

# Revista de Agricultura

Publicação bi-mensal de ensinamento theorico e pratico

## DIRECTORES

Prof. N. Athanassof  
Prof. Octavio Domingues  
Prof. S. T. Piza Junior  
Prof. Carlos T. Mendes  
Prof. Ph. W. C. Vasconcellos

Vol. 14

Julho - Agosto de 1939

N. 7 - 8

## "O ESQUÊMA DE KAPPEN E A BIOQUÍMICA"

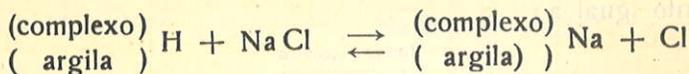
Aula inaugural da Escola Nacional de  
Agronomia. — 15 de Maio de 1939

ANTONIO BARRETO

Prof. Catedrático de Química Agrícola

Com esta preleção desejamos interpretar sob aspectos diversos o esquema de Kappen, tanto na química do sólo como na bioquímica. Em diferentes publicações nós procuramos ampliar e salientar o valôr do esquema de Kappen, cujo perfeito conhecimento é indispensavel para o estudo do sólo e quiçá para a compreensão da química biológica.

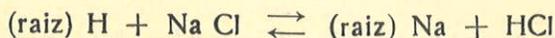
Como sabemos, o esquema de Kappen pôde ser expresso das seguintes formas :



Sob aspecto mais geneneralizado, podemos e devemos exprimir o esquema de Kappen como se segue :



Com \u00e9ste \u00faltimo esqu\u00eamas n\u00e3o ficamos restritos apenas a compostos Zeol\u00edticos definidos do s\u00f3lo, tamb\u00e9m agentes diversos, material vivo, materia org\u00e2nica, col\u00f3ides e material de atividade latente \u00e9 incluído no esqu\u00eamas. Este apresenta desta forma sua express\u00e3o total e verdadeira. Refletindo-se bem, s\u00f3los que apresentam vegeta\u00e7\u00e3o poder\u00e3o apresentar esqu\u00eamas como \u00e9ste :



A raiz do vegetal constitui parte integrante do s\u00f3lo e pode provocar no s\u00f3lo, pela rea\u00e7\u00e3o acima, as mais variadas rea\u00e7\u00f5es e com isto, desequil\u00edbrios no sistema s\u00f3lo, exaltando a atividade do mesmo.

A qu\u00edmica do s\u00f3lo n\u00e3o disp\u00f5e de um meio facil e r\u00e1pido para determinar o  $\left( \begin{array}{c} \text{complexo} \\ \text{s\u00f3lo} \end{array} \right) \text{H}$  e que exprima com precis\u00e3o

o val\u00f4r total H. Tamb\u00e9m n\u00e9ste terreno procuramos estudar um processo que desse o valor aproximado dessa atividade do s\u00f3lo, com 100 cc. de uma solu\u00e7\u00e3o alco\u00f3lica 1/10 normal de soda c\u00e1ustica. Ap\u00f3s decanta\u00e7\u00e3o em frasco fechado, pipetamos uma parte aliquota em que se determina com H Cl 1/10 N a quantidade de cc. de Na O H 1/10 N gastos na neutraliza\u00e7\u00e3o de determinado s\u00f3lo.

Demos o nome de indice alcoxico ao n\u00famero de ccs. de Na OH 1/10 N necess\u00e1rios para neutralizar 100 grs. de s\u00f3lo.

A atividade total livre do s\u00f3lo em miliequivalentes ser\u00e1 portanto igual a :

Indice alcoxico

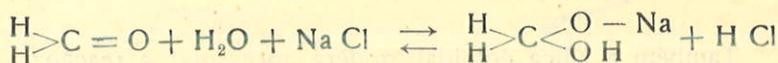
10

Atividade total do s\u00f3lo ser\u00e1 por conseguinte : Atividade livre + atividade combinada. Esta \u00faltima, atividade combinada, determinamos agitando 5 grs. de s\u00f3lo com 100 cc. de H Cl 1/10 N alco\u00f3lico durante 25 minutos, em seguida decantamos e pi-

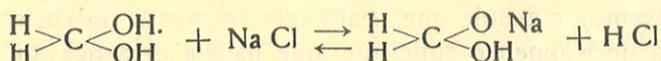
petamos uma parte alíquota na qual determinamos com Na OH 1/10 N, o HCl gasto. O número de cc. de H Cl 1/10 normal gastos para 100 grs. de sólo, divididos por 10, constitue a atividade combinada, expressa em miliequivalentes.

