

Recebido para publicação em 30 de Dezembro de 1972

Experiências de cataforese com suspensões da fracção argilosa do solo^(*)

por

J. T. P. NUNES MEXIA

Assistente do Instituto Superior de Agronomia

e

A. LADEIRA DOS SANTOS

Engenheiro agrónomo

I. INTRODUÇÃO

Num estudo cataforético da fracção argilosa de amostras de solo visando a determinação dos respectivos pontos isoelectrónicos, realizado com o aparelho «Collimeter», da «Sugar Manufacturers Supply Co. Ltd.», observou-se uma variação da velocidade de migração das partículas coloidais sempre que se invertiam os pólos da célula de cataforese. Esta variação estava em geral associada a uma velocidade sistematicamente maior quando o pólo positivo se localizava na extremidade esquerda da célula, referenciada esta extremidade relativamente ao operador colocado em posição de observação.

Semelhante particularidade impossibilitou a definição exacta do ponto isoelectrónico das várias amostras de argila estudadas; por outro lado, verificou-se que o rigor das leituras era de certo modo afectado pelo gradiente de potencial do campo eléctrico desenvolvido no interior da célula. Evidenciaram-se assim dificuldades que não permitiram

(*) Trabalho realizado na Secção de Pedologia, no âmbito do Projecto de Investigação Científica TLA/1, subsidiado pelo Instituto de Alta Cultura.

a pronta esquematização de uma técnica operatória simples para realização das medições necessárias.

O presente trabalho foi objectivamente delineado com a finalidade de precisar a maneira de utilizar o «Collimeter» na determinação do ponto isoeléctrico dos coloides argilosos do solo, seguindo-se técnica sensivelmente igual à que está indicada para o aparelho. Não houve, pois, por agora, a preocupação de encontrar uma explicação para a referida variação de velocidade, imprevisivelmente verificada.

O trabalho diz respeito a duas amostras diferentes de argila, nas quais se estudou a velocidade de migração cataforética considerando como factores o pH, o gradiente de potencial e as duas posições possíveis dos pólos na célula de cataforese. Os resultados obtidos foram apreciados nos seguintes aspectos fundamentais: precisão da técnica operatória; influência dos factores nos resultados; verificação da equação de Helmholtz-Smoluchowski; correlação entre as medições correspondentes às duas posições possíveis dos pólos na célula; cálculo do ponto isoeléctrico.

II. MATERIAL E MÉTODOS

Material

Utilizaram-se nestas experiências duas amostras de argila: 5Vx e 22 573. A primeira foi extraída do horizonte B de um perfil de *Solo Mediterrâneo Vermelho de xistos paleozóicos* (RICARDO *et al.*, 1972) e a outra de horizonte lateritizado de perfil do solo que pode incluir-se nos *Solos Paraferféricos Pardo-Esbranquiçados de rochas eruptivas ou cristolofílicas quartzíferas* — Agrupamento Hb5 (MISSÃO DE PEDOLOGIA DE ANGOLA, 1961).

Métodos

Extracção e dispersão da argila. — Na extracção da fracção argilosa dos respectivos solos, seguiu-se a técnica de Kelley (CENTRO DE ESTUDOS DE PEDOLOGIA TROPICAL, 1963).

Para dispersar o material pesou-se, num pequeno copo, 0,5 g de argila (reduzida a pó impalpável e seca a 100° C) que foi mantida em contacto com 20 cm³ de HCl 0,1 N durante cerca de uma hora.

Por centrifugação e decantação separou-se o ácido clorídrico, sendo de seguida lavada a amostra pelo mesmo processo, com água destilada, até se eliminar o excesso de ácido. Transferiu-se a argila assim tratada para um frasco de agitação, adicionou-se 500 cm³ de água destilada e 10 cm³ de NaOH 0,1N e agitou-se durante duas horas; completou-se então o volume de 1000 cm³ com água destilada. Foi assim obtida uma dispersão de argila com uma concentração de 0,05 %, apresentando pH próximo de 10.

