

PERCOLAÇÃO OU AGITAÇÃO, NA QUÍMICA DOS COMPLEXOS SORPTIVOS DO SOLO

Paiva Neto

A percolação como técnica para a extração dos elementos trocáveis do solo foi introduzida posteriormente à agitação.

A-pesar-de novidade, foi, entretanto, muitas vezes preterida a-fim-de ceder lugar à agitação. Esta última, foi e continua sendo usada pelos maiores pedologistas e químicos agrícolas, tais como: Wiegner; Rammann; Swan Oden; Sigmond; Hissink; Kappen; Jenny; Behrens; Gedroig; Van Benemelen; Meyer; Mitscherlich; Mattson e outros, empregando agitadores mecânicos especiais, e, como frascos de agitação do material, as garrafas de Stohmann. Qualquer laboratório de estudos de solo possui essa aparelhagem.

Assim, a amostra de solo e o líquido extrator, depois de agitados por algum tempo (podendo este variar muito), eram filtrados até obtenção de líquido cristalino e, então, procedia-se à análise no filtrado. Em virtude de se estabelecer, depois de certo tempo, um equilíbrio entre o soluto e o solo (ação das massas), não se tornava possível maior extração dilatando o tempo de agitação. Era preciso, portanto, aumentar ao infinito o volume do soluto, para que se extraíssem totalmente os trocáveis (*). Tal processo, não é nem prático nem econômico, muito menos ainda, técnico. A-fim-de trazer certa solução ao problema, seria necessário que a amostra sofresse extrações sucessivas, em se usando, todas as vezes, soluto novo. Para isso, filtra-se o produto da primeira agitação, transferindo, novamente, o resíduo do filtro para o frasco de Stohmann, com soluto extrator novo. Qualquer técnico que trabalhe em laboratório químico, conhece bem a lei de progressão das lavagens sucessivas de um precipitado. Entretanto, esta técnica é difícil e peca em vários pontos, sendo um deles a dificuldade da transposição total do resíduo do filtro,

(*) O resultado final dessa reação também pode ser obtido por simples cálculo hiperbólico. Sendo assim, basta determinar dois pontos por meio de duas agitações.

para ser novamente agitado. O caso de se retornar o resíduo para a garrafa Stohmann, conjuntamente com o filtro, também não resolve o problema de forma satisfatória, pois dificulta a marcha analítica e ocasiona erros no resultado final. Já na segunda ou terceira agitação, a massa de papel de filtro é grande, obrigando, assim, o operador a aumentar o volume do soluto novo. Ainda mais, o poder sorptivo das fibras de celulose, que constitui o papel de filtro, começa a pesar nos resultados da análise. A técnica de agitação peca também por forçar o material a uma peptização mecânica excessiva. Conforme o líquido extrator e o tipo de solo a ser pesquisado, a peptização chega a tal ponto, que se torna difícil a obtenção de boa filtração.

Em vez de filtrar o material agitado, podia-se decantá-lo. Esta técnica é, todavia, demorada e em certos casos impraticável. A decantação é grandemente facilitada pela centrifugação, processo esse que nos proporciona, por vezes, boa ajuda. Contudo, não modifica o que o material já sofreu durante a agitação. Outro fato que dificulta a marcha analítica, é, geralmente, o grande volume de líquido a ser manipulado.