Em estudos procedidos nesta Escola, verificamos que soluções de cloreto de sódio, agindo sobre compostos orgânicos e inorgânicos, aparentemente inertes apresentaram reações semelhantes as de Kappen, assim é que soluções de aldeído fórmico, mormente de seus polimeros, soluções de hidrato de carbono, a celulose, o tartarato de sódio etc. aquecidos com soluções concentradas de cloreto de sodio, apresentam um abaixamento pronunciado de p. H. e, submetidos á distilação, obtem-se no destilado, nitidamente HCl livre.

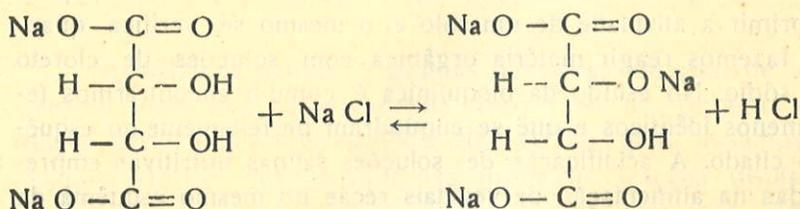
Para o aldeído fórmico podemos estabelecer a seguinte reação :



Nesta reação o aldeído reage sobre o cloreto de sodio sob sua forma hidratada :



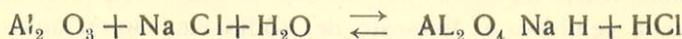
No tartarato de sodio, as hidroxilas alcoolicas entram em reação da seguinte fórma :



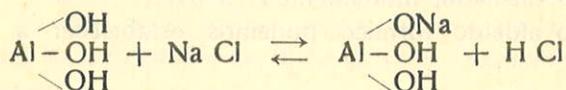
Na glucose, celulose etc., entra provavelmente em reação a hidroxila alcoólica.

Em vista dos resultados obtidos com material orgânico de constituição definida, estendemos os mesmos estudos ao sólo, empregando caolin, sólos altamente laterizados etc. Verificamos que qualquer suspensão de sólo submetido a distilação em pre-

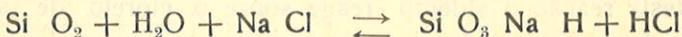
sença de cloreto de sódio, nos dá H Cl livre e podemos lançar mão deste método para determinar atividade livre do sólo. Dêste fáto obtemos a confirmação de que não é só o zeolito, de constituição definida que apresenta atividade nos sólos em geral. Todo e qualquer sólo pode, conforme as condições, apresentar reações segundo o esquêma de Kappen. Acreditamos que a propria alumina e seus derivados podem entrar em reação, da seguinte forma :



ou, em se tratando do hidróxido de aluminio :

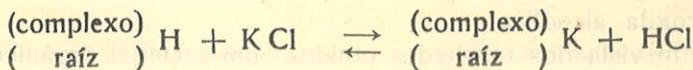


Também a sílica coloidal poderá apresentar a reação :



Devemos concluir que, para que se possa estabelecer o esquêma de Kappen é suficiente que haja a presença ou condições para a formação de hidroxilas no sólo, não sendo propriamente necessário o complexo alofânico.

O esquêma de Kappen aplica-se, como já vimos, para exprimir a atividade de um sólo e o mesmo se verifica quando fazemos reagir matéria orgânica com soluções de cloreto de sódio. No estudo da bioquímica é comum encontrarmos fenômenos idênticos e que se enquadram perfeitamente no esquêma citado. A acidificação de soluções salinas nutritivas empregadas na alimentação de vegetais recáe no mesmo esquêma da seguinte forma :

