

# CURVAS DE TITULAÇÃO E CAPACIDADE TAMPÃO DOS SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO. I - SOLOS SÔBRE O ARQUEANO, DEVONIANO E GLACIAL

G. RANZANI

Assistente Auxiliar da Secção Técnica de "Química Agrícola

## INDICE

Introdução . . . . .	144
Curvas de titulação . . . . .	144
Sistemas tamponados . . . . .	145
Curvas de titulação e capacidade de tamponamento dos solos . . . . .	147
Descrição dos solos . . . . .	148
Descrição do método . . . . .	148
Resultados experimentais e discussão . . . . .	149
Bibliografia citada . . . . .	150

## INTRODUÇÃO

Pouco ou quase nada se tem feito no Estado de São Paulo, com relação à estudos sistemáticos do problema apresentado pela acidez crescente das nossas terras cultivadas.

Não temos conhecimento da existência de algum programa de calagem, de extensão estadual, permanecendo ainda entre nós, como um dos poucos paladinos dessa importante questão, o professor José de Mello Moraes, que, em suas aulas (MALAVOLTA, 1951), constantemente põe em posição de destaque, essa prática tão carinhosamente conduzida nos Estados Unidos da América do Norte, e em quase todos os países Europeus.

Julgamos acertado iniciar um programa de calagem aos nossos solos ácidos, pelo estudo das curvas de titulação por eles fornecida. O presente trabalho, está dedicado a êsse assunto, parcialmente abordado, com 3 tipos de solos do Estado de São Paulo.

## CURVAS DE TITULAÇÃO

As titulações potenciométricas de solos têm servido à determinação do ponto de equivalência dos ácidos argilosos que contém (PURI e ASGHAR, 1938). Evidentemente êsse ponto de equivalência não se faz a pH 7, mas a algumas unidades acima, para o lado da região alcalina da escala pH. Tira-se essa conclusão pelo simples fato de os solos apresentarem uma ionização aparente com valor próximo à do ácido Acético . . . (pK = 4,74).

As curvas de titulação potenciométrica dos solos oferecem oportunidade à determinações da capacidade de tamponamento por eles apresentada. Esta última é tida como uma das principais características do solo, a ser levada em conta nos problemas de calagem.

Segundo MARSHALL (1949), as interpretações das curvas de titulação dos solos não tem encontrado bases teóricas adequadas que as suportem. Verifica-se, contudo, que medidas dessa natureza constituem abundante documentação científica e que, em alguns casos, constituem fonte auxiliar, no julgamento das propriedades dos solos, a partir dos dados experimentais

E' o próprio MARSHALL (1949) quem afirma que o comportamento da Caolinita é bem próximo do apresentado pelos ácidos fracos solúveis: "Over a considerable range on the acid side of the point of equivalence, the titration curves for 10%

and 1% suspensions curves generally approach each other more closely, and the free clay acids give pH values which are related to concentration in much the same way as those of soluble weak acids".

Nessas condições, os solos, apresentando dominância na fração argila dos materiais Caoliníticos, permitem a interpretação das propriedades reveladas pelas curvas de titulação, com relativa segurança.

Nos solos do Estado de São Paulo, a situação é de dominância da Caolinita ou de materiais que se comportam à semelhança desta, como se pode verificar pelos trabalhos de PAIVA NETO (1941 e 1942).

### SISTEMAS TAMPONADOS

Os sistemas tamponados são misturas bimolares dotadas de certa resistência à variação do pH, quando em presença de ácido ou de bases. Aos tampões é atribuída a função reguladora de manifestação da reação dos fluidos biológicos, permitindo nestes relativamente grandes quantidades de ácidos ou de bases, sem contudo comportar um abaixamento ou elevação do pH, correspondente às quantidades presentes. Como exemplos, temos nos sucos celulares vegetais: os fosfatos, ( $H_3PO_4 - BH_2PO_4$ ), ( $BH_2PO_4 - B_2HPO_4$ ) e ( $B_2HPO_4 - B_3PO_4$ ) e os carbonatos, ( $H_2CO_3 - BHCO_3$ ) e ( $BHCO_3 - B_2CO_3$ ), que, entre outros, são sistemas tamponados ativos, nos processos biológicos.

