

DETERMINAÇÃO DO VALOR T-S NA TERRA ROXA LEGÍTIMA E A APLICAÇÃO DA FÓRMULA VAGELER

J. E. de Paiva Neto

INTRODUÇÃO

No presente trabalho vamos estudar três questões: 1.^a, a aplicabilidade da fórmula Vageler para os cálculos do estado final da reação de troca do complexo sortivo da terra roxa legítima; 2.^a, o uso da percolação em lugar da agitação; 3.^a, a variação dos valores T — S em uma catena de terra roxa legítima (fig. 1).

As pesquisas sobre os fenômenos que contribuem para a acidificação dos solos, isto é, o acréscimo dos iônios H^+ em troca de outros catiônios, datam de mais de 50 anos. Hoje-em-dia admitem-se dois fatores como sendo os mais importantes para a progressão desse fenômeno, a saber: 1.^o, a água; 2.^o, o ácido carbônico. Podemos incluir aqui um 3.^o, a temperatura, este último muito importante também nos climas como o nosso.

O fator água age quimicamente no empobrecimento das bases do solo, onde a hidrólise ($HOH \rightleftharpoons H^+ + OH^-$) desempenha o papel principal.

Swanson (1) toma como exemplo uma suspensão de ortoclásio, cuja fórmula é a seguinte:



O ácido carbônico (2.^o fator) age, principalmente, como intensificador do primeiro, isto é, aumenta consideravelmente o poder agressivo da água sobre os componentes das rochas que dão origem ao solo. O ácido carbônico origina-se no solo principalmente pela respiração de micro-organismos, raízes, etc., ou mesmo pelas chuvas, que o trazem da atmosfera.

A temperatura (estação das águas e temperatura alta ao mesmo tempo), que em nosso meio tem grande importância, atua também como fator aditivo no aumento de intensidade das reações agressivas às rochas,

as quais, depois de desintegradas, vão dar formação ao solo. Com o progredir da desintegração das rochas, as reações vão também aumentando porque a superfície específica se vai crescendo enormemente.

Assim, com o mesmo grau de umidade, CO_2 e temperatura, a intensidade da reação por umidade de volume vai sempre aumentando.

Com o evoluer contínuo desse processo se pode chegar a encontrar um solo completamente lixiviado, do que temos muitos exemplos na terra roxa legítima. O magma diabásico chega comumente a conter 1000 ME de bases alcalinas e alcalino-terrosas, ao passo que o solo proveniente desse mesmo magma chega a conter 1 ME. Esta lixiviação, ou lavagem, é espantosa e, infelizmente, não raro se encontra em solos do tipo terra roxa em nosso Estado.

O fenômeno da lixiviação processou-se pela troca de equivalentes eletroquímicos, como demonstra o esquema apresentado na figura 2.

Segundo esse esquema, o íon H^+ é completamente responsável por tal processo. Outro fator importante no desenvolvimento dessa reação é o alto grau de seletividade que em geral possuem as micelas coloidais para com o catiônio H^+ . Esta diferença de seletividade para com este íon e os demais pode ser muito bem observada na terra roxa. Amostras de terra roxa legítima de $\text{pH} = 6,5 - 7,0$, portanto, sem Al^{+++} trocável, foram submetidas, por 5 vezes, a percolações com 100 cc de cada líquido da série seguinte: NH_4Cl N/1, álcool a 90%, CaCl_2 N/1, álcool a 90%, NH_4Cl N/1. Finalmente, uma percolação com álcool a 90% e duas com $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ N/1. Nestas duas últimas percolações foi titulado o valor T — S e o número encontrado foi idêntico ao de uma amostra do mesmo solo, porém sem sofrer as 25 primeiras percolações. Esta experiência revela bem a fixidez do H^+ , que, em o nosso caso, é igual a T — S. É a determinação deste índice T — S que vai servir para as nossas observações (*). O quadro I nos dá o índice pH e Al trocável das amostras da catena em estudo.

MATERIAL EMPREGADO

Como material para esse trabalho, tomamos uma catena de terra roxa legítima da Fazenda Experimental São José, em Ribeirão-Preto.

Essa catena compõe-se de 6 perfís (fig. 1), sendo os cinco primeiros com cinco horizontes cada um e atingindo uma profundidade de 3,5 — 4,0 metros; o 6.º, e último, perfil é composto de três horizontes e atinge somente 1,5 m de profundidade. As figuras 3, 4, 5, 6, 7 e 8 (curvas) nos dão os demais informes agro-geológicos, e mostram melhor situação desses perfís no terreno.

(*) $T = S + H + \text{Al}$; $T - S = \text{Al} + H$.

Em o nosso caso, o teor em Al trocável não existe, na maioria das amostras. Pode ser, portanto, considerado $T - S = H^+$.

MÉTODO E TÉCNICA EMPREGADOS NA DETERMINAÇÃO DE T — S

Usamos neste trabalho o $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ em solução normal para deslocar o catião H^+ do complexo sortivo. Empregamos o artifício da percolação em lugar da agitação.