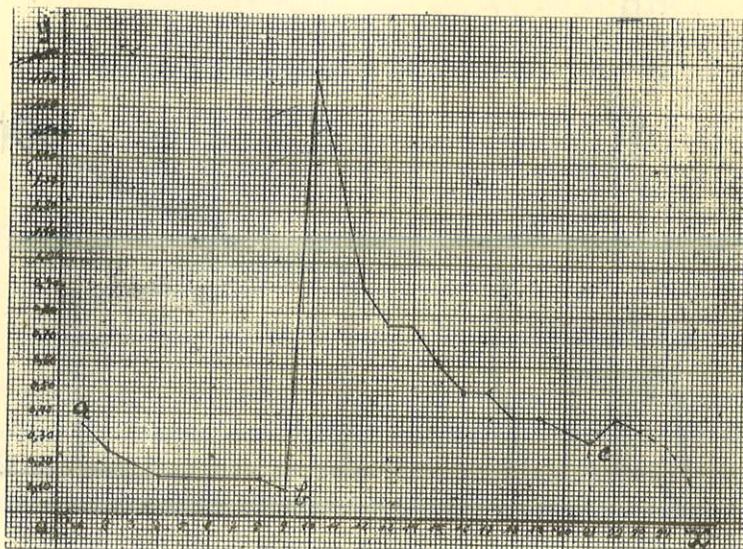


Já aqui verificamos a extraordinária semelhança entre a química do sólo e a bioquímica.

pregando fenolftaleina como indicador, obtendo-se um decréscimo na concentração ácida do destilado mais rapidamente. (Vêde quadro X e observações anexas).

### QUADRO X

Deslocamento do ácido acético pela destilação de uma solução de acetato de sódio com 5 grs, de sólo argiloso e pouco humoso, adicionado em *b*  
Exaltação do H pela oxidação em *c*.



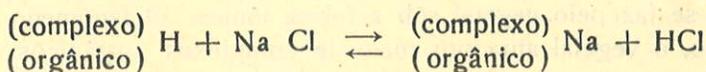
- x* — Representa o n.o de dosagens feitas, em 200 cms<sup>3</sup> do destilado.  
*y* — Representa o n.o de cms<sup>3</sup> de ácido dosado,  
*a b* — Curva representativa da destilação do Acetato de Sódio, para fins de eliminar o ácido livre.

Este método permite uma determinação do valôr H de solos com muita precisão e com relativa facilidade, mormente adotando-se dispositivos de nível constante, e baterias de destiladores. O emprêgo da solução concentrada é necessário para obter-se uma temperatura constante, dará igualmente dados constantes. Não nos podemos deter em maiores detalhes, apenas frizamos que raízes vegetais, compostos orgânicos em geral, que apresentam hidroxilas, nos darão reações idênticas,

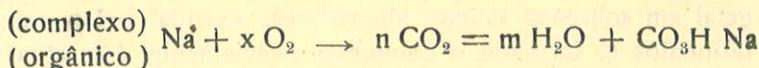
fornecendo distilados ácidos que permitem em muitos casos caracterizá-las. Evidencia-se também desta forma a identidade de comportamento do sólo e dos compostos orgânicos e complexos biológicos.

No organismo animal encontramos um fenômeno bem característico como consequente da reação segundo o esquema de Kappen e que já citamos anteriormente e que é o ácido clorídrico.

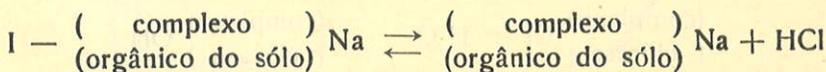
A reação se desenvolve da seguinte forma :



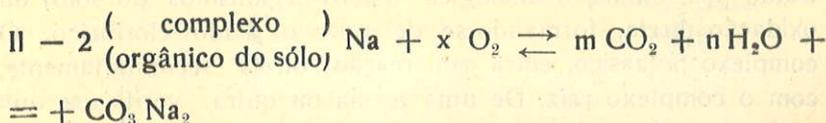
O ácido clorídrico nós encontramos no estômago, na concentração 0, 5% e o sódio, vamos encontrar no sangue sob a forma de bicarbonato de sódio. O bicarbonato de sódio é formado já como produto de oxidação do complexo orgânico sódico, da seguinte forma :



Em publicações anteriores já nos referimos a formação de sólos alcalinos de zonas áridas e que aqui podemos resumir nos seguintes esquemas :



O HCl formado é volátil, desaparecendo pela evaporação.