Todo sistema tampão vem governado pela proporção sal/ácido ou sal/base presente e a concentração máxima para o tampão é para a presença de quantidades equivalentes desses dois componentes.

Se considerarmos um ácido HA em presença dum seu sal BA, e supondo-se que a concentração total do ácido seja S, temos,

$$S = | HA | + | A^- |$$

Mas a constante de ionização do ácido é,

$$K_a = \frac{| H^+ | \cdot | A^- |}{| HA |}$$

donde tiramos que

$$|A^-| = \frac{|HA|}{|H^+|} \cdot K_a$$

portanto,

$$\frac{|A^-|}{S} = \frac{K_a}{|H^+| + K_a}$$

Chamando de  $a$  o valor da relação  $|A^-|/S$ , temos para o ácido,

$$a = \frac{K_a}{K_a + |H^+|}$$

donde

$$|H^+| = K_a \cdot \frac{1 - a}{a}$$

e, portanto,

$$pH = pK_a + \log \frac{a}{1 - a}$$

resultado êsse que pode ser assim representado :

$$pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

em que  $C_s$  é a concentração do sal e,  $C_a$ , a concentração do ácido.

Para  $\alpha = 0,5$ , existe 50% de dissociação e o pH identifica-se com o valor pKa. Esse é o ponto central da curva de tamponamento e refere-se ao máximo de capacidade tampão.

Para cada ponto da curva de titulação dum sistema, a tangente revela o tamponamento existente; a tangente, todavia, varia em tôda a extensão da curva e uma medida contínua de capacidade tampão é conseguida com a denominada *Curva índice*.

VAN SLYKE (1922) chamou o índice tampão de *valor  $\beta$* , calculado como  $\delta\beta/\delta\text{pH}$ , onde  $\delta\beta$  é o número de equivalentes do ácido ou base necessários, por litro de tampão, para a variação unitária em pH. Para ácidos monobásicos, o valor  $\beta$  máximo é de 0,5757, em soluções normais. Para as soluções 0,1N, o valor máximo vem a ser de 0,05757. (CLARK, 1928).

Os valores dos índices tampão obtidos, para os diferentes pH considerados, são representados gráficamente, obtendo-se a *Curva índice tampão*, de grande aplicação, por suas propriedades, que são :

- teoricamente, o máximo índice-tampão dos sistemas monovalentes e em soluções normais é de 0,576. Esse valor é proporcional à concentração do sistema.
- os sistemas tamponados simples apresentam curvas índice-tampão definidas: a forma da curva identifica o sistema presente e os valores índices obtidos, a quantidade ou concentração dos mesmos.
- os efeitos nas curvas índice-tampão são aditivos e esse fato possibilita o estudo dos tampões complexos por meio delas.

## CURVAS DE TITULAÇÃO E CAPACIDADE DE TAMPONAMENTO DOS SOLOS

O estudo do tamponamento oferecido pelos solos, por meio das curvas de titulação, é bastante antigo, atribuindo-se a SHARP e HOAGLAND (1916), um dos primeiros trabalhos nesse sentido.

Os métodos empregados na obtenção das curvas podem ser enquadrados em dois tipos gerais: o emprêgo simultâneo dum ácido e duma base e o emprêgo de apenas um desses reativos. RUNK (1925) trabalhou com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, enquanto PIERRE e PARKER (1927) empregaram o

mesmo ácido com hidróxido de bário. Os métodos caracterizados pelo emprêgo de ácidos ou de bases, dentre outros, compreendem os preconizados por ARRHENIUS (1922), CHARLTON (1924) e PURI e ASGHAR (1938). Estes últimos autores recomendam destituir os solos das bases normalmente presentes, por tratamento com HCl 0,05 N. No presente trabalho, adotamos a técnica de PURI e ASGHAR (1938).

### DESCRIÇÃO DO MÉTODO

As amostras de terra, sêcas ao ar e passadas em peneira de 2 mm, foram tratadas com diversas porções de 100 ml. de HCl 0,05 N, em tubos percoladores, até ausência de Cálcio no percolado. A seguir procedeu-se a uma lavagem com água até eliminação completa dos cloretos, seguindo-se uma secagem em estufa a 110°C e peneiragem através de peneira de 1 mm.