Os tubos percoladores foram preparados com 10 gr de solo seco ao ar cada um (2). Em cada percolação usamos 100 cc da solução normal de acetato de cálcio. A percolação como artifício de extração foi por nós preferida não só pela economia de tempo como, principalmente, pela economia de reativos. Mais algumas vantagens podem ser observadas no trabalho já citado (2).

Damos no quadro I os valores determinados na 1.ª percolação (100 cc de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ N/1), 5.ª coluna, e, por agitação, 6.ª coluna.

Nesta última técnica empregamos a mesma relação entre solo e líquido (25 gr de solo e 250 cc de solução); porem, a concentração da solução de acetato de cálcio foi o dobro da primeira, isto é, 2 N (duplo normal).

Vê-se claramente a vantagem da primeira técnica. Assim continuamos a nossa experiência fazendo percolar, pelos 10 gr de solo, 8 vezes 100 cc de solução de acetato de cálcio N/1.

Em cada uma dessas percolações, separadamente, foi titulado o H^+ e assim pudemos observar que na oitava percolação a extração é praticamente total. Da sétima percolação em diante, já o CO_2 do ar começa, relativamente, a influenciar na titulação. As figuras 3, 4, 5, 6, 7 e 8 mostram esses valores até a 7.ª percolação.

EMPREGO DA FÓRMULA VAGELER NO CÁLCULO PARA OBTER O VALOR FINAL DA REAÇÃO

Devemos a Pauli e Valko (3) o emprego da equação hiperbólica em substituição à clássica equação parabólica de Freundlich (4) nos fenômenos de adsorção. Pauli e Valko obtiveram a simples equação hiperbólica seguinte:

$$y = \frac{x \cdot S}{x + q \cdot S},$$

onde: x = quantidade inicial de íônios que atuam como extratores;
 y = quantidade de ions que se armazenam ou ions permutados;
 S = valor final do poder sortivo ou permuta, e
 q = módulo de adsorção.

Vageler (5), quando ainda trabalhava nos laboratórios agro-geológicos de Buitenzorg, aplicou a equação acima nos fenômenos físico-químicos do complexo sortivo do solo.

Para isso, transformou a equação atrás em uma simples equação da linha reta: $f = K + q.a$, fazendo: $x = \frac{1000}{a}$, $y = \frac{1000}{b}$ e $S = \frac{1000}{K}$. Faz-se: $x_2 = 2x$. (No nosso caso: $x = 100$ ME e $2x = 200$ ME).

$$(1) K = 2b_2 - b_1$$

$$(2) q = \frac{b_1 - K}{10}$$

$$(3) S = \frac{1000}{K}$$

Assim facilmente se tem: S, K e q.

Para o nosso caso temos:

$x_1 = 100$ ME de íônios $Ca^{++}/2$ extratores;

$x_2 =$ valor de $x + 100$ ME de íônio $Ca^{++}/2$ extratores.

Titulando, temos: y_1 e y_2 .

$y_2 =$ soma da primeira titulação mais a segunda.

Com esses valores, obtemos b_1 e b_2 . Pelas fórmulas 1, 2 e 3 teremos:

q (como quociente diferencial $\frac{db}{da}$) e

S como valor final da reação.

No quadro II damos os valores finais S, encontrados experimentalmente depois de 8 percolações sucessivas: $y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6, y_7$ e y_8 . Os índices indicam a colocação na série de percolações e o seu valor é igual à soma das titulações antecedentes mais a do índice considerado. Portanto, os valores que aparecem no quadro II nada mais são que a soma de oito titulações sucessivas. Nesse quadro damos ainda os mesmos valores finais determinados pelo cálculo atrás exposto, usando somente os valores de y_1 e y_2 , isto é, os valores da 1.^a e da 2.^a percolações. Veremos que, praticamente, são idênticos, com a vantagem de se economizar grande quantidade de material e tempo. Damos, também na 3.^a coluna do quadro II, os valores de q (coeficiente diferencial da reação) encontrados com os valores de y_1 e y_2 .

VARIAÇÃO DE T — S NA CATENA EM APREÇO

Um dos fatores que, às vezes, nos facilita bem a explicação do caminhar dos íônios no solo é, sem dúvida, a topografia do terreno. Isto já tem sido por nós observado principalmente depois de adotarmos o critério da retirada da amostra segundo catenas. Aqui, mais uma vez, vemos que a topografia tem sua influência na distribuição do íônio H^+ trocável no solo. Deve, entretanto, ficar bem explícito que não dese-

jamos exagerar essa influência, pois que os fenômenos do metabolismo edáfico são sempre integrados por uma grande série de fatores e nunca tão unilateralmente.

Nos gráficos 3, 4, 5, 6, 7 e 8 vemos a situação de cada perfil. Consultando o quadro II, podemos observar que, quando o horizonte do perfil não é influenciado por mais de uma direção, o índice T — S aumenta à medida que a cota diminua. Isto pode ser observado no horizonte A dos perfis 400, 401, 402 e 403. O perfil 404 é influenciado por mais de uma direção, o que também acontece ao 405, pois está situado na baixada.

Nos horizontes B dos perfis 400, 401, 402, 403 e 405 nota-se sempre um acréscimo, à proporção que a cota diminua.

O perfil 404, horizonte B, ainda parece mostrar ser influenciado como o horizonte A do mesmo perfil.