Temos nestas reações identidade com as que se desenvolvem no organismo animal, pois como no sólo, a custa do complexo orgânico, no estômago animal se forma HCl e, no sangue o meio animal essencialmente oxidante, a custa da oxi-

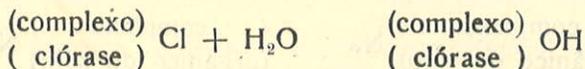
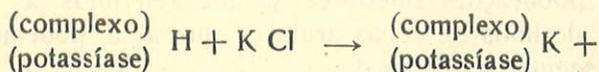
dação do complexo orgânico sódico, forma-se o carbonato e bicarbonato de sódio.

Como nos animais, também nos vegetais, o ácido clorídrico pode ser formado por intermedio dos órgãos digestivos dos mesmos, tal como as raízes que atuam sobre os sais e complexos do sólo. Nêste particular procuramos estudar o fenômeno da absorção seletiva, de cations e anions pelos vegetais, enquadrando o mesmo no esquêma de Kappen.

Em várias experiências nêste sentido chegamos a conclusão que muitas vezes a absorção seletiva de cations e anions não se faz pelo vegetal sob a forma iônica. O fenômeno é diverso, o vegetal atua por meio de complexos orgânicos, com verdadeira função de diastase, de ação específica.

Tal como aos fermentos em geral, podemos denominá-los de calcíase, o complexo em função específica sobre o cálcio, potassíase o de ação sobre potássio, sulfátase, fosfátase, (alguns dêstes já bem conhecidos e estudados) o de ação respetivamente sobre sulfatos e fosfatos.

Em alguns estudos fomos obrigados a concluir que o vegetal em soluções salinas alimentares, exsuda pelas raízes os fermentos e, formado o complexo previamente, êste atua sobre o sal da seguinte forma, em se tratando do cloreto de potássio.



O complexo cloro sendo orgânico, posteriormente é destruído pela oxidação biológica (micro-organismos do sólo) ou oxidação direta, formando-se de novo o ácido clorídrico. O complexo potássico, entra em reação direta secundariamente, com o complexo raíz. De uma forma ou outra, verifica-se que a absorção dos sais pelos vegetais, não se processa simplesmente pelo fenômeno osmótico.

As camadas *a b c d* (fig. 2) são as camadas verdadeiramente ativas das raízes vegetais e atuando como reagentes químicos, têm sua afinidade para os diferentes elementos necessários ao

desenvolvimento vegetal. Desta forma torna-se evidente, que, a camada menos saturada *d*, reaja sôbre *c* e esta sôbre a camada *b* e assim por diante.

As diferentes zonas das membranas vegetais vivas não estão expostas a ações puramente físicas, é necessário que se as compreenda como reagentes químicos muito diferentes em todos os diferentes pontos de penetração dos reagentes químicos. Trata-se de um todo, em constante reação.



Fig. 2

Para se compreender o fenômeno biológico, é necessário se admitir que as reações químicas, não só se desenrolam dentro das células como também nas próprias membranas, podendo estas ser de natureza completamente diferente, necessitando para a sua marcha de

determinados incentivos ou agentes de comando e que são os hormônios, fermentos etc.

