

COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS TRATAMENTOS QUÍMICOS DE DISPERSÃO DE AMOSTRAS DE SOLO PARA ANÁLISE MECÂNICA I-LATOSOL VERMELHO-AMARELO *

O. FREIRE, G. RANZANI, F. FERRAZ DE TOLEDO e
R. VENCovsky

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"
Universidade de S. Paulo — Piracicaba

INTRODUÇÃO

Desde o advento do método da pipeta, muitas pesquisas têm sido conduzidas em torno da dispersão das amostras de solo para serem submetidas à análise mecânica.

A revisão bibliográfica realizada por FREIRE (1964) demonstrou que os pesquisadores, de fato, têm estudado amplamente o assunto. Todavia controvérsias persistem, segundo o que tudo indica, devido ao fato de se terem realizado experimentos em solos de natureza diversa. Assim é que, um dos métodos oficiais, o Internacional A, que é recomendado como bastante enérgico, não se tem revelado eficiente para se obter a completa dispersão de solos ricos em óxidos de ferro, tal como os Latosóis das regiões tropicais e subtropicais. Estes, ao que se tem constatado, são os que apresentam maiores dificuldades para serem dispersados. Com a finalidade de se estudar esse problema, foi conduzido o presente trabalho em amostras de Latosol Vermelho-amarelo, visando principalmente: a) a-

(*) Este trabalho é constituído da primeira parte dos resultados contidos na tese de doutoramento apresentada por O. FREIRE (1963) à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz": Dispersão de Solos. Estudo comparativo dos tratamentos químicos empregados no preparo das amostras para análise mecânica.

valiar a eficiência de alguns agentes dispersantes; b) determinar a quantidade adequada destes agentes dispersantes; c) verificar a necessidade ou não do pré-tratamento das amostras; d) escolher um método eficiente para a obtenção de suspensões altamente dispersas e estáveis.

MATERIAL E MÉTODO

Material

1) Solo

A amostra que serviu de objeto a este trabalho provém de uma unidade taxonômica largamente distribuída no município de Piracicaba, identificada por RANZANI *et. al.* (1962) como Série Monte Alegre.

A coleta da amostra foi feita junto à margem direita da estrada Piracicaba-Monte Alegre, nas proximidades do aeroporto "Pedro Morganti". O horizonte superficial coletado apresenta as seguintes características morfológicas:

Ap. 0-35 cm; pardo avermelhado (2,5YR 4/4; 2,5YR 3/4 úmido); barro argiloso; granular média a grossa, moderada a forte; duro, friável, ligeiramente pegajoso; raízes finas abundantes; cascalhos esparsos; limite claro, ondulado.

Este horizonte apresenta um índice de saturação em bases de 98,7%, pH 6 e alto conteúdo de cantiónios floculantes:

Ca — 7,06 e.mg/100 g de terra

Mg — 1,26 g e.mg/100 g de terra

Apresenta ainda outros compostos que dificultam a dispersão, tais como: Fe₂O₃ livre — 10,06 g/100 g de terra
matéria orgânica — 2,25 g/100 g de terra

2) Pipeta semi-automática

Utilizou-se, para pipetar as alíquotas das suspensões, um aparelho semelhante ao descrito por PIPER (1944). Este aparelho é constituído das seguintes partes: uma garrafa de sucção, ligada a uma trompa, comunicando-se, por meio de um tubo bifurcado, com o frasco regulador da sucção e com a pipeta, sustentada por um suporte flexível, móvel em tôdas as direções e fixado a um dos bordos do tanque de temperatura controlável. O frasco regulador da sucção é um cilindro de 50 cm de altura, por 4 cm de diâmetro, contendo água até uns 40 cm acima da base. Este frasco tem uma entrada de ar regulável por uma presilha, ajustada para se conseguir encher a pipeta

num espaço de tempo de cerca de 12 segundos. O fiasco regulador da entrada de ar, situado entre a garrafa de sucção e a pipeta, permite ajustar o volume da suspensão na pipeta até seu traço de referência. Um bulbo de borracha, munido de uma presilha permite a descarga natural da pipeta para se recolherem as alíquotas ou o esvaziamento sob pressão para lavagem da pipeta entre uma e outra pipetagem.

