

Difficuldades no emprego dos methodos modernos de analyse no estudo dos solos brasileiros

Conferencia realisada pelo Prof. Paul Vageler,
no Club de Eugenharia, sob os auspicios
da Sociedade Brasileira de Agronomia,
em 10 — 4 — 1935.

Minhas senhoras, meus senhores :

Sinto-me altamente lisongeadado por ter a honra de poder discutir diante de auditorio tão culto um thema que julgo dos mais importantes no momento presente, sobretudo porque o Governo deseja augmentar qualitativa e quantitivamente a producção agricola do Paiz e incentivar e racionalisar a agricultura brasileira.

E' para mim um dever especialmente agradavel accentuar, que a constatação das difficuldades muito especiaes que se encontra, tecnicamente, no emprego dos methodos modernos de analyse nos solos brasileiros não é de minha autoria. Já desde o meu primeiro contacto com o Instituto de Chimica Agricola, como pedologista, o meu prezado collega e amigo, Dr. Mario Saraiva, frizára este ponto como excepcionalmente interessante, baseando-se nos amplos estudos do Instituto de Chimica Agricola sobre os solos brasileiros. Em trabalho commum verificamos, após experiencias do ultimo anno, não só a confirmação completa das observações do meu prezado collega, como tambem conseguimos esclarecer a razão destas difficuldades, e assim, conhecendo-as presentemente, esperamos poder resolvel-as, ainda que isto demande longas e numerosas pesquisas.

Para esclarecer não só o problema em si mas a sua importância pratica, não somente para a agricultura brasileira, mas para a agricultura dos paizes humidos e quentes em geral, convêm fazer uma synthese do desenvolvimento da sciencia do solo nos ultimos vinte annos e da completa mudança dos seus pontos de vista em relação ao desenvolvimento da colloido-chimica applicada aos solos.

Depois dos trabalhos do fundador da Chimica Agricola, Justus von Liebig, os estudos dos solos passaram a ser feitos principalmente por analyse total, isto é, dissolvendo a materia dos solos, completamente, em acidos concentrados e determinando o teor dos elementos nutritivos das plantas. A idéa era, que o solo é apenas um reservatorio passivo de alimentos para as plantas, que podem esgotá-lo, segundo a sua riqueza em diferentes épocas.

Não decorreu muito tempo para que este ponto de vista se revelasse completamente erroneo. Solos praticamente pauperimos accusavam teor elevado de elementos nutritivos e solos de grande fertilidade eram, chimicamente, muito pobres, ao contrario do que estabelecia a theoria chimica.

Como consequencia, impunha-se uma nova orientação nas investigações do solo.

Os cientistas agronomos desanimavam ante a impossibilidade do emprego de methodos chimicos para avaliação pratica dos solos e especialmente para a solução dos problemas da adubação. Desenvolveram, primeiro com successo aparentemente completo, os methodos dos *ensaios physiologicos*, usando plantas de culturas como indicadores das suas necessidades de alimentação, em ensaios de adubação no laboratorio e no campo. Seguiram-se após, os methodos agronomicos baseados no calculo das probabilidades, os methodos physiologicos de Mitscherlich e Neubauer e muitos outros; de maneira tal que, mesmo hoje, a maioria dos agronomos praticos está convencida que, com os methodos physiologicos, encontrou-se a chave de todos os problemas praticos do solo.

Embora na realidade o caso seja completamente differente, a convicção de que os methodos physiologicos em si são completamente satisfatorios para as tarefas praticas, desapareceu desde ha 25 annos para os cientistas especializados.

Sem duvida alguma as experiencias physiologicas e as de adubação no campo, têm esclarecido, num gráo que não pode ser avaliado com precisão, os problemas da alimentação das plantas no sentido restricto, e têm fornecido material muito importante acerca das necessidades, em elementos nutritivos e estimulantes nas diversas culturas. Indubitavelmente, nos casos mais simples e extremos, o resultado era satisfatorio quer o solo examinado fosse pauperrimo de certos elementos nutritivos, quer elle fosse extraordinariamente rico, sendo os ensaios physiologicos feitos em potes, no laboratorio ou no campo.

Comtudo, casos simples e extremos são raros na natureza. Na maioria delles, isto é, em todos os solos intermediarios, os resultados obtidos com ensaios physiologicos foram incertos. Verificou-se, de certo modo, que só com grande numero de experiencias, repetidas durante muitos annos, os resultados mereciam confiança; mesmo assim apenas para a epoca em que ellas foram realizadas.