Dez porções de 2,5 g de solo assim preparado foram colocadas em tubos de vidro de 40 ml, aos quais foram adicionadas porções de NaOH 0,1N equivalentes a 2, 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 m.e. por 100 g de terra. Fez-se volume para 25 ml com água destilada. Os tubos arrolhados foram agitados duas vezes ao dia e a medida do pH efetuada após 72 horas de montagem das provas. O potenciometro empregado foi o *Cambridge*, provido de correção de temperatura. Um ensaio preliminar revelou que um tempo de 72 horas de montagem era suficiente à manifestação de equilíbrio entre o solo e a solução.

### DESCRIÇÃO DOS SOLOS

Os solos do Estado de São Paulo desenvolvem-se num clima sub-tropical. As rochas de origem incluem as sedimentares, os xistos, os gneiss, os granitos, os sedimentos areníticos e diabases.

As formações geológicas por nós estudadas abrangem o *Arqueano*, *Devoniano*, *Glacial*, *Corumbataí*, *Botucatu*, *Baurú* e *Terciário*.

No presente trabalho, damos os resultados sôbre as formações *Arqueana*, *Glacial* e *Devoniana*.

A formação geológica Arqueana, compreende no Estado de São Paulo, os solos Salmourões e Massapés, originários de gneiss, granitos, xistos e apresentando quantidades variáveis de mica (PAIVA NETO, 1942). Constituem aproximadamente 24% da área do Estado. O mineral mais frequente é a caolinita, podendo

ocorrer também a hidrargilita, esta podendo alcançar em alguns casos o valor de 36% do complexo argila. São solos, em geral, pobres em óxidos de ferro e dotados de uma relação sílica/sexquióxidos em média de 1,1. Os valores pH oscilam entre os limites 4,2 e 6,6 (PAIVA NETO, 1942).

Os solos pertencentes à formação geológica Glacial não são muito distintos dos apresentados pelo Arqueano, podendo também apresentar teores elevados de caolinita. São terras originárias de rochas sedimentadas pela ação de geleiras. Apresentam uma relação sílica/sexquióxidos média de 0,49 e um pH entre 4,3 e 5,5. São geralmente os solos mais ácidos do Estado.

A formação Devoniana compreende, no Estado de São Paulo, uma pequena área (0,4%), situada na parte SO do Estado.

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

As curvas de titulação foram obtidas sobre amostras localizadas a diferentes profundidades nos perfis, o que permite a verificação da variação imprimida pela presença da matéria orgânica das camadas superiores do solo.

As curvas de titulação dos solos da formação Arqueana podem ser representadas como no gráfico 2, que é obtido pelos resultados médios com diferentes amostras de solos. O gráfico 1 apresenta essas curvas para um perfil de solo Arqueano. Verifica-se que a curva típica se aproxima bastante daquela dos horizontes inferiores do perfil, indício aparente de fraco conteúdo orgânico e fraca capacidade de tamponamento. O horizonte superficial apresenta pequeno tamponamento entre os valores pH de 5,5 e 6,5, indicando esse fato que o tamponamento desses solos se deve quase exclusivamente ao conteúdo em matéria orgânica, (RUNK, 1925 - BAYER, 1931 - ANDERSON e outro, 1936 - MATSUSAKA e outro, 1950).

As curvas de titulação da formação Devoniana são ligeiramente diferentes daquelas apresentadas pelos solos sobre o Arqueano. Os gráficos 3 e 4 dão as curvas de um perfil e a curva típica dos solos Devonianos (obtida sobre resultados médios). Nota-se também aqui uma resistência à variação do pH entre os valores 5,5, e 6,5 para o horizonte superficial do perfil.

Os solos da formação Glacial revelaram-se dotados de curvas de titulação bem distintas, caracterizando-as a falta quase completa de tamponamento. Esses solos estão representados por aproximadamente 8% da área do Estado (PAIVA NETO, 1942).