Com exceção do perfil 405 A-C, os demais mostram, **em geral**, um decréscimo de T — S, à proporção que se aprofundam.

O perfil 405 A-C é, como dissemos, de uma baixada, e os horizontes, à medida que se aprofundam, vão chegando ao lençol de água; o horizonte B já está em parte abaixo do mesmo. Tudo o que expusemos nos autoriza a admitir que, quanto mais água percola pelo solo, tanto maior é o índice T — S.

No quadro I, última coluna, damos o teor em matéria orgânica total dessas amostras. Notamos que esses números brutos pouco tem que ver com o índice T — S, a não ser que admitamos diferenciações profundas da matéria orgânica nas amostras analisadas, o que, aliás, não é impossível.

No perfil 400, o horizonte A mostra 6,92% de matéria orgânica e o horizonte C, 1,02, justamente o inverso do índice T — S. O mesmo notamos nos demais, exceto o 405 A-C. Mesmo este perfil não mostra, em seus horizontes, diferenças tão acentuadas em matéria orgânica, como no índice T — S.

SUMMARY

The present work is a study of Vageler's formula $y = \frac{x \cdot S}{x + q \cdot S}$ for the determination of the final value of the reaction of the cation change in the sorptive complex of the soil. The author took the changeable H^+ of the soil as a cation to be examined. Samples studied by the author belong to a chain (a series of soil profiles with 5 horizons each) taken from the original red soil ("terra roxa") of the Ribeirão-Preto Experiment Station. In these samples, as a rule, H^+ changed could be considered = T — S, because the Al changed, as far as it existed, was traced in very low percentage, as can be seen in table I. For the determination of T — S, the author used a solution of $(CH_3COO)_2Ca$ N/1 (normal calcium acetate).

As a mean of extraction, the percolation of the solution of calcium acetate through a layer of soil was used instead of the shaking method. From what has been pointed out, it may be concluded that the application of the Vageler formula for the determination of the final value of this reaction is correct and of great advantage. A great amount of material and time is also saved.

Besides, the percolation in this kind of work offers a great advantage over the shaking method, consisting of the extraction of changeable ions from the sorptive complex of soil. It has also been observed that the index T — S in this kind of soil is affected by the topography and shows that the more the soil is percolated by water the larger will be the above mentioned index. It has also become evident that organic matter does not contribute in a great extent to the variation of the index T — S.

LITERATURA CITADA

1. **Swanson, C. O., P. L. Gainey e W. L. Latshaw.** The calcium content of soil in relation to absolute reaction. *Soil Science* **XVII**: 181-191. 1924.
2. **Paiva Neto.** Percolação ou agitação na química dos complexos sortivos do solo. *Bragantia* **2**:93-99. fig. 1-3. 1942.
3. **Pauli, W. e E. Valko.** *Em Elektrochemie der Koloide.* Pág. 1-647, fig. 1-163. Verlag von Julius Springer, Wien. 1929.
4. **Freundlich, H.** *Em Kapillarchemie.* Pág. 1-566, fig. 1-97. Akademische Verlagsgesellschaft M.B.H. Leipzig. 1930.
5. **Vageler, P.** *Em Der Kationen-und Wasserhaushalt des Mineralbodens,* pg. 1-336, Verlag von Julius Springer, Berlin, 1932.

QUADRO I

Comparação dos índices T-S determinados pela agitação com solução de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ 2 N e por uma percolação com o mesmo soluto, porem N/1. (colunas 5 e 6)

Perfis	pH internacional	Al trocavel	H+ trocavel	T-S percolado	T-S por agitação	Matéria orgânica %
400 a	6,92	nihil	4,55	5,11	4,55	6,96
b	6,41	"	5,13	6,01	5,13	2,22
c	5,96	0,01	5,37	7,07	5,38	1,63
d	5,96	nihil	5,05	5,50	5,05	1,28
e	6,39	"	3,51	3,60	3,51	1,02
401 a	6,11	"	7,59	7,77	7,59	3,93
b	6,56	"	4,59	5,07	4,59	2,65
c	6,30	"	4,40	4,70	4,40	1,91
d	6,13	"	4,13	3,67	4,13	0,56
e	6,00	"	4,05	4,04	4,05	0,58
402 a	5,79	"	8,49	8,78	8,49	3,69
b	5,87	"	6,80	7,21	6,80	2,50
c	6,22	"	4,99	5,36	4,99	1,53
d	5,20	0,01	6,54	7,04	6,55	1,43
e	6,30	nihil	4,58	4,35	4,58	0,83
403 a	5,27	0,11	9,48	11,23	9,59	3,25
b	4,67	0,23	8,32	9,06	8,55	1,96
c	5,70	0,01	6,92	7,74	6,93	1,61
d	5,74	0,10	6,99	8,24	7,09	1,28
e	5,86	nihil	4,81	5,36	4,81	0,86
404 a	6,55	"	5,70	6,62	5,70	3,03
b	6,26	"	5,55	6,28	5,55	1,24
c	6,26	"	4,50	5,46	4,50	0,92
d	6,43	"	3,08	4,16	3,08	0,70
e	6,52	"	3,45	3,46	3,45	0,51
405 a	5,96	0,01	10,11	9,04	10,12	2,89
b	5,14	0,31	14,40	17,40	14,71	3,55
c	4,71	0,47	13,20	18,91	13,67	3,60