Método

1) Delineamento experimental

Foi conduzido em laboratório um experimento fatorial $2 \times 3 \times 3 \times 5$ visando a comparar a eficiência de métodos químicos de dispersão. Os fatores (reagentes) considerados foram aplicados às amostras na seguinte ordem:

a — água oxigenada depois da subamostragem (**presença ou ausência**);

b — ácidos (**ácido clorídrico, ácido oxálico e ausência de ácido**);

c — agentes dispersantes (**hidróxido de sódio, mistura dispersante e hexametáfosfato de sódio**);

d — quantidade de dispersante (**5 doses crescentes**); assim distribuídas:

hidróxido de sódio: 2,5, 5,0, 7,0, 10,0 e 25,0 ml;

mistura dispersante: 5,0, 8,0, 12,0, 15,0 e 20,0 ml

hexametáfosfato de sódio: 4,0, 7,0, 10,0, 15,0 e 20,0 ml

Durante a realização do experimento, verificou-se a conveniência de ampliar o plano de pesquisa, a fim de comprovar a eficiência de outra modalidade de aplicação da água oxigenada e também a eficiência do método de PURI. Essa ampliação constou de mais 35 tratamentos, dos quais 5 correspondentes a um experimento inteiramente casualizado referente ao método de PURI e outros 30, a um fatorial $2 \times 3 \times 5$. Os tratamentos do fatorial $2 \times 3 \times 5$ foram:

a — ácido clorídrico (**ausência ou presença**);

b — dispersantes (**hidróxido de sódio, mistura dispersante e hexametáfosfato de sódio**);

c — quantidade de dispersante (**5 doses crescentes**) distribuídas da mesma maneira do que no fatorial $2 \times 3 \times 3 \times 5$.

Estes tratamentos foram aplicados em subamostras obtidas a partir da terra previamente tratada com água oxigenada.

O experimento apresentado nos parágrafos anteriores, foi conduzido inteiramente ao acaso com 4 repetições.

Foram estabelecidos quatro grupos de tratamentos, a saber :

grupo 1 — tratamentos correspondentes ao fatorial $2 \times 3 \times 3 \times 5$;

grupo 2 — tratamentos referentes ao fatorial $2 \times 3 \times 5$ (água oxigenada antes da subamostragem);

grupo 3 — tratamentos referentes ao experimento inteiramente casualizado que corresponde ao método de Puri;

grupo 4 — Este grupo, formado por partes do grupo 1, inclui o emprêgo da água oxigenada só depois da subamostragem, sendo destacado apenas para possibilitar a sua comparação com o grupo 2.

2) Critérios e convenções

O critério usado para a comparação dos tratamentos foi a porcentagem de argila determinada pela análise mecânica conduzida pelo método da pipeta, segundo as indicações de KILMER & ALEXANDER (1949).

Os dados experimentais obtidos foram transformados em ângulos (SNEDECOR, 1948) e submetidos à análise estatística de acôrdo com os esquemas usuais.

Durante a análise, o residuo foi decomposto para se verificar a sua homogeneidade; não se tendo mostrado homogêneo, recorreu-se a uma redução dos graus de liberdade dos tratamentos e residuo, conforme as recomendações de BOX (1954).

3) — Determinação da fração argila

O método utilizado para a determinação da fração argila foi o da pipeta, segundo as indicações de KILMER & ALEXANDER (1949). Depois de dispersadas, as amostras foram passadas através de um tamis de 0,05 mm, sendo as frações limo e argila recebidas em provetas de sedimentação de 1 litro. A fração retida continuou sendo lavada até se obterem de 800 a 900 ml de suspensão na proveta. Após ter-se completado o volume das suspensões a 1 litro, os cilindros de sedimentação foram mantidos no tanque de temperatura controlável durante aproximadamente 3 h, para que a temperatura das suspensões se equilibrasse com a do banho.

A homogeneização das suspensões foi feita revolvendo-se, durante 1 min, o conteúdo das provetas com uma haste metá-

lica provida de um disco na extremidade inferior, de acôrdo com o que foi proposto por RANZANI (1959).

Entre a homogeneização da suspensão de uma proveta e a da seguinte, fêz-se um intervalo de 2 min para possibilitar a tomada das alíquotas em série.