## BIBLIOGRAFIA CITADA

- ANDERSON, M. S. and H. G. BYERS. 1936 — Neutralization curves of the colloids of soils representative of the great soil groups. U. S. Dept. Agr. Tech. Bull. 542.
- ARRHENIUS, O. 1922 — The potencial acidity of soils. Soil Science 14, p. 223.
- BAVER, L. D. 1931 — The nature of soil buffer action, Jour. Amer. Soc. Agron., 23-587.
- CHARLTON, J. 1924 — The buffer action of some Burma soils. Mem. Dept. Agr. India, 7-101.
- CLARK, W. M. 1928 — The determination of hidrogen-ions, and elementary treatise on electrode, indicator and supplementary methods. 3a. Ed. Baltimore.
- MALAVOLTA, E. 1951 — Apontamentos de Química Agrícola. (Mimeografado).
- MARSHALL, C. E. 1949 — The Colloid Chemistry of Silicate Minerals. Academic Press Inc., Publishers, New York.
- MATSUSUKA, Y. and G. D. SHERMAN. 1950 — Titration curves and buffering capacities of Hawaiian Soils. Exp. Sta. Tech. Bull. Univ. of Hawii, n. 11.
- PAIVA NETTO, J. E. 1941 — Argilas do tipo montmorilonítico nos solos do Estado de São Paulo.
- PAIVA NETTO, J. E. 1942 — A fração argila dos solos do Estado de São Paulo e seu estudo roentgenográfico. Bragançtia 2, n. 10, p. 355.
- PIERRE, W. H. and F. W. PARKER. 1927 — The use of colloidion sacks in obtaining clear soil extracts for the determination of the water soluble constituents. Soil Science 23-13.
- PURI, A. N. and A. G. ASGHAR. 1938 — Titration curves and dissociation constants of soil acidoids. Soil Science, 45-359.
- RUNK, G. R. 1925 — Hidrogen ion concentration, buffer action, and soil type as a guide to the use of lime. Jour. Amer. Soc. Agron. 17-345.
- SHARP, L. T. and D. T. and D. R. HOAGLAND. 1916 — Acidity and adsorption in soils as measured by the hydrogen-electrode. Jour. Agr. Res., 7-123.