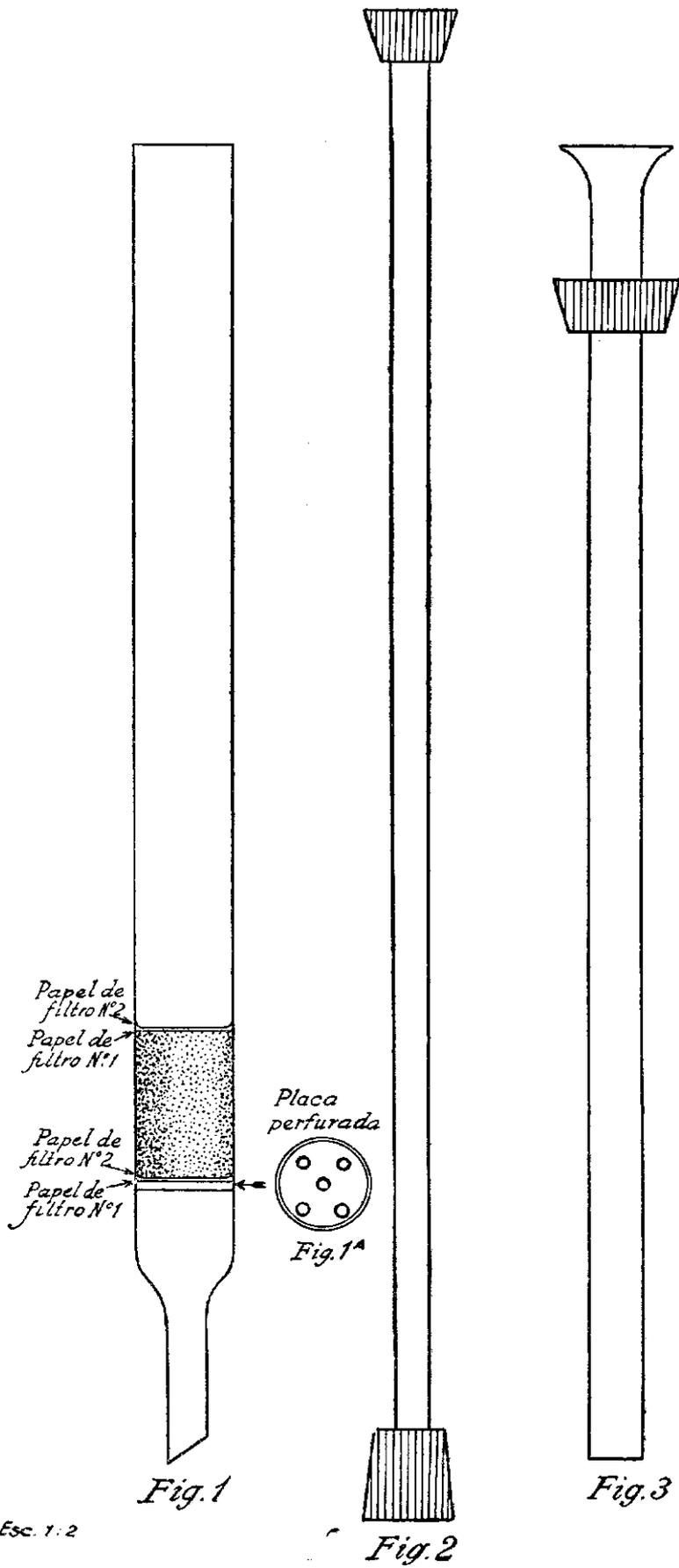
Esbarrando com as dificuldades citadas acima, o autor procurou estudar a viabilidade do processo de percolação, a fim de determinar até que ponto elas poderiam ser removidas, levando em conta os nossos tipos de solo. Depois de grande soma de ensaios, estudando e modificando por inúmeras vezes a nova técnica, chegou-se a um resultado bem satisfatório, e que deu motivo à publicação deste trabalho.

A PERCOLAÇÃO

A percolação nada mais representa que uma simples filtração; é a passagem de um sistema líquido através de um sistema sólido disperso. Com esta simples operação, podemos obter resultados sumamente interessantes nas mais diversas disciplinas científicas. Aquí, vamos tratar desse processo tão simples e eficiente para a pesquisa do complexo sorptivo dos solos, em substituição à velha e conhecida prática de agitação. Antes do mais, devemos observar a fig. 1, que mostra esquematicamente o tubo percolador "standard", por nós usado. Após algumas experiências práticas, concluímos que podem ser consideradas dimensões adequadas para tubos percoladores, aproximadamente as seguintes:

diâmetro/altura de $\frac{2 \text{ cm}}{30 \text{ cm}}$ a $\frac{3 \text{ cm}}{30 \text{ cm}}$. Pormenores importantes, pois

tubos finos demais dificultam muito a manipulação. Com tubos de grandes diâmetros, não somente se perde a pressão do líquido em altura, como



tambem o disco de papel se torna muito movel podendo sair e elevar-se no momento de ser colocado o soluto, e a amostra entrar em turbilhonamento. Na figura 1, observamos nitidamente como manter a amostra de terra no tubo, isto é : o cilindro formado pela amostra de solo permanece fixo, entre discos de papel de filtro, circunstância essa que evita as partículas sofrerem turbilhonamento ao ser adicionado o líquido. Manter a amostra sem que ocorra turbilhonamento, é ponto básico da técnica, pois, sem esse particular, não poderão ser obtidas sempre camadas sucessivas de líquido novo. Desse modo, há uma lavagem instantânea, ininterrupta e completa das camadas sucessivas da amostra do solo. A maior ou menor extração dos iônios em estado sorptivo, depende, naturalmente, de vários fatores. Dentre os principais, citaremos os seguintes : 1.º, a espécie do líquido extrator ; 2.º, a quantidade do mesmo ; 3.º, granulação ou agregação maior ou menor da amostra (no nosso caso, solos) ; 4.º, espaço de tempo que gastou para percolar o líquido ; 5.º, temperatura. Note-se, que esses mesmos fatores influenciam de forma bem mais desfavoravel quando tratados pela agitação.