QUADRO II

Determinação de T — S pelo $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ N/1

Perfis	Y_1 1.ª perco- lação. ME% gr de terra seca a 110°	Y_2 1.ª e 2.ª percolação ME% gr de terra seca a 110°	q coeficiente diferencial	Valor final calculado	Valor final encontrado experimental- mente (8 per- colações)
400 a	5,11	7,09	11,0	11,63	11,78
b	6,01	7,97	8,2	11,90	13,04
c	7,07	9,16	6,4	12,99	13,64
d	5,50	7,30	11,0	10,87	11,58
e	3,60	5,01	15,6	8,20	8,43
401 a	7,77	10,45	6,6	15,87	16,06
b	5,07	7,23	11,8	12,66	10,78
c	4,70	6,86	13,4	12,66	10,05
d	3,67	5,28	16,6	9,43	9,19
e	4,04	5,81	15,0	10,31	9,24
402 a	8,78	11,02	4,6	14,70	15,10
b	7,21	9,26	6,2	12,99	12,95
c	5,36	6,93	8,4	9,90	10,02
d	7,04	8,87	5,9	11,99	12,05
e	4,35	5,69	10,8	8,20	8,16
403 a	11,23	13,98	3,6	18,87	19,02
b	9,06	11,74	5,0	16,67	16,89
c	7,74	10,05	6,1	14,70	14,62
d	8,24	10,55	5,2	14,49	14,58
e	5,36	7,09	9,0	10,42	10,23
404 a	6,62	8,39	6,4	11,49	11,66
b	6,28	8,24	7,6	12,05	12,83
c	5,46	6,97	8,0	9,71	11,23
d	4,16	5,48	11,6	8,06	8,97
e	3,46	4,74	15,6	7,52	7,83
405 a	9,04	11,39	4,6	15,38	15,47
b	17,40	21,02	2,0	26,67	26,84
c	18,91	23,09	2,0	30,30	29,33