Verificou-se ainda, que em muitos sólos pesados, com teor elevado de argilla, o effeito das adubações apresentava-se em geral muito atrasado de maneira que, conclusões sobre riqueza de solos, por falta de reacção ao adubo, eram absolutamente erroneas; o solo deixando de reagir, não por ser rico p. ex. em potássio, e sim em razão de ser extremamente pobre, as primeiras quantidades de adubo fornecidas, eram absorvidas pelo proprio solo com tal força, que nada ficava disponivel para as plantas.

Verificou-se mais que a *configuração dos perfis* dos solos, tem influencia tão grande sobre os effeitos dos adubos, que muitas experiencias de adubação não relacionadas com os perfis, eram inteiramente erroneas e sem valor. Ficou ainda esclarecido, que o successo de cada adubação depende da relação das reacções, isto é, do pH do solo e dos adubos e do *optimum* pH especial e individual de cada cultura.

Sem desconhecer ou procurar diminuir o grande merito dos ensaios de adubação para a sciencia e para a pratica em geral, na maioria dos casos praticos, em solos intermediarios, o estudo unicamente physiologico dos solos foi um fracasso

mais ou menos completo, apenas ignorado intencionalmente por certos fabricantes de adubos.

Entretanto, pedologistas e geólogos proseguiram as investigações do ponto de vista químico. Desde van Bemmelen, a análise química dos solos deixou de ser feita pela dissolução de todas as substâncias de uma só vez, senão desintegrando o solo em sucessivos tratamentos com ácidos clorídrico, ácido sulfúrico e o resto com ácido fluorídrico. Separavam-se, desta maneira, silicatos facilmente solúveis, silicatos solúveis só em ácido sulfúrico e restos praticamente inatacáveis.

Entre estes, conforme já van Bemmelen achára, os silicatos solúveis merecem mais atenção, porque formam ligações com bases e ácidos muito ligeiramente destrutíveis, denominadas *combinações sorptivas*.

Abriu-se desta maneira, a porta de entrada da colloidochimica na ciência do solo.

O tempo não nos basta para seguirmos a marcha histórica do desenvolvimento da physico-química e da colloidochimica modernas nos dois últimos decênios. Mas, necessitamos resumil-a para compreensão do nosso problema.

Pelo intemperismo, isto é, pela acção dos factores climáticos ajudados pelos agentes microbiológicos na decomposição da matéria orgânica dos solos, forma-se, do material das rochas, como matéria prima, os chamados *complexos colloidaes* dos solos. Estes complexos são *sões* dos seguintes ácidos :

- 1 — ácidos silícicos
- 2 — „ húmicos
- 3 — ácido sulfúrico
- 4 — „ phosphórico.

com os hydroxydos ampholyticos de Al e Fe.

As moléculas destes sões são muito frágeis, sendo relativamente grandes e ligeiramente ligadas. Por consequência, as substâncias são em geral *amorphas*, exceptuando se o caso de certas combinações de SiO_2 com $\text{Al}(\text{OH})_3$, que forma muitas vezes a rede espacial da Montmorillonita, como mostram as mais recentes experiências do Prof. Endell e seus alumnos, na

Universidade de Berlim. Uma outra consequencia, de importancia ainda maior é que, a saturação reciproca dos campos de força molleculares e atomicas, nestes sáes, é pouco perfeita. Ficam por isso *valencias residuaes* que permittem aos sáes a formação de *combinações ligeiras com anions e cations de solutos* em contacto com as *combinações sorptivas*. Estas combinações se formam sempre num equilibrio de forças segundo a equação hyperbolica :

$$y = \frac{x \cdot T}{x + q \cdot T}$$

onde y é a quantidade do anion ou cation adsorvida pelo complexo, x a quantidade de ions empregada no soluto, T a quantidade de ions adsorvivel no maximo e q o quociente diferencial da equação inversa, ou em outras palavras o *factor reciproco de intensidade* da reacção.

Todo este phenomeno é denominado a *troca dos ions*. O valor T é uma constante material de cada complexo, invariavel, sem destruir a constituição do complexo, porque é no caso dos cations a somma das valencias residuaes negativas da parte acida do nucleo dos complexos; no caso dos anions é a somma das valencias residuaes positivas da parte basica ou, melhor, ampholytica, dos nucleos dos complexos.

No caso dos cations, T póde ser composto de H, Na, K, Ca, Mg, Al, Fe e até mesmo de Mn, como mostram os trabalhos do Dr. Mario Saraiva. No caso dos anions, T pode ser composto de Cl, SO₄, PO₄, SiO₄ anions humicos, etc.