Para a determinação das porcentagens de argila, pipetaram-se alíquotas de 20 ml das suspensões, a 5 cm de profundidade, depois de um tempo de sedimentação calculado com auxílio de fórmula de Stokes (PIPER, 1944) :

$$v = \frac{2}{9} \frac{gr^2}{n} (D-d).$$

As alíquotas foram recebidas em vasos da boêmia de 50ml de pêso prèviamente determinado e mantidas em estufa a 105-110 °C até pêso constante. No cálculo dos resultados, considerou-se a correção devida ao emprêgo do dispersante, a qual foi determinada, para cada nova solução dispersante empregada, pela condução de uma prova em branco paralelamente às determinações.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A oxidação da matéria orgânica pela água oxigenada aumentou significativamente a porcentagem de argila obtida pelo método da pipeta. Este resultado concorda com as observações de ROBINSON (1922) mas, discorda das de BEALE (1939), que afirmou que o pré-tratamento com água oxigenada pode ser dispensado em análise mecânica de solos lateríticos. Também não concorda com os de MEDINA & GROHMANN (1957) que não acharam necessário o emprêgo do oxidante em solos dessa natureza. Observou-se ainda que o não emprêgo da água oxigenada neste solo, cujo teor de matéria orgânica é de apenas 2,25%, contribuiu para uma sensível queda nos resultados de argila, o que constitui um contraste com as observações de PAULA SOUZA (1960).

A destruição da matéria orgânica antes da subamostragem analítica forneceu resultados mais elevados e tão homogêneos quanto no caso em que esta operação foi posterior à subamostragem. Esta nova modalidade de apiar água oxigenada, cuja finalidade era melhorar a homogeneidade dos resultados, não apresentou, portanto, vantagem sensível em relação à modalidade convencional de eliminação da matéria orgânica. Entretanto como se verificou pelos resultados da análise da variância, a oxidação da matéria orgânica prèvia-

te à subamostragem absorveu o efeito dos diversos tratamentos do grupo 2 (fatorial $2 \times 3 \times 5$). Isto parece indicar que a matéria orgânica seja o principal fator a influir sobre a dispersão das subamostras da Série Monte Alegre.

Quanto ao emprêgo de ácidos, verificou-se que enquanto o ácido clorídrico favoreceu a dispersão, o oxálico foi apenas equivalente à ausência de qualquer ácido. Isto vem, por um lado, concordar com STEENKAMP (1957) e com PURI (1949), assim como com o que prescreve o Método Internacional A. Entretanto, contraria as observações de TAVARES (1961), que conseguiu resultados surpreendentemente elevados, quando tratou as subamostras de solos ricos em sesquióxidos com ácido oxálico. Embora não se tenha pesquisado a possibilidade de variação nos resultados, em consequência da diferença entre a técnica usada por TAVARES e a aplicada neste trabalho, acredita-se que esta última seja a que ofereça maior oportunidade ao ácido oxálico na manifestação de sua eficiência.

Quanto à eficiência dos dispersantes, verificou-se que não houve diferença entre a mistura e o hexametáfosfato, os quais foram mais eficientes do que o hidróxido de sódio. Aquêles dispersantes não apresentaram variações nos resultados devidas as doses experimentadas, podendo-se considerar como satisfatórias as de 8,0 ml de mistura e 10,0 ml de hexametáfosfato, recomendadas respectivamente por BEALE (1939) e KILMER & ALEXANDER (1949), embora se possam empregar quantidades menores sem prejuízo para os resultados. O mesmo não ocorreu com a soda, que mostrou sensível variação nos resultados devido a doses.

Verificou-se também, pela revisão bibliográfica, que a soda tem sido o dispersante mais recomendado para a generalidade dos solos do Estado de São Paulo. Quanto à dose mais eficiente desse dispersante, foi constatado neste trabalho, estar compreendida de maneira geral, entre 5,0 e 10,0 ml, o que concorda com as recomendações de MEDINA & GROHMANN (1957) e de ALARCÓN (1945).

O método recomendado por PURI (1947), que incluiu fervura com carbonato de amônio e, depois, com soda deu bons resultados para a dispersão das subamostras da Série Monte Alegre. Observações que não concordam com as recomendações do autor citado, que apresentou aquêlé método como eficiente para solos ricos em sesquióxidos.