## PERFIL DE SÓLO ARQUEANO

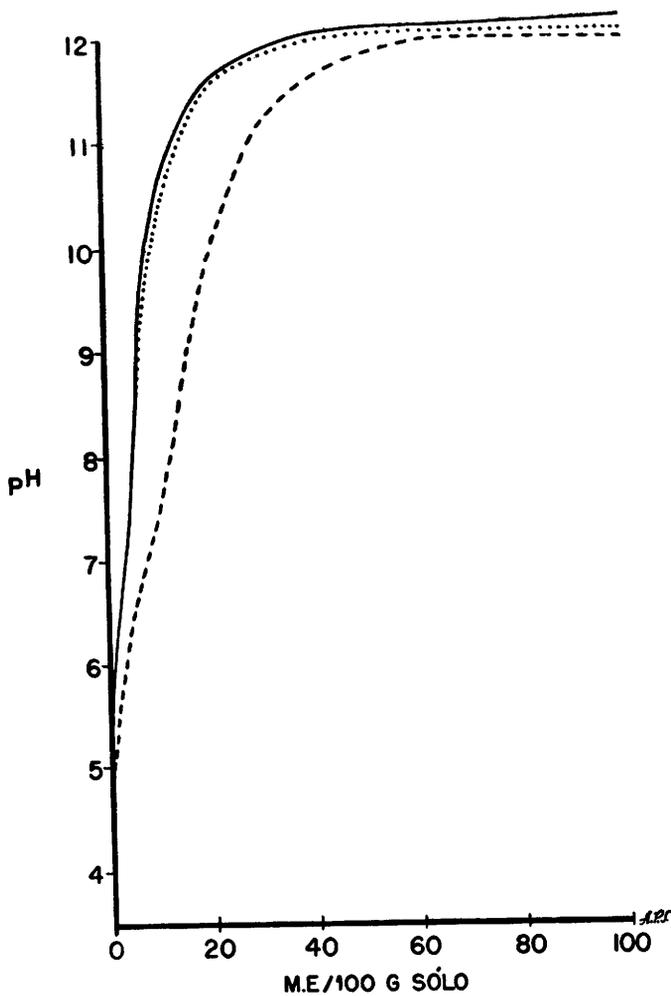


GRÁFICO 1

A ———  
B .....  
C - - - -

## CURVA TÍPICA DE SÓLO ARQUEANO

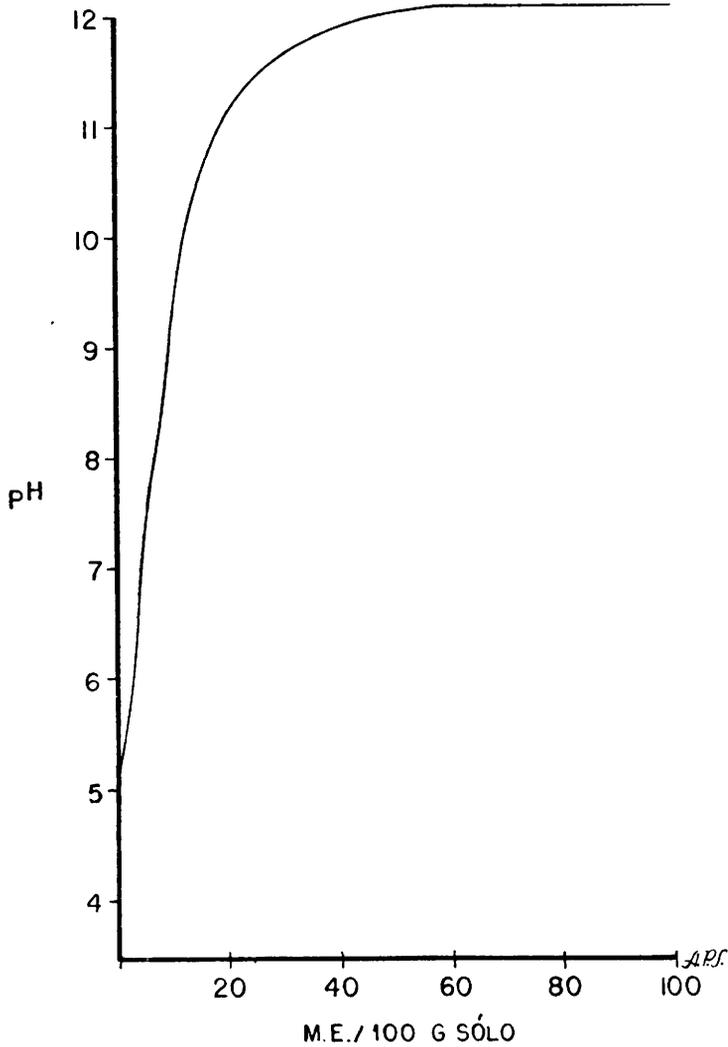
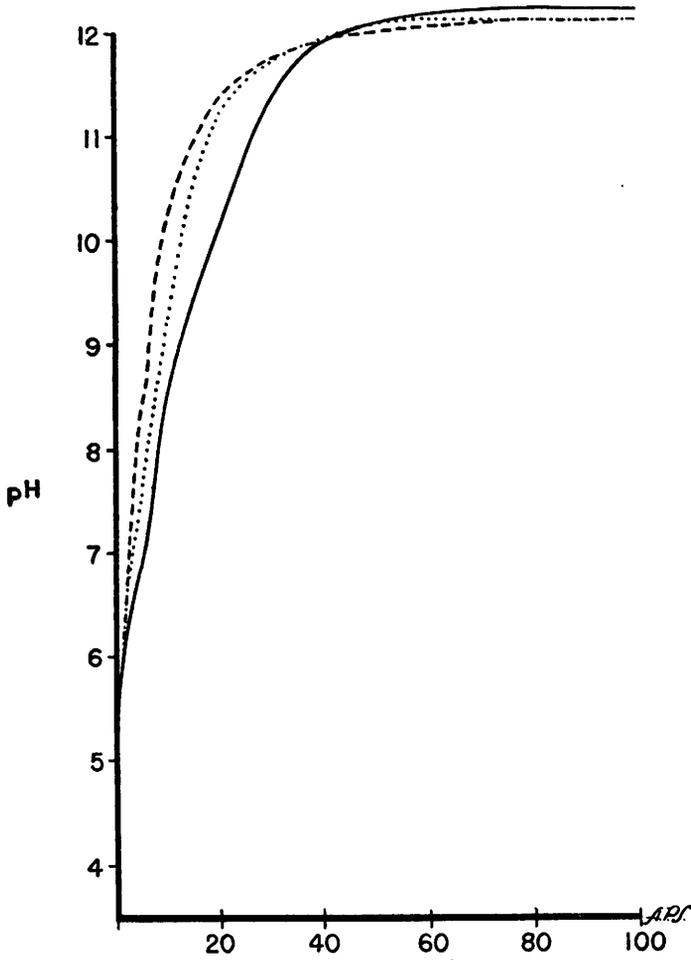