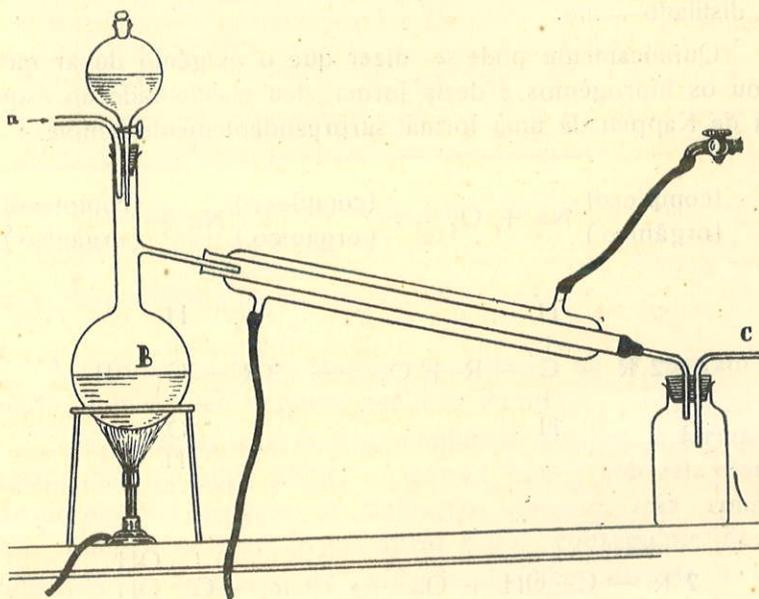


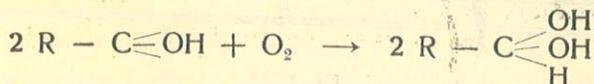
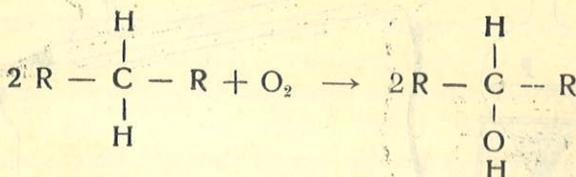
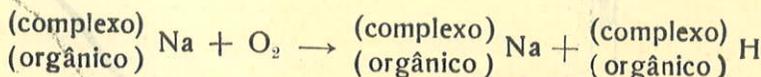
Fig. 3

Outro fator indispensável no desenvolvimento dos fenômenos biológicos é a oxidação e a oxido-redução. Verifica-se por exemplo que a assimilação seletiva de sais minerais pelos vegetais necessita do fenômeno de oxidação e oxido-redução.

Este fato explica-se facilmente uma vez que se lance mão do esquema de Kappen. A oxidação ao mesmo tempo que se desenvolve uma reação de complexo, segundo o esquema citado, dá a esta extraordinária mobilidade, mormente quando o complexo é orgânico. Praticamente pode se provar, que isto é um fato, fazendo-se a determinação do valôr H em um sólo rico em matéria orgânica, passando-se uma corrente de oxigênio ou de ar, através da suspensão de sólo da seguinte forma: (fig. 3)

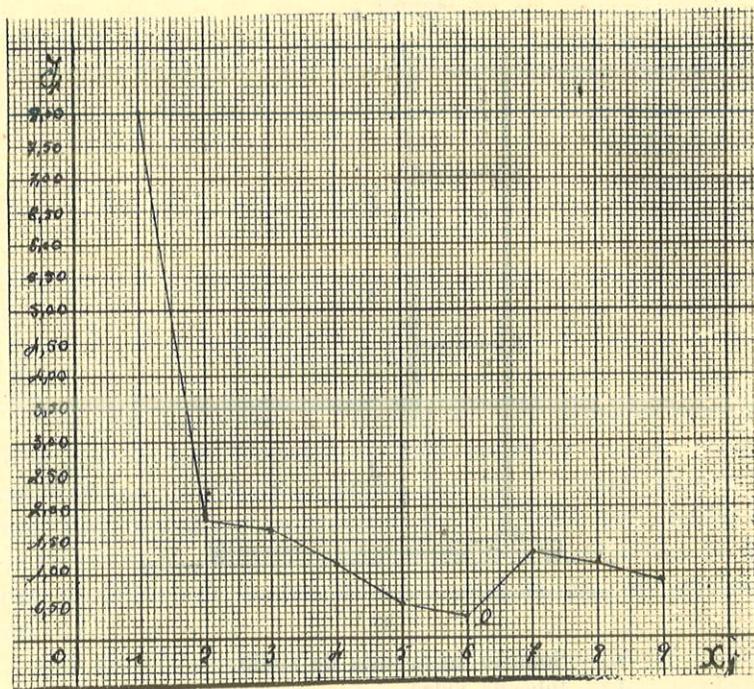
No balão *B* põe-se 5 grs. de sólo, 150 grs. de acetato de sódio e 200 cc. de água. Procede-se a distilação comum até que o distilado apresente reação neutra. Obtido o distilado neutro, liga-se com a trompa em *c* de formas que haja distilação ao mesmo tempo que borbulhe ar pela suspensão de sólo, através do tubo *a*. Verifica-se imediatamente que ha renovação de distilado ácido.