Entre as interações de primeira ordem, é interessante ressaltar que a água oxigenada, quando acompanhada pelo tra-

tamento com um dos ácidos, deu melhores resultados do que sendo empregada sozinha. Este fato tem sua explicação na descoberta de MARTIN (1954) e vem corroborar as conclusões de VERDADE (1954), quanto à necessidade de lavagem com água das amostras após a oxidação da matéria orgânica pela água oxigenada. A ação dos ácidos foi também mais pronunciada quando empregados em subamostras previamente tratadas com água oxigenada. É provável que isto tenha ocorrido em virtude da presença de catiônios floculantes ligados à matéria orgânica, os quais tenham sido libertados pelo tratamento com água oxigenada e removidos pelas operações que compõem o tratamento com ácidos. Observou-se, ainda, que o ácido clorídrico interagiu com o peróxido de hidrogênio mais favoravelmente do que o ácido oxálico.

Quanto às interações água oxigenada x dispersantes, observou-se que a soda propiciou de maneira geral melhores dispersões em subamostras que não haviam sido previamente submetidas à ação da água oxigenada. Sob este aspecto, este resultado concordou com o método proposto por MEDINA & GROHMANN (1957), de não incluir a oxidação da matéria orgânica para a dispersão de amostras de "Terra Roxa" com soda. O hexametáfosfato, como se pode verificar, proporcionou resultados de argila muito mais altos, quando empregado em subamostras pré-tratadas com peróxido de hidrogênio, do que ao ser empregado em subamostras que continham matéria orgânica. Este resultado coincide com a conclusão de KILMER & ALEXANDER (1949) de que o emprego de água oxigenada é uma necessidade para se evitar a dispersão incompleta das amostras, quando se emprega o hexametáfosfato. A diferença entre os resultados obtidos com a mistura dispersante, em presença ou ausência de água oxigenada, não foi significativa. Este fato corrobora a conclusão de BEALE (1949) que afirmou não haver necessidade da eliminação da matéria orgânica, quando se emprega a mistura dispersante.

As interações ácido x dispersante, apresentaram aspectos interessantes do ponto de vista prático. Pode-se verificar que, enquanto a soda necessitava do pré-tratamento com ácido, a mistura pode dispensá-lo. Aquêles resultados harmonizam-se com as afirmações de OLMSTEAD (KILMER & ALEXANDER, 1949) de que o tratamento com ácido clorídrico é imprescindível ao emprego do hidróxido de sódio. O hexametáfosfato, como se observou pela comparação das médias obtidas, também dispensa o pré-tratamento com ácidos. A explicação de KILMER & ALEXANDER (1949), de que este dispersante com-

plexa os catiônios bivalentes em forma não ionizável, dá as razões desta ocorrência.

Os resultados obtidos, considerando-se a interação água oxigenada x ácidos x dispersantes, indicam que a combinação de tratamentos mais simples e eficientes foi: oxidação da matéria orgânica pela água oxigenada e dispersão com hexametáfosfato de sódio. Estes resultados concordam com as afirmações de KILMER & ALEXANDER (1949). Quando se empregou a mistura dispersante, a melhor combinação foi a obtida com o pré-tratamento com água oxigenada e ácido clorídrico, cujos resultados foram, no entanto, inferiores aos da interação água oxigenada x hexametáfosfato. Empregando-se a soda, os melhores resultados foram obtidos quando se procedeu ao pré-tratamento com o ácido clorídrico. Isto mostra que este dispersante peptiza, inclusive, o material coloidal orgânico, mas tem reduzida capacidade de desalojar os catiônios bivalentes. O Método Internacional A (ALARCÓN, 1945) e o de MEDINA & GROHMANN (1957) proporcionaram neste trabalho resultados equivalentes, entretanto bem mais baixos do que os obtidos com o pré-tratamento apenas com água oxigenada e peptização com hexametáfosfato de sódio.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos, nas condições em que o experimento foi conduzido, permitiram as conclusões apresentadas a seguir: a) a oxidação da matéria orgânica pela água oxigenada favoreceu a dispersão das subamostras; b) quando a oxidação da matéria orgânica foi feita anteriormente à subamostragem, os resultados foram mais elevados e tão homogêneos quanto os obtidos no caso em que o tratamento com água oxigenada foi feito posteriormente à subamostragem; c) quando a oxidação da matéria orgânica foi feita posteriormente à subamostragem, a presença de ácido clorídrico superou a de ácido oxálico, que, por sua vez, foi mais eficiente do que ausência de ácido; d) quando a oxidação da matéria orgânica antecedeu a subamostragem, não ocorreram diferenças entre os tratamentos compreendidos nesse grupo; e) dos dispersantes empregados, o hexametáfosfato de sódio e a mistura de BEALE tiveram efeitos equivalentes entre si e foram mais eficientes do que o hidróxido de sódio; f) o hexametáfosfato e a mistura ofereceram melhores resultados em ausência de ácido; g) o pré-tratamento com água oxigenada forneceu, com o hexametáfosfato, resultados melhores do que com a mistura de BEA-