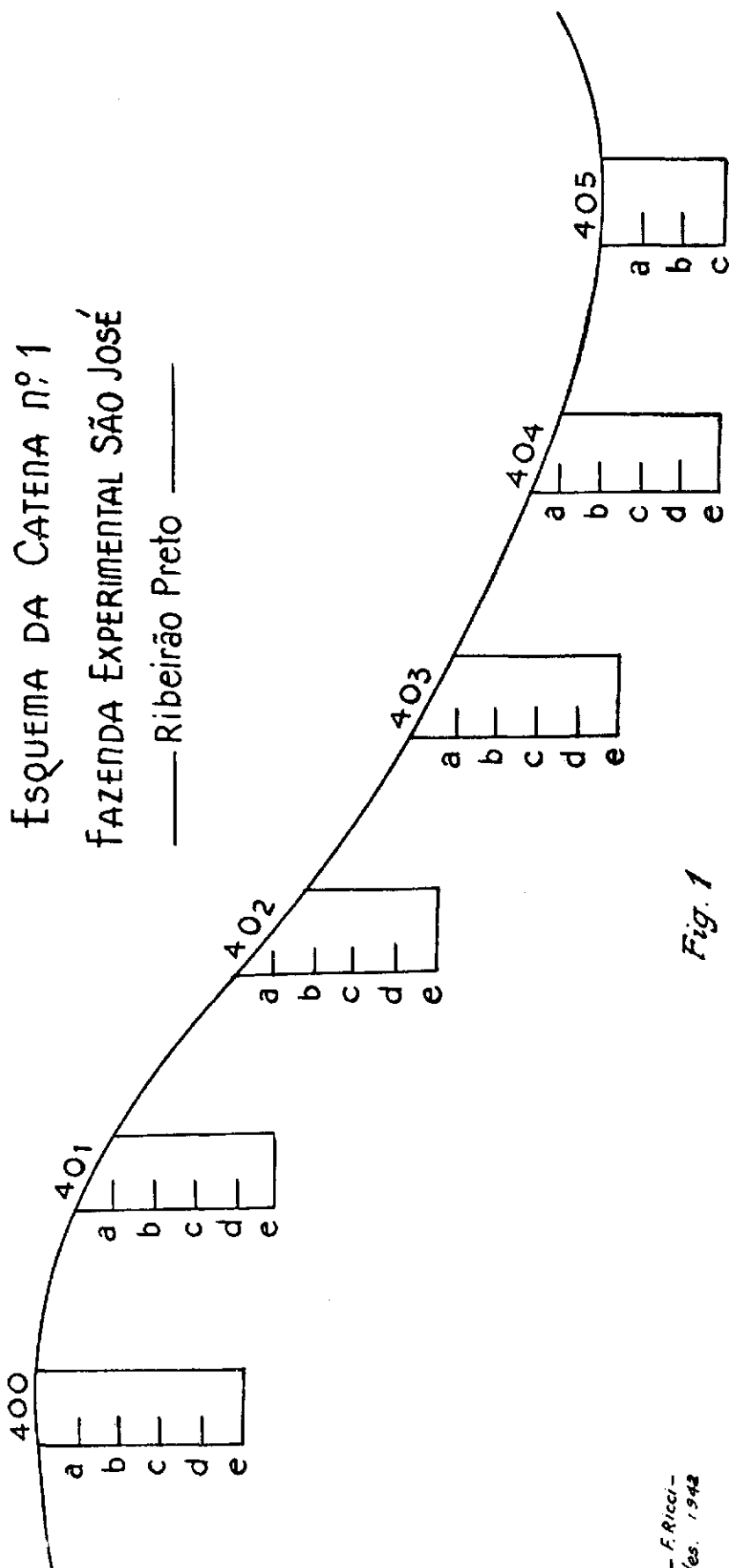
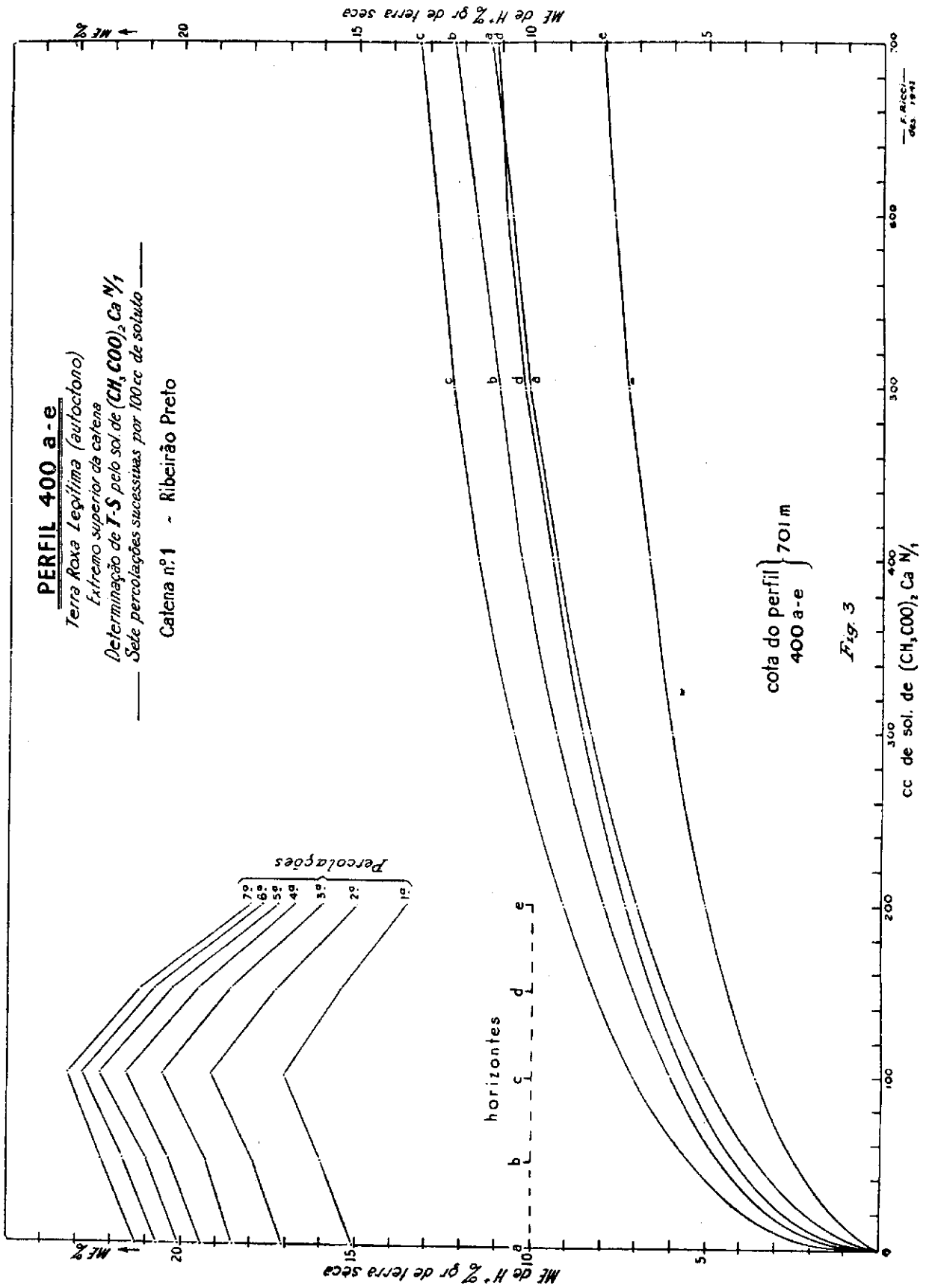


Fig. 1



PERFIL 401 a-e

*Terra Roxa Legítima (colúvio influenciado só por uma direção)
Determinação de T-S pelo sol. de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca } \frac{N}{1}$
Sete percolações sucessivas por 100 cc de soluto*

