitados occasionalmente e deixados durante 24 horas. O poder puffer (valor pH de cada frasco) para os acidos é determinado immediatamente. Para as bases é preciso esperar 2 ou 3 dias, para que o Ca(OH)_2 , pela acção de CO_2 do ar, transforme-se todo em CaCO_3 . Essa reacção, completa-se em algumas horas apenas, fazendo-se passar uma corrente de ar pelos frascos, ligados em serie. Para conhecer o termino da reacção, intercala-se, entre o ultimo frasco da serie e a trompa que aspira o ar, uma garrafa de lavagem contendo 100 cm^3 de Ca(OH)_2 , correspondente a quantidade maxima empregada em um dos frascos, e umas gottas de phenolphthaleina. Após duas ou tres horas a phenolphthaleina descora-se (pH 8,5). A corrente de ar é continuada por mais meia hora, os frascos são retirados, um a um, sem desligar a trompa (para evitar a entrada de agua nos mesmos) e o valor pH de cada frasco é determinado electrometricamente, com electrodio de quinhydrone, segundo Bülmann.

Mais rapidamente, ainda, é possivel transformar o Ca(OH)_2 em Ca CO_3 , ligando ao primeiro frasco uma garrafa de lavagem, por meio de um tubo em forma de T, cujo ramo inferior communica-se com um gazometro cheio de CO_2 e fazendo passar, atravez dos frascos, uma mistura de ar e CO_2 . Neste caso intercala-se, igualmente, entre o ultimo frasco e a trompa, uma garrafa de lavagem contendo 100 cm^3 de Ca(OH)_2 , correspondente a quantidade maxima empregada em um dos frascos, e umas gottas de vermelho phenol. Pela acção do CO_2 a solução colore-se de amarello e o carbonato precipitado transforma-se em bicarbonato soluvel. A corrente de CO_2 é então interrompida, continuando a de ar unicamente, até que a solução amarella fique vermelha (pH 8,4), e os valores pH dos frascos são verificados.

Os resultados são transportados para um systema de coordenadas, conseguindo-se, assim, as curvas de titulação das varias terras. Estas são comparadas a uma *curva fundamental*, determinada do mesmo modo, em uma terra desprovida de poder puffer — areia do mar pura, tratada por HCl e lavada

completamente com agua distillada isenta de CO_2 . A curva fundamental e a curva de titulação de cada solo são representadas em um mesmo systema de coordenadas, de modo que

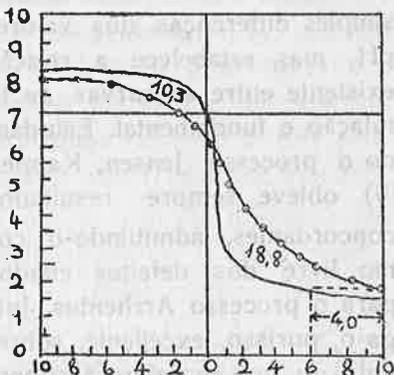


cm³ de Ca(OH)_2 0,1 n cm³ de HCl 0,1 n
Fig. 3 — Curva fundamental

entre ambas ficam inclusas duas areas — areas puffers, segundo Jensen — cuja medida é feita por um planimetro. (Fig. 3, 4 e 5) (7). Os numeros obtidos dependem, evidentemente, da escala adoptada. Nos diagrammas de Jensen 1 cm das abscissas corresponde a 1 cm³ de acido ou base 0,1 n e 1 cm das ordenadas a 0,5 pH. Os diagrammas permitem tambem determinar o poder puffer nos diversos intervallos da escala de pH. Basta tirar paralelas ao eixo das abscissas partindo dos pH escolhidos e passando

pelas curvas fundamental e de titulação. A fig. 6 (8) representa uma medida entre os intervallos de pH 4 e 5, limitada pelas letras a, d, b c. Fossem as curvas paralellas como está representado por linhas pontilhadas, a terra não teria poder puffer, nos intervallos mencionados.

Outra medida, estabelecida por Jensen é o numero puffer — a linha paralella ao eixo das abscissas, que liga a extremidade da curva de titulação (ponto correspondente ao emprego de 10 cm³ de HCl , 0,1 n) á curva fundamental (Fig. 4 e 5). O comprimento dessa linha póde ser



cm³ de Ca(OH)_2 0,1 n cm³ de HCl 0,1 n
Fig. 4 — Terra "Borris"
Sem calagem

7) Apud Jensen, Tovborg, loc. cit, 5, 120 e 124.