A percolação é igualmente aplicada em nossos laboratórios, para o estudo da fixação dos vários iônios no mesmo complexo sorptivo.

TÉCNICA RECOMENDADA PARA COLOCAR A AMOSTRA NO TUBO PERCOLADOR

Sendo o tubo perfeitamente cilíndrico e estando a placa perfurada (fig. 1.^a) no esquadro com as suas paredes, a colocação dos discos de papel de filtro é muito facil. O primeiro disco deve ter o diâmetro exato do tubo e ficar completamente colado à placa perfurada ; o segundo deve ser pouco maior para que as bordas fiquem voltadas (± 1 mm) e aderentes à parede ; isto se consegue facilmente com a ajuda do êmbolo (fig. 2).

Depois de colocados os dois discos de papel de filtro sobre a base ou placa perfurada (fig. 1.^a) do tubo percolador, introduz-se a amostra de terra por meio de um funil (fig. 3) de haste longa, e cujo diâmetro seja de mais ou menos 8 a 10 mm ; assim, a amostra corre perfeitamente, sem perigo de o funil ficar obstruido.

A quantidade de terra a ser colocada, depende da pesquisa a ser realizada e tambem do tipo de solo. Em solos ricos, isto é, com mais de 10 a 15 ME de bases por 100, bastam 10 gr ; no caso de solos com teores abaixo desse limite, deve-se aumentar o peso da amostra.

Enfim, depois de colocada a amostra de solo, vai sobre ela o 1.º disco de papel, de diâmetro idêntico ao tubo, e mais um segundo, de

diâmetro maior, de forma a ficarem as bordas voltadas (analisar fig. 1). Este segundo disco deve ser ainda aplicado com auxílio do êmbolo (fig. 2). (*) Ao assentar os discos de papel sobre a terra, com ajuda do êmbolo, devemos ter cuidado para não calcar a amostra. Isto posto, está o tubo pronto para funcionar (**). O líquido deve ser introduzido por meio de uma pipeta; assim se procede com maior segurança. A coluna do líquido deve sempre ser mantida o mais alto possível. Com isso se obtém naturalmente maior rapidez na filtração, o que, em geral, é desejado. Às vezes, o material é por demais impermeável, como certos solos muito húmidos ou argilosos; neste caso, a amostra pode ser diluída com areia lavada (quarzo); procedendo assim, consegue-se uma rede de capilares de maior diâmetro e, portanto, de mais fácil filtração.

Há já quase dois anos estamos trabalhando com o método em apreço, na pesquisa dos complexos sorptivos de nossos solos, e cada vez mais nos convencemos de seu valor e simplicidade de manejo. Em alguns de nossos ensaios para o estudo do complexo sorptivo da terra-roxa legítima, uma única amostra de solo (10 gr) já chegou a sofrer 40 lavagens com diferentes líquidos, e sem perda de material. Tal estudo seria impossível se fosse usada a agitação.

No terreno de pesquisas dos complexos sorptivos do solo, a técnica de percolação supera a da agitação em qualquer ponto, seja na exatidão dos resultados, seja na economia de material, ou ainda na economia de tempo.

DINÂMICA DO LÍQUIDO EXTRATOR AO PERCOLAR ATRAVÉS DOS CAPILARES FORMADOS PELAS PARTÍCULAS DO MATERIAL SÓLIDO

Nas pesquisas realizadas em nossos laboratórios, o material sólido (amostra de terra) é constituído de partículas menores do que 2 mm, e denominado "terra fina". Num dos tubos descritos acima, foram adicionadas 10 gr de terra fina. Ao sofrer a percolação por meio de 100 cc de NH_4Cl N/1, considerando o tipo de solo, o líquido que percolou, extraiu no mínimo 70 a 80% das bases em estado sorptivo. Nas mesmas condições, isto é, usando a mesma quantidade de terra e de líquido, obtivemos sempre resultados concordantes. A seguir, se lavarmos o material com mais ou menos 100 cc de álcool a 90%, vamos notar que

(*) O aperfeiçoamento desta técnica, devemos à habilidade de nosso ajudante de laboratório, sr. Décio Jorge de Lima.