T é sempre medido em milli-equivalentes, em geral por 100 grs. de solo secco. O valor de T_{cat} e T_{an}, isto é, a somma effectiva das valencias residuas negativas e positivas, depende em cada caso, da estructura dos nucleos dos complexos, como mostram com toda clareza, as importantes experiencias de *Mattson*, que aliás ja podemos confirmar com todas as minucias no Instituto de Chimica Agricola.

Cada complexo tem ao mesmo tempo, valencias residuaes positivas e negativas. Elle é sempre ampholytico e pode adsorver tanto cations como anions. Caso a adsorpção de cations

seja mais forte e maior que a de anions ou vice-versa, tudo depende da relação entre a parte acida e a parte basica do nucleo, isto é, em geral, para solos mineraes, da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$.

O maximo da adsorpção de bases é, segundo *Mattson*, dada pela relação $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 = 9$. O maximo da adsorpção de anions entra com uma relação $< 0,1$.

Esta relação é uma funcção do *clima* em que o solo é formado. Forças climat cas fracas, como acontece nos climas temperados e frios, não podem desagregar completamente a rède espacial dos mineraes Resultam em geral *solos sialliticos*, com uma relação $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 < 3$ segundo *Harrassovitsch*.

Nos climas quentes e humidos, onde o intemperismo é muito forte, as ligações molleculares dos mineraes rompem-se completamente. Resultam solos *alliticos* ou *lateriticos*, com relação $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 < 3$ até 0, como na laterita pura que contem só *Hydrargillyta*.

A questão mais interessante e praticamente importante, da dependenciã entre as reacções de troca dos ions componentes dos solutos em reacção com os complexos, especialmente a da concentração dos ions H, não pôde ser tratada aqui.

Basta dizer que na troca dos anions e especialmente entre os cations dos complexos e os ions activados pelas raizes das plantas, particularmente no caso dos cat'ons, o H activado do H_2CO_3 da respiração das raizes forma, juntamente com o têor dos solutos dos solos em sães soluveis, a fonte principal para a alimentação das plantas.

Estudando a troca das bases dos solos, a pedologia moderna chegou a determinar com uma exactidão difficilmente ultrapassavel, a quantidade dos nutrimentos das plantas disponivel nos solos, fornecendo uma avaliação certa. Chegou a prever, com minucias o efeito e o comportamento dos adubos naturais e artificiaes, empregados nos diferentes solos, antecedendo com clareza, no caso de solos aridos, a necessidade e os efeitos da irrigação e suas difficuldades possiveis, dando aos ensaios de campo o lugar que lhes compete, como prova a analyse moderna.

Mas, aqui começam as dificuldades: tal é o caso do Brasil. Todos os methods de analyse colloido-chimica dos solos são delineados para solos de clima temperado, para solos tropicaes mais ou menos seccos, ou para solos geologicamente novos.

Todos os solos destas regiões são sialiticos, isto é, com uma relação $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ tão grande, que só com pH muito baixo, a adsorção dos anions tem papel apreciavel. Para a determinação das bases trocaveis, em taes solos, podem empregar-se acidos muito diluidos segundo Gedroiz ou solutos de sães neutros segundo van Bemmelen, Ganssen, Hissink, Vageler, Alten e outros: os resultados finaes variam pouco. Cada um destes methods dá resultados apreciaveis permittindo comparar os solos mais divergentes e satisfazendo completamente as necessidades praticas.

Mas, aqui no Brasil, a maioria dos solos nao é absolutamente sialitica e sim allitica, como mostram, sem possibilidade de duvida, os excellentes trabalhos do meu prezado collega Dr. Mario Saraiva no Instituto de Chimica Agricola. Grande parte dos solos são mesmo lateritas puras ou terra rossa pura, unicamente com restos de SiO_2 nos complexos, que são mais ou menos sesquihydroxydos puros.

Pouca duvida resta que isto seja a consequencia da idade geologica da maioria dos solos do Brasil, expostos ao intemperismo excessivo de um clima quente e mais ou menos humido, durante centenas de milhares de annos.

Por isso, como já foi dito acima, os valores T_{cat} destes solos são *minimos*, tão pequenos na realidade, como não encontrei até hoje em nenhuma outra parte do mundo. E ainda menores são as quantidades das bases trocaveis, isto é, os valores de S, em muitos casos menos de 1 ME por 100 grs. de terra secca.