8) Jensen, Tovborg, loc. cit. 5), 127

lido imediatamente pela sua projecção na abcissa e representa o numero de cm^3 de HCl 0,1 n, neutralizados pela acção puffer do solo.

O numero puffer é uma medida quantitativa da acção puffer, ao passo que a area puffer esclarece sobre o ponto na escala de valores pH no qual a mesma é predominante. Duas terras podem ter o mesmo numero puffer e diferentes superficies puffer. Esta será maior para a que possuir maior acção puffer nos valores mais altos da escala pH.

Tovborg Jensen utiliza tambem para a determinação do poder puffer do solo, dos valores pH, cuja applicação, nem sempre mostrou-se conveniente no processo Arrhenius. Elle não se serve, entretanto, das

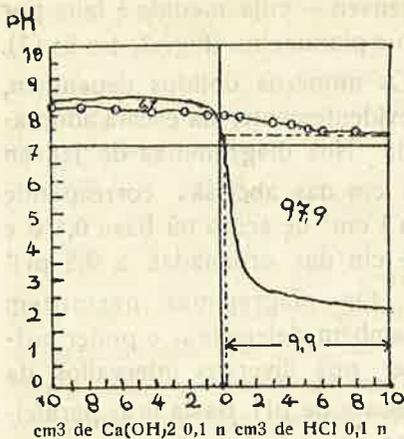


Fig. 5 - Terra "Borris".

Calagem : 32.000 Kg p. Ha

simples diferenças dos valores pH, mas estabelece a relação existente entre as curvas de titulação e fundamental. Estudando o processo Jensen, Kappen (9) obteve sempre resultados concordantes, admitindo-o como livre dos defeitos citados para o processo Arrhenius. Julga-o, porisso, excellente, sobretudo no que se refere á superficie puffer. O numero puffer parece-lhe menos apto. Arrhenius (10), contrariamente, afirma serem as idéas de Jensen baseadas sobre supposições falsas. Para elle o methodo talvez se preste para as determina-

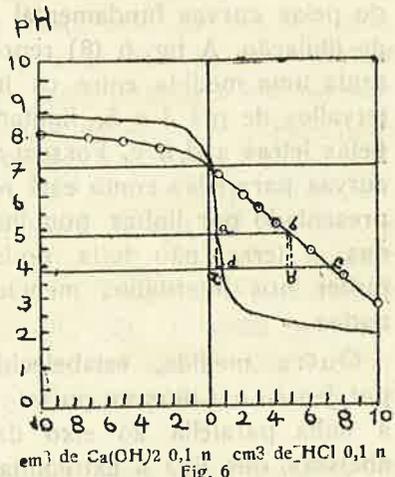


Fig. 6

9) Kappen, H. loc. cit. 4) 36.

10) Arrhenius, O., loc. cit: 1), 22:

ções das necessidades de cal do solo (11), mas não para determinar as curvas de titulação.

Processo Widar Brenner (12) — Para este autor, assim como Kappen, Maiwald e outros, o poder puffer não deve ser avaliado por meio das diferenças dos valores pH, porem pela variação real da concentração dos ionios H^+ . As variações dos valores pH são expressas pelos logarithmos da concentração dos ionios H^+ , isto é de um numero para outro ha um aumento ou diminuição de 10 vezes. Passando do valor pH 3, para os valores pH 4, 5 e 6 haverá accrescimo de dez, cem, mil vezes na concentração dos ionios H^+ e correspondente redução no caso de passar do valor pH 6 para os valores pH 5, 4 e 3. Tal facto, diz Brenner, não é, em geral, devidamente considerado.

Mudanças relativamente grandes na concentração dos ionios H^+ de um solo são expressas por pequenas variações dos valores pH, valor este, portanto, improprio para comparações e especialmente representações graphicas. Não obstante os inconvenientes apontados, Brenner, no seu methodo, utiliza-se dos valores pH. Elle determina as variações dos valores pH occasionadas pela addição de 1 cm^3 de acido 0,1 n (v. g. HCl) e 1 cm^3 de base 0,1 n (v. g. $Ca(OH)_2$), a 10 g de terra e á somma dos valores obtidos denomina amplitude de reacção. Infelizmente, não existem outros trabalhos relativos a este processo, cujo valor ou emprego praticos não foram esclarecidos.