GRÁFICO 2

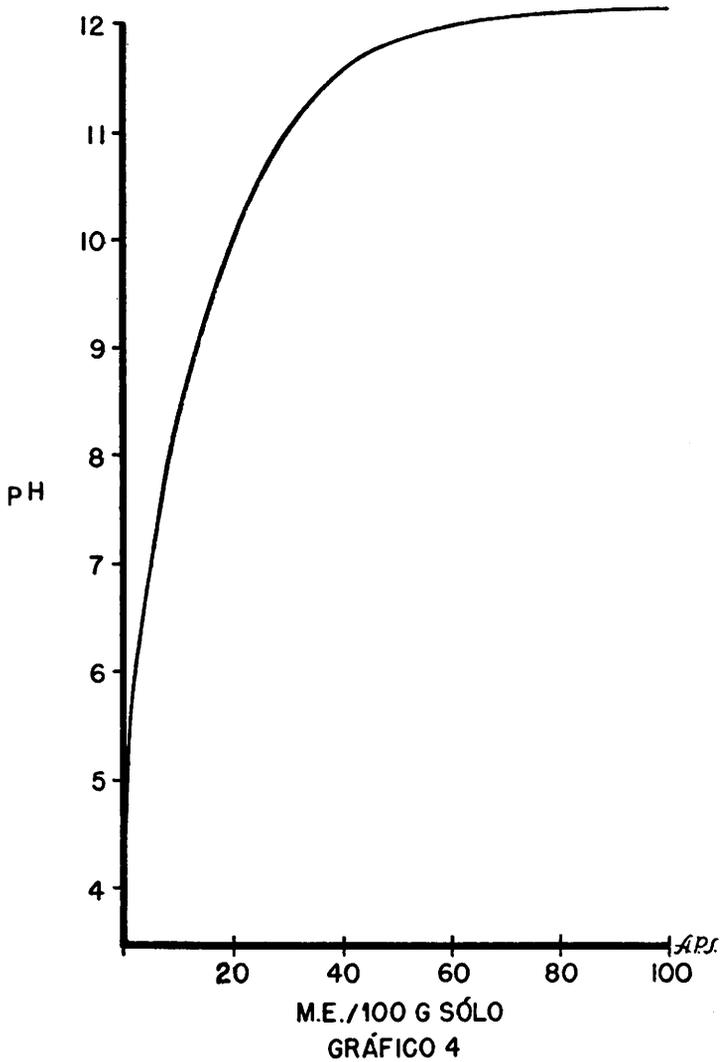
# PERFIL DE SÓLO DEVONIANO



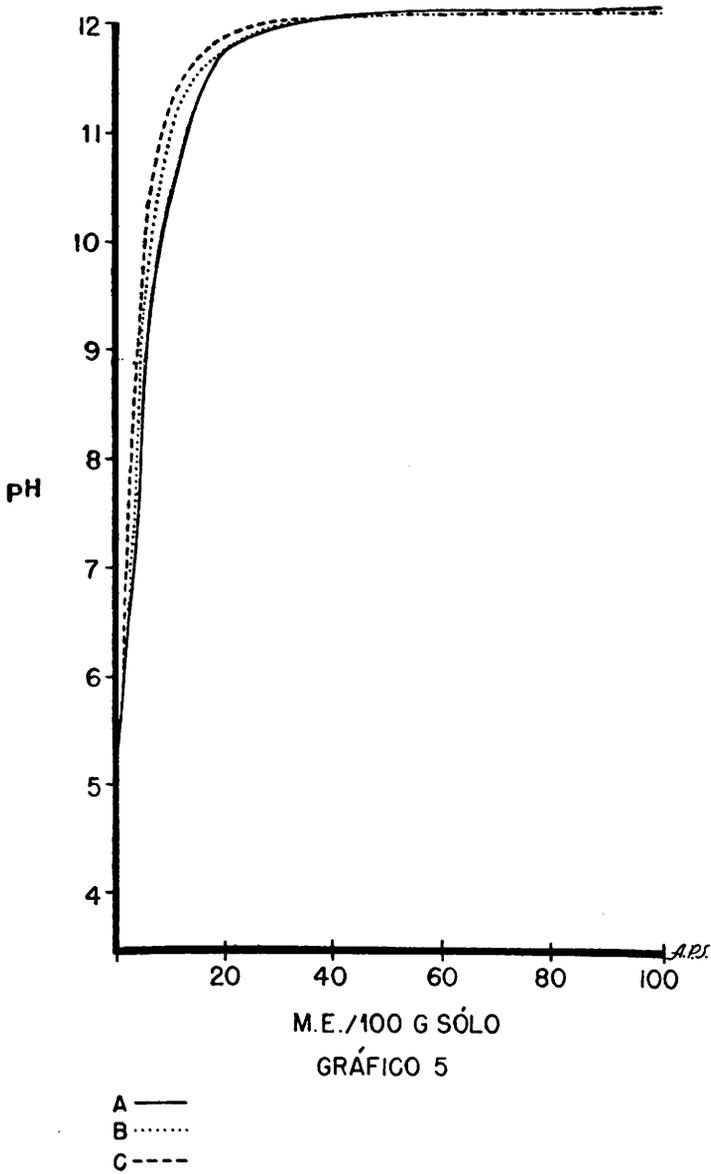
M.E./100 G SÓLO  
GRÁFICO 3

- A ———
- B - - - -