Dahi já surgem enormes dificuldades technicas na sua determinação exacta. Theoricamente, partes de um milliequivalente são facilmente determinaveis. Em geral, cada chimico analysta tenta corajosamente dosar até o imponderavel. Contudo numa pratica analytica de mais ou menos 35 annos, jamais

vi realmente determinar, com a necessaria aproximação, mesmo 0,1 ME sem fazer romance. E 0,1 ME é já, p. ex., em potássio, e para os solos do Brasil, um teor apreciável. O analysta de solos, capaz de avaliar, sem erro sensível, tão pequenos valores de S, ainda não nasceu e, certamente, nunca virá ao mundo.

Muito peor do que estas dificuldades, nitidamente técnicas, é ainda o seguinte; todos os methodos conhecidos de determinação dos elementos trocáveis são delineados para solos siallíticos, isto é, solos com um mínimo de adsorção dos anions. Nos solos allíticos e até lateríticos do Brasil, o investigador não trabalha, como nos solos siallíticos, com um *mínimo* de adsorção dos cations e um *máximo* da adsorção dos anions.

Mattson, estudando complexos syntheticos, já achou, que no caso dos complexos allíticos, especialmente trabalhando com soluto de pH baixo, a adsorção dos *anions* não é desprezível como nos complexos siallíticos, mas é muitas vezes maior do que a adsorção dos cations. Na analyse titrimetrica, os valores de T e especialmente os de S, isto é, das bases trocáveis, são influenciados por esta adsorção dos anions, obtendo-se praticamente o mesmo effeito nos resultados como se fosse um augmento correspondente de *cations* no solo.

Assim, todos os valores de S parecem muito elevados; os solos apparecem muitas vezes mais ricos em bases do que o são na realidade. Resultam dahi diferenças grotescas entre a somma das bases tituladas S e a somma real da determinação particular das bases proprias.

O effeito analytico pratico é que em todos os solos allíticos, isto é, na maioria dos solos do Brasil, cada um dos methodos até hoje conhecidos, dá para o mesmo solo resultados completamente diferentes, os quaes, em geral, estão inteiramente oppostos aos da verdade, o que só pode ser verificado por uma analyse muito complicada e custosa, particular para cada base.

Todos os methodos praticados, com tão grande successo nos solos siallíticos, não têm valor para os estudos dos solos no Brasil.

Posso illustrar a questão com alguns resultados de analyses do Instituto de Chimica Agricola, que não precisam de mais commentarios: Foram empregados os methodos reconhe-

cidos como dando os mesmos resultados em solos sialliticos e que foram repetidos para os mesmos solos :

- 1) determinação directa das bases particulares, denominada S_{eff}.
- 2) „ do S segundo Kappen — S_{Ka}
- 3) „ do S segundo Methodo internacional com (NH₄) Cl = S_{int}
- 4) „ do S pela titulação do acido acetico = S_{el}
- 5) „ do S electrometicamente segundo Deines = S_{el}

N.º da amostra :

	S _{eff}	S _{ka}	S _{int}	S _{ac}	S _{el}
17.425	2,20	3,04	4,31	22,8	5,07
28	3,08	3,76	3,76	21,8	4,58
34	0,76	5,68	2,01	17,0	7,68
35	2,20	3,70	2,80	14,0	4,80
37	2,56	9,00	4,38	34,4	21,20

Em cada caso, a analyse directa das bases forneceu os mesmos valores S_{eff} sem variações apreciaveis, apesar das differenças enormes dos methodos ligeiros.

Os algoritmos mostram claramente a necessidade urgente de delinear methodos proprios para o caso especial dos solos do Brasil. Não se pode confiar em methodos já conhecidos que não se empregam aqui, sem erros fundamentaes nos resultados. Exige isso não só o interesse particular da agricultura brasileira, que precisa para seu desenvolvimento futuro duma avaliação certa das suas terras, para incentivo da producção como tambem de pontos de vista certos para a adubação futura como meio de racionalisação. A determinação de methodos de investigação adequados para os solos brasileiros será tambem uma contribuição valiosa para a agricultura tropical, em geral, que é um problema mundial.

As difficuldades são, sem duvida muito grandes, mas conhecer as lacunas existentes, constitue o primeiro passo para vencel-as. Os estudos já feitos pelo Dr. Mario Saraiva e por mim parecem já mostrar o caminho a seguir : *emprego de solutos de sães organicos como meio de extracção dos solos e determinação spectro-analytica das bases*. O caminho pode ser longo e difficil, mas o resultado obtido será, consequentemente, o progresso agricola do Brasil.