Processo Maiwald (13) — O autor realizou um trabalho grande, de valor innegavel, manifestando-se tambem contra o uso do valor pH e conclue que o poder puffer deve ser expresso pela concentração real dos ionios H^+ . Acha que o methodo Tovborg Jensen não dá sempre resultados satisfactorios illustrando a asserção por meio dos seguintes resultados:

11) O processo Jensen é considerado, actualmente, como o mais perfeito para determinar as necessidades de cal do solo. Ha outros methodos mais rapidos e simples, porem menos rigorosos.

12) Brenner, Widar Untersuchunger uber die Bodenreakteon in Finnland. Comptes Rendus de la Deuxième Commission de l'Association Internationale de la Science du Sol. Groningen, A, 1926, 48—54.

13) Maiwald, K., Untersuchungen zur Bestimmung und Deutung des Puffervermoegeen karbonatarmer Boden. Kolloidchemische Beihefte, 27, 1928, 251.

QUADRO I

Terra	pH		Superfície puffer
	em H ₂ O	em $\frac{n}{50}$ H ₂ SO ₄	
Argillo-silicosa (Schlufflehm) 17	5,84	3,10	} 35,3 cm ²
Silico-argilosa (Lehm) 22	5,55	3,32	
" " " 23	5,48	3,28	
Silico-argilosa (Lehm) 15	6,24	3,23	40,3 cm ²
Argillo-silicosa (Schlufflehm) 25	5,40	3,59	40,8 "

Descrição : Porções de 10 g. de terra são tratadas com 0, (2,5), 5, 15, 30 e 50 cm³ de H₂SO₄ e de NaOH n/50 e igualladas, com agua distillada, ao mesmo volume de 50 cm³, correspondendo a uma concentração de 0, (1), 2, 6, 12, 20 cm³ de reagente normal por litro ; no caso de suspensões com KCl são addicionadas tambem 3,75 g de KCl solidos. O liquido e a terra são deixados actuando reciprocamente durante 72 horas, com agitações mecanicas de 6 horas, diarias. Em seguida o valor pH é determinado electrometricamente.

O autor empregou nos trabalhos electrodio de quinhydrone, controllando, nos raros casos de reacção alcalina com electrodio de hydrogenio. Como electrodio de referencia serviu-se de electrodio KCl — calomelano, considerando-o como o melhor para as determinações de solo, conforme ainda Fales e Mudge (14). A maioria dos autores, actualmente, prefere trabalhar com o electrodio de referencia de quinhydrone, proposto por Veibel (15), segundo a technica de Biilmann (16).

- 14) Fales, H. A. and Mudge, W. A., Journal American Chemical Society, 42, 1920. Apud Maiwald, loc. cit. 13), 258.
- 15) Veibel, Stig, The quinhydrone electrode as a comparison electrode. Journal Chemical Society, London, 125, 1923, 2203. Apud Biilmann, loc. cit. 16.)
- 16), Biilmann, Einar and Jensen, Tovborg, On the determination of the reaction of soils by means of the quinhydrone electrode. Comptes Rendus de la Deuxième Commission de l'Association Internationale de la Science du Sol. Groningen, B, 1927, 236.

A concentração dos ionios H^+ é, então, expressa para todas as determinações em h^{10-6} . Os resultados oscillando entre grandes limites, nos trabalhos de Maiwald de 0,031 a 977,2, é difficil represental os de maneira clara e facilmente comparavel em systemas de coordenadas. Tal inconveniente pretende Maiwald obviar-o procedendo assim: o valor h^{10-6} ou h/m , medido na terra depois de adicionadas as quantidades de acido, dividido pelo valor h^{10-6} (ou h/m) do reagente adicionado, fornece um quociente denominado resto acido. Este é expresso por cento, isto é, multiplicado por 100. Melhor esclarece o exemplo abaixo, relativo a terra argillo-silicosa (Schlufflehm) 17, proposto por Maiwald:

QUADRO II

	H_2SO_4				H_2O distillada
	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{83}$	$\frac{n}{167}$	$\frac{n}{500}$	
h/M do acido puro = a	14450	8913	4677	1585	0,2
h/M do acido + solo = b	794	269	43,65	5,25	1,45
b expresso por cento de a = c	7,48	3	0,93	0,33	—

c, para cada grao de titulação, é o resto acido (Restsäure) por cento (para as titulações com NaOH, é conservada a mesma definição), usado para as representações graphicas. Servindo-se de c para ordenada e de a para abcissa, Maiwald traça, em um systema de coordenadas, a curva de resto acido (Restsäurecurve).