- C ······

## CURVA TÍPICA DE SÓLO DEVONIANO



# PERFIL DE SÓLO GLACIAL



## CURVA TÍPICA DE SÓLO GLACIAL

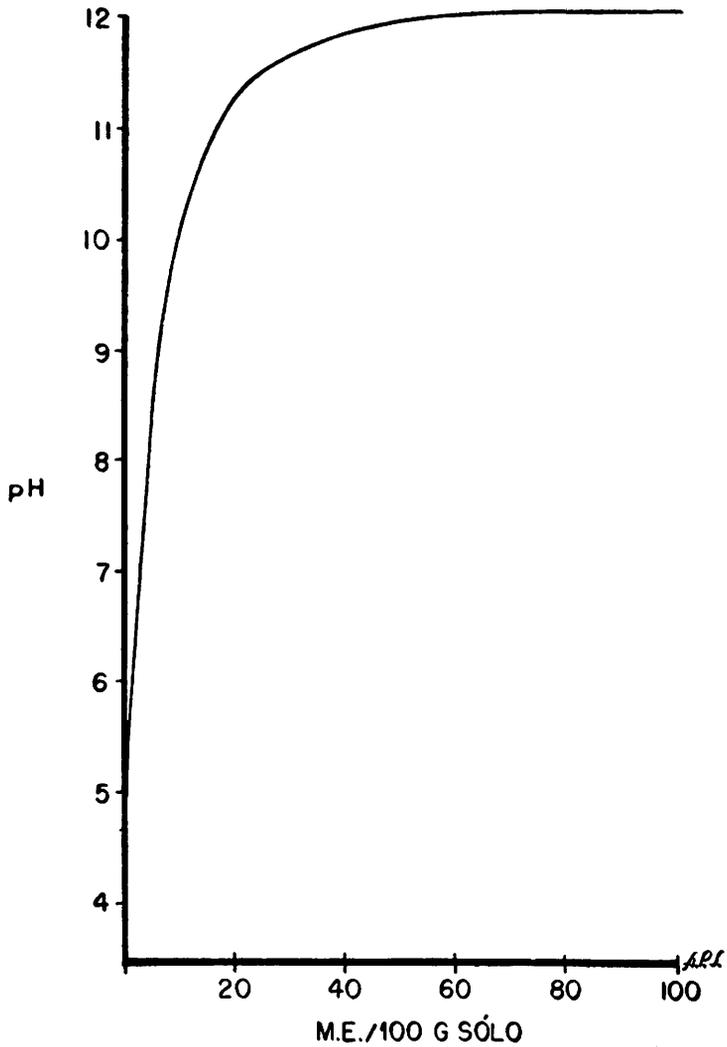


GRÁFICO 6