(**) Os nossos auxiliares de laboratório, que trabalham nesse processo, não gastam mais de 1 minuto para aprontar cada tubo. Os discos de papel já se encontram em estoque, cortados previamente por meio de matrizes.

após a percolação da quantidade aproximada de 50 cc, os íons Cl^- já praticamente não existem mais no restante dos centímetros cúbicos de álcool a percolar. Para identificar os íons Cl^- podemos usar como reativo um soluto de AgNO_3 a, mais ou menos, 2%.

Este fato ilustra bem o dinamismo que se estabelece no sistema. Outro exemplo, de grande importância tanto no campo técnico, científico ou econômico, é o seguinte: a amostra que está situada no tubo, é de terra-roxa legítima; fazemos percolar 100 cc de HNO_3 N/8 em soluto alcoólico. No percolato vamos observar que a extração das bases sorptivas foi de 100%. Ainda mais, vamos notar que esse solo continha 36 a 38 ME de bases sorptivas por 100 gr; portanto, as 10 gr de solo postas no tubo continham 3,6 a 3,8 ME de bases e o ácido usado para essa expulsão, só foi de, aproximadamente, 13 ME, assim:

$$\frac{\text{bases}}{\text{ácidos}} = \frac{3,7}{13} = 1 \text{ de bases para } 3,5 \text{ de ácido ou } 1:3,5.$$

Do exposto se deduz que podemos dosar as bases sorptivas de 1.200 amostras de solo tipo terra-roxa legítima, gastando somente 1 litro ou 1.000 cc de HNO_3 de PE = 1, 414 (ácido nítrico pró análise encontrado no comércio).

O emprego do insignificante número de ME de H^+ para a extração de 100% das bases sorptivas, mostra, mais uma vez, o dinamismo que se estabelece entre as partículas de solo e o líquido que percola.

A temperatura do líquido ao percolar era de 25 a 27° C (ambiente).

Temos como projeto, estudar o assunto empregando temperaturas acima das do ambiente e então esperamos obter menor gasto de íon H^+ para efeitos idênticos.

A amostra, depois de sofrer a percolação, retem ainda uma parte do soluto (retida por capilaridade), a qual deve ser removida por meio de nova percolação, usando álcool etílico a 90%.

Neste caso o líquido capilar é ácido e sua remoção total pode ser controlada por meio de azul de bromotimol (*).

Nesta última experiência, se juntarmos ao primeiro líquido percolado (100 cc HNO_3 N/8) o segundo de lavagem (\pm 100 cc de álcool a 90%), podemos fazer volume e titular exatamente o total das bases extraídas. Este método já se encontra em uso em nosso laboratório para o estudo do complexo sorptivo. Com o uso dos tubos percoladores, podemos observar e medir fenômenos que passariam completamente despercebidos se

(*) Este reativo deve ter cor tendendo para o azul e não para o verde.

aplicássemos a agitação. Como exemplo, podemos citar o aumento do volume que sofre a terra-roxa legítima (em geral, todo o solo mais ou menos argiloso) ao ser percolada por líquidos fortemente alcalinos. A amostra sofre uma forte peptização quando é percolada por um soluto de NaOH N/1 ; entumece e chega a aumentar de 20% o seu volume.

É muito interessante, que, nesse tratamento, a amostra, a-pesar-de perder boa parte da matéria orgânica e hidróxidos de alumínio, o seu poder sorptivo ainda cresce muito, chegando a duplicar, como temos observado em grande número de casos (*). Fato muito interessante para os nossos estudos, por se tratar de terra-roxa e o aumento chegar a 100%.

SUMMARY

For the study of the physical and chemical properties of sorption-complex of soils, an improved technique of the percolation method is described. This improvement is of easy manipulation, time saving, economical and well suited for the study of ion-fixation.

(*) Este fenômeno de aumentar o poder sorptivo dos colóides minerais (argilas) quando tratados por iônios OH^- , foi observado entre outros, por Mattson, S. M. (Die Beziehungen zwischen Ausflockung, Adsorption u. Teilchenladung mit besonders Beruecksichtigung der Hydroxylionen) pg. 33:46-1922.