Nos resultados do quadro II ha uma correcção recommendavel: é o desconto da reaccção (d) do solo, em agua distillada. Para todos os graos da titulação deve ser deduzido: $d = 1,45 - 0,2 = 1,25$ h/M. Para melhor esclarecer, transcrevo outro exemplo de Maiwald, da mesma terra "Schlufflehm" 17, porem com suspensão do solo feita com KCl:

QUADRO III

		H ₂ SO ₄				H ₂ O distillada
		$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{83}$	$\frac{n}{167}$	$\frac{n}{500}$	
Medido em h/M	a	14450	8913	4677	1585	0,2
	b	977	398	120	39,8	18,2
	-d	-18	-18	-18	-18	-18,0
	b l	959	380	102	21,8	0,0
c por cento		6,64	4,26	2,19	1,38	—

Deixarei de entrar em outros detalhes sobre o processo Maiwald, cuja essencia foi exposta. Aos interessados é de toda conveniencia recorrer ao trabalho original (loc. cit. 13). Este abrange quasi 100 paginas e contem detalhes difficilmente ex-planaveis, em um resumo.

Maiwald conclue oferecer a curva de resto acido vanta-gens indiscutíveis e faz mesmo comparações, mostrando que terras com as mesmas areas puffers (segundo Jensen) podem ter curvas de resto acido diferentes.

Processo Sven Odén (17). — O poder puffer é determina-do medindo as reacções resultantes da addição de quantidades variaveis de HCl ou NaOH 0,1 n, a 5 g de solo. Os resulta-dos são representados em graphics, usando como ordenadas os milliequivalentes de ionios H⁺ inactivados pelo solo e como abcissas os milliequivalentes de ionios H⁺ restantes, livres na solução.

Outros processos — De applicação para os estudos do so-lo ha ainda os processos Behrens, Charlton, Runk, Arnd, Goy e Roos, etc. Deixo de mencionar os detalhes attinentes por não dispor dos trabalhos originaes, ou devido não terem alcançado grande repercussão. Esta, talvez, lhes esteja reservada futura-mente. Ha processo ainda não experimentados nas pesquisas

17) Odén, Sven, Meddel. 318 Stockolm 1927, 1-88. Apud Wilson and Plice, The buffer capacity of peat soils, 1933.

pedologicas, elaborados principalmente para os trabalhos de biologia. Taes são os de Lehmann, Leuthardt, Koppel e Spiro, etc.

Conclusão : — Os estudos relativos ao poder puffer occupam um lugar destacado na sciencia do solo. A sua determinação, segundo Kappen, presta-se essencialmente á caracterisação scientifica das terras, sendo, todavia, relativo o seu valor pratico. O conhecimento do poder puffer para os acidos dá indicações praticas sómente para as terras leves, pobres de bases. Si o poder puffer for pequeno deve-se limitar, ou empregar com os cuidados necessarios, os adubos physiologicamente acidos. Acontece o mesmo em relação ao poder puffer para as bases. Porem a curva de neutralização do solo, obtida segundo Jensen, (18) pela addição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, adquire importancia pratica especial, permitindo calcular, da melhor maneira, (19) a quantidade de cal necessaria para que o mesmo fique com uma reacção desejada. Não obstante á grande precisão que offerece, o seu emprego tem sido limitado na pratica, devido ser a determinação um tanto demorada. Serve para os trabalhos delicados e como controlle para os methodos mais simples, menos precisos.

Dos processos indicados nenhum logrou preferencia absoluta. O de aceitação mais ampla é o de Jensen, fornecendo resultados bastante satisfactorios. Mas só o futuro dirá qual o melhor, si o de Arrhenius, o de Brenner, o de Maiwald, o de Odén, etc. Outros, naturalmente, apparecerão, fructos da intelligencia humana, na sua ancia incontentavel de aperfeiçoamento.

* * *

ERRATA

Na parte I deste artigo, publicada no n.º 6-7-8 de 1935, desta Revista, na pagina 268, 18.^a linha, leia-se: a *glycocola*, ao envez de o glycocol.

18) Christensen, Harald, and Jensen, Tørborg, loc. cit. 6).

19) Kappen, loc. cit. 4), 88.