LE; e, h) o melhor tratamento foi água oxigenada e peptização por meio de hexametáfosfato em doses de 4,0 a 20,0 ml.

BIBLIOGRAFIA

- ALARCÓN, D. CAYTANO TAMÉS, 1945 — **Métodos físicos y químicos de laboratorio, para el estudio de los suelos y de las tierras de cultivo**, Madrid, Tipografía Artística, XIX, 43 p.
- BEALE, O. W., 1939 — Dispersion of Lateritic Soils and the effect of organic matter on mechanical analysis. **Soil Sci.** 48: 475-479.
- BOX, G. E. P., 1954 — Some theorems of quadratic forms applied in the study of analysis of variance. I — Effect of variance in the an-way classification. **The Annals of Mathematical Statistics** 25 (2): 290-302.
- FREIRE, O., 1965 — Métodos químicos de dispersão de amostras de solo. **Revista de Agricultura** 40 (1): 23-34.
- KILMER, VICTOR J. & LYLE T. ALEXANDER, 1949 — Methods of making mechanical analysis of soils. **Soil Sci.** 58: 15-26.
- MARTIN, R. TORRENCE, 1954 — Calcium oxalate formation in soil from hydrogen peroxide treatment. **Soil Sci.** 77 (2) 143-145.
- MEDINA, HERCULANO P. & FRANCISCO GROHMANN, 1957 — Contribuição ao estudo da análise granulométrica do solo. In Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Salvador, Bahia. Resumo dos trabalhos apresentados ao 6º. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo (Mimiografado).
- PAULA SOUZA, DEODATO MIGUEL DE, 1960 — Tipo de pipeta a ser empregada na determinação das frações limo e argila. Instituto de Biologia e Pesquisas Tecnológicas, Curitiba, Estado do Paraná, Brasil. 4 p. (Notas preliminares e estudos nº. 4).
- PIPER, C. S., 1944 — **Soil and plant analysis. A laboratory manual of methods for examination of soil and the determinations of organic constituents of plants**, New York, Interscience Publishers, Inc., XIV, 366 p.

- PURI, A. N., 1935 — The amonium carbonate method of dispersing soils for mechanical analysis. *Soil Sci.* 39 (1) 263-271.
- PURI, A. N., 1940 — *Soils: their physics and chemistry*, New York, Reinhold Publishing. 550 p.
- RANZANI, G., 1959 — Análise mecânica de solos pelo método de Bouyoucos modificado. In Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Pelotas, Rio Grande do Sul. (1955) Anais do V Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 18-32.
- RANZANI, G., T. KINJO e O. FREIRE, 1962 — Solos da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Anais da 2a. Reunião Argentina e 1º. Congresso Latinoamericano de Ciência do Solo. Mendoza. Rep. Argentina (em impressão).
- ROBINSON, G. W., 1922 — Note on the mechanical analysis of humus soils. *Jour. Agr. Sci.* 12: 287-291.
- SNEDECOR, GEORGE W., 1948 — *Métodos de estatística: su aplicación a experimentos em agricultura y biología* (trad. E. Marino), Buenos Ayres, Acme Agency, Soc. Resp. Ltda., XVIII, 557 p.
- STEENKAMP, J. L., 1927 — The effects of dehydration of soils upon their coloidal constituents: I. *Soil Sci.* 25: 163-182.
- TAVARES, FLAVIO DIAS, 1961 — Análise granulométrica dos solos com alto teor de ferro e alumínio. In Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Belém, 1961. Resumo dos trabalhos apresentados ao 8º. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo (Mimiografado).
- VERDADE, F. C., 1954 — Ação da água oxigenada sobre a matéria orgânica do solo. *Bragantia* 13: 288-295.