Catena n.º 1 - Ribeirão Preto

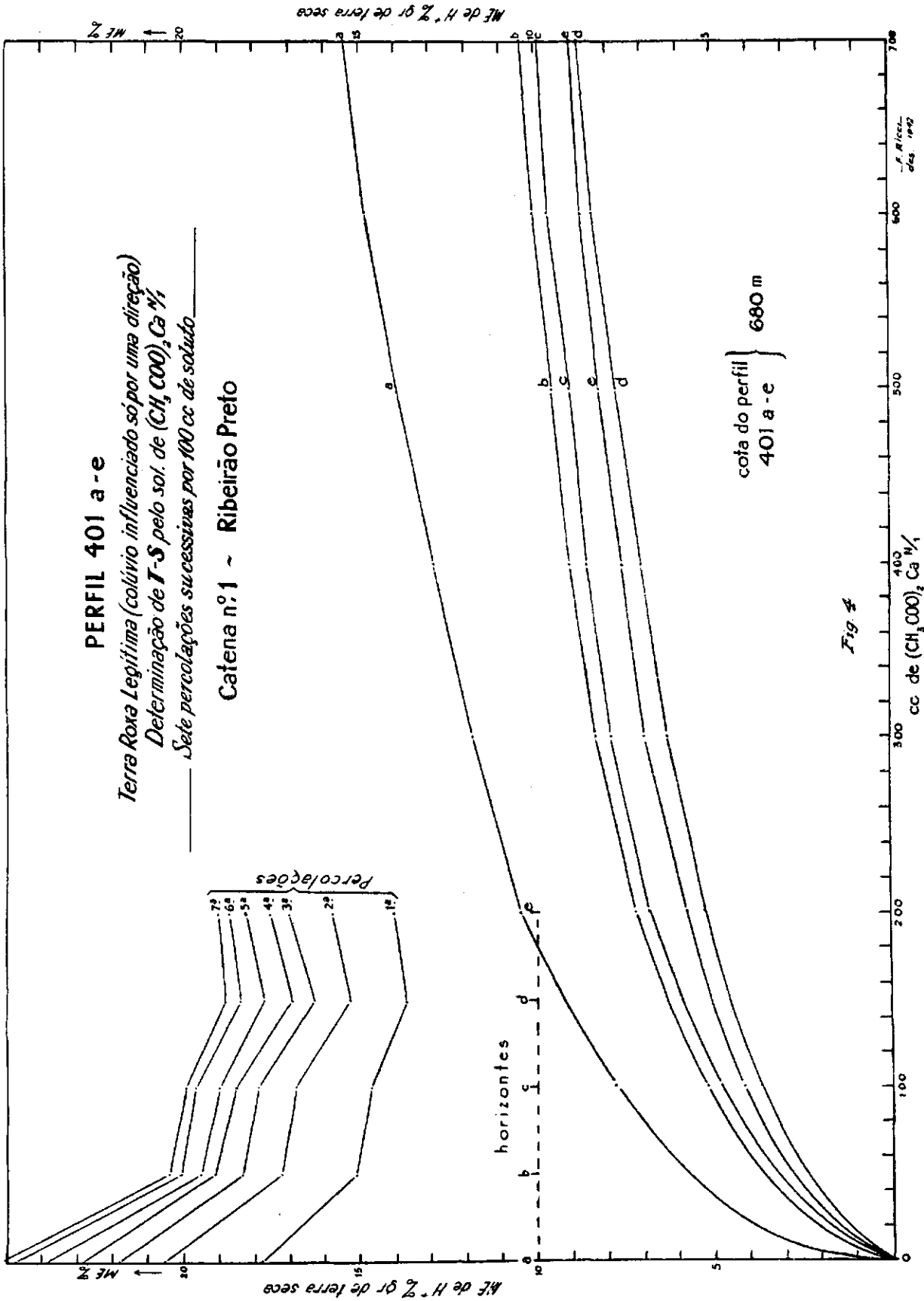


Fig. 4

cc de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca } \frac{N}{1}$

F. Ricci -
dez. 1942

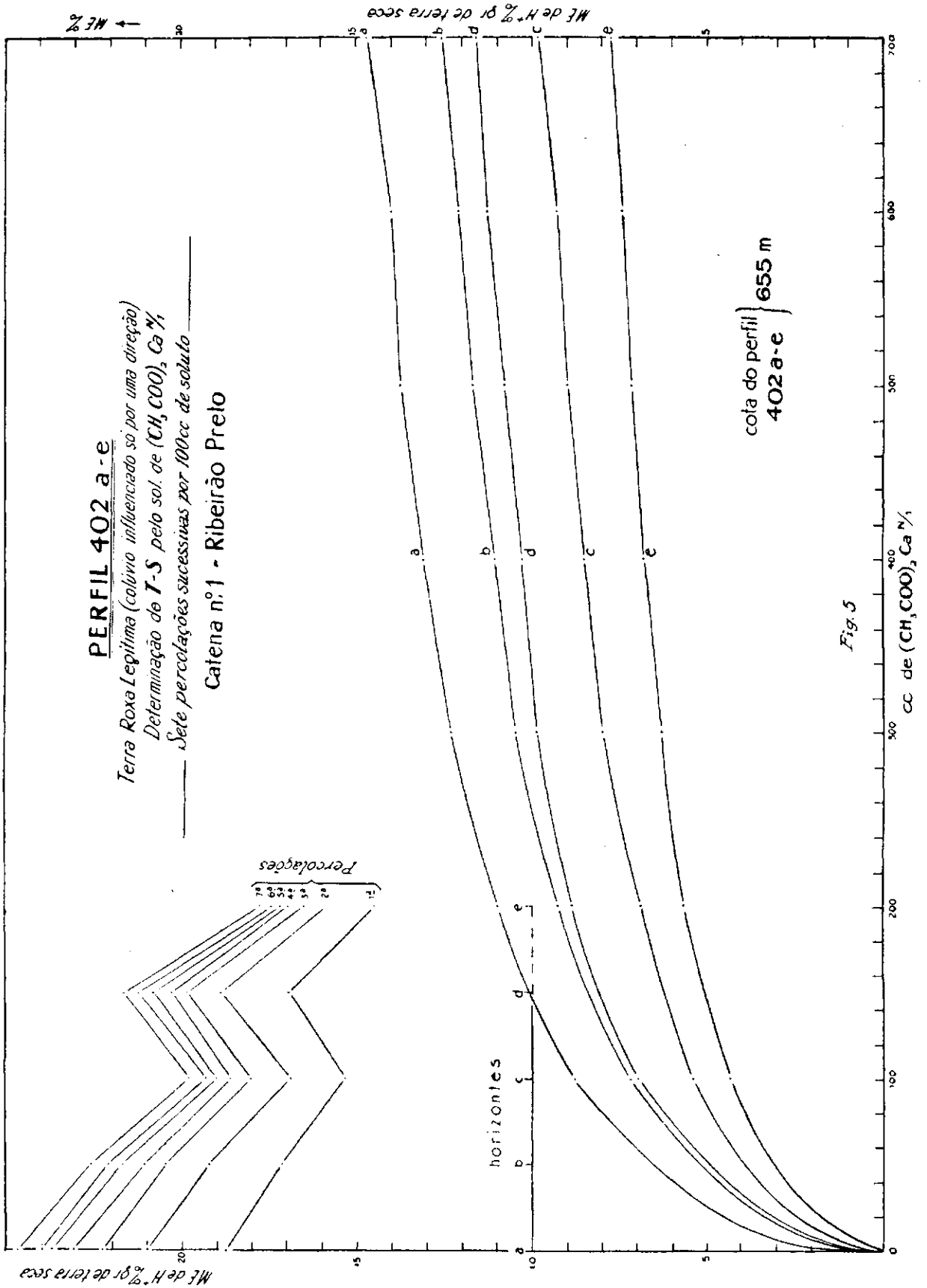
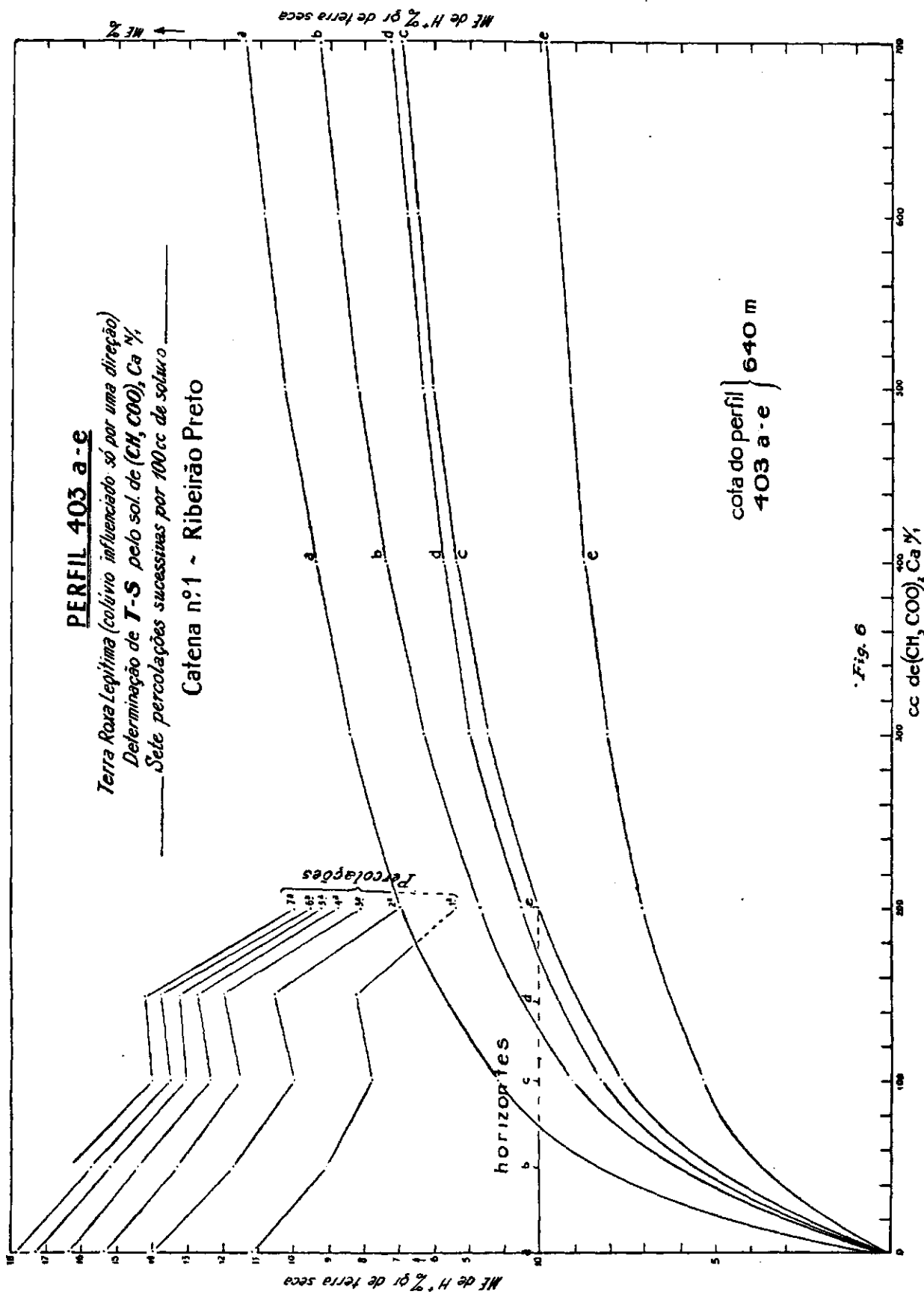