Químicamente pode se dizer que o oxigênio do ar mobilizou os hidrogênios e desta forma deu elasticidade ao esquema de Kappen de uma forma surpreendentemente simples:



## QUADRO II

Deslocamento do ácido acético, á frio, conforme mostra a figura 4.  
Exaltação do valor H pela oxidação em *e*.



$x_1$  — Representa o n.o de desagens feitas em cada 100 cms<sup>3</sup> da solução colhida em *d* (fig. 4),

$y_1$  — Representar o n.o de cms<sup>3</sup> de ácido dosado.

As hídroxilas formadas com a oxidação do ar, entram em reação, aumentando o poder zeolítico do sólo.

Nas equações que demos admitimos sempre a forma hidratada dos aldeídos, ácidos e cetonas, pois é sob esta forma que os mesmos reagem. A oxidação portanto, tráz consigo maior número de hídrogênios ativos e por conseguinte, desenvolvendo-se o fenômeno da oxidação, também ativa-se a reação do esquema de Kappen em sentido positivo.

Os dados analíticos e curvas demonstrativas foram executados pelo agrônomo Waldemar Mendes.

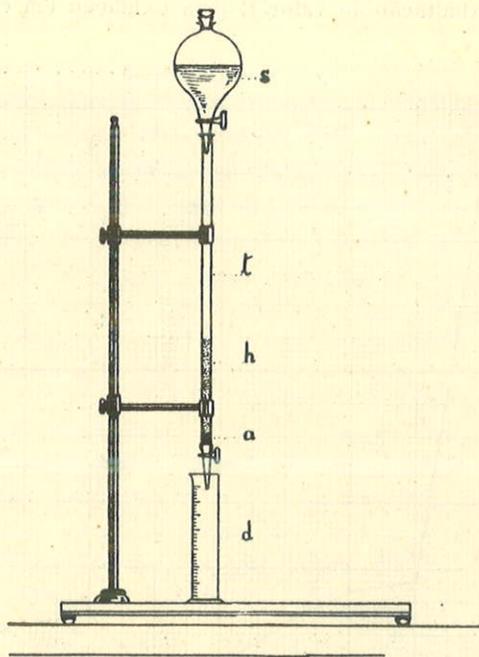


Fig. 4

- s — Solução de acetato de sodio  
 t — tubo de vidro  
 h — 5 grs. de solo bastante humoso  
 a — amianto

Antonio Barreto

# Revista de Agricultura

Caixa Postal, 60

PIRACICABA — ESTADO DE SÃO PAULO — BRASIL

Porte simples Registrada

Assignatura annual : . . . . .	.18\$000	20\$000
Assignatura para alumnos . . . . .	.12\$000	15\$000
Numero avulso. . . . .		5\$000

# Notas sobre o carvão (*Urocystis Hypoxidis* Thaxter) de *Hypoxis Decumbens*

A. P. VIÉGAS, Ph. D.  
Instituto Agronômico, Campinas

## HISTÓRICO

*Urocystis hypoxidis* (1) Thaxter foi pela primeira vez coletado e descrito por Thaxter em 1890, em New Haven, Connecticut, Estados Unidos da América do Norte. Este carvão foi encontrado, naquêlo país, atacando os ovários e pedúnculos de *Hypoxis erecta* L., hoje, *Hypoxis irsuta* (L) Coville (2). A diagnose em latim saiu publicada em Saccardo (3), um ano mais tarde.

Em 1892, Pazschke (4), trabalhando com material colhido por Ule no Brasil, referiu-se à mesma espécie parasitando os ovários de *Hypoxis*, sp. em Tubarão.

Recentemente, à margem da estrada de rodagem que vai de Serra Negra a Amparo, encontrámos o mesmo carvão produzindo as características deformações em as partes floríferas de *Hypoxis decumbens* var. *major*. Como até o presente não soubessemos nada sôbre o que haja sido publicado a respeito dêste organismo e suas relações patogênicas para com essa amaryllidacea, resolvemos publicar algumas de nossas observações.

## O SUSCETÍVEL

*Hypoxis decumbens* var. *major* parece ocorrer abundantemente em nosso Estado, mesmo fora de nossas linhas limítrofes.