Fig. 5



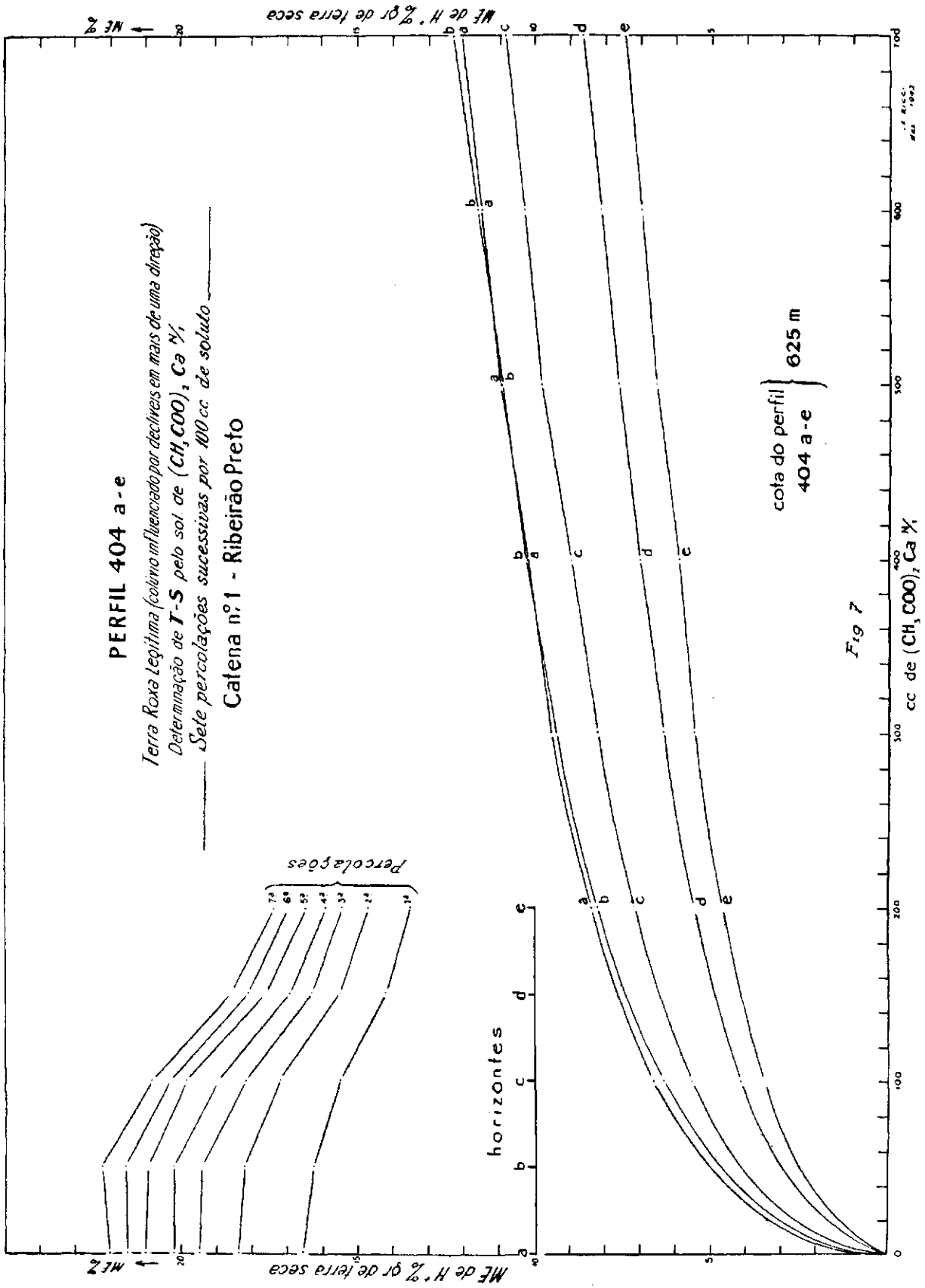


Fig 7