Para a preparação de suspensões com diferentes valores de pH, tomaram-se volumes de 50 cm³ desta dispersão original e adicionou-se-lhes uma quantidade variável de HCl 0,01N.

O pH das suspensões foi medido 30 minutos após a adição de ácido clorídrico, tendo-se usado um potenciómetro Beckman, modelo H3, com eléctrodo de vidro.

O pH é designado na DISCUSSÃO dos resultados por *factor P*. Os valores considerados para a argila 5Vx foram 9,45, 7,20, 5,90, 5,20, 4,00, 3,30, 3,10 e 2,50, e para a argila 22 573 9,10, 6,45, 5,60, 4,40, 3,55 e 2,95. No caso da argila 5Vx, porém, os dados correspondentes aos três últimos valores de pH mostram-se bastante incompletos, devido a dificuldades de observação, e, por isso, foram excluídos da DISCUSSÃO; tais resultados, no entanto, permitiram concluir que essa amostra não possui ponto isoeléctrico.

Determinação da velocidade de migração cataforética. — Como se referiu na INTRODUÇÃO, trabalhou-se com um aparelho «Collimeter» (THE SUGAR MANUFACTURERS SUPPLY CO. LTD., ?). O «Collimeter» funciona com energia eléctrica da Companhia e consta essencialmente de:

1. — um microscópio Prior (funcionando segundo o princípio do ultramicroscópio), com iluminação directa e equipado com uma objectiva 10 × /0,18 e uma ocular × 25 tendo um rectículo com quadrícula 0,112 × 0,112 mm;
2. — um dispositivo de cataforese, com eléctrodos de platina distanciados de 11,65 cm;
3. — uma unidade cujos elementos fundamentais são um transformador de resistência variável, tendo acoplado um reóstato que permite regular o potencial da corrente até

220 volts, um comutador do sentido da corrente e um interruptor.

A fim de ser possível conhecer exactamente a diferença de potencial entre os eléctrodos do dispositivo de cataforese, adaptou-se ao aparelho um voltímetro de grande sensibilidade.

Nas experiências efectuadas não se mediu a velocidade de migração cataforética mas sim o tempo que as partículas coloidais levaram a percorrer o espaço correspondente a duas quadrículas. Para o objectivo pretendido não era necessário conhecer-se a velocidade, e, assim, considerou-se apenas o tempo de migração (a determinação que se obteve directamente), dispensando-se por conseguinte o cálculo da velocidade.

Os tempos do percurso de duas quadrículas foram assim medidos para os diferentes valores de pH atrás indicados, considerando em cada um desses valores gradientes de potencial de 50, 75, 100, 125 e 150 volts (*factor V* da DISCUSSÃO).

Para efectuar as observações adoptou-se a seguinte técnica: colocada a suspensão de argila no dispositivo de cataforese e feitas as ligações necessárias, focou-se a célula num ponto situado a uma distância do eixo de 7/10 do raio do tubo capilar (SILVA, 1950); procedeu-se então à cronometragem do tempo de migração, tendo-se realizado normalmente seis medições com o pólo positivo da célula à esquerda do observador (valores E) e, invertendo o sentido da corrente, normalmente outras seis medições com o pólo positivo em posição oposta (valores D). Na DISCUSSÃO dos resultados, a polaridade da célula ou, o que é equivalente, o sentido da corrente é designado por *factor S*.

III. RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Os resultados que serviram de base ao presente trabalho encontram-se reunidos no Quadro 1.

Precisão da técnica operatória

Para estudarmos a influência dos factores P, V e S na precisão da técnica operatória começámos por calcular os desvios padrões correspondentes às várias combinações destes factores.

Devido ao carácter incompleto e errático dos dados restantes, apenas utilizámos no caso da argila 5Vx os dados correspondentes aos valores de pH 9,45, 7,20, 5,90, 5,20 e 4,00 e no da argila 22 573 os correspondentes aos valores 9,10, 6,45 e 5,60.

No Quadro 2 vêm indicados os testes F realizados.

QUADRO 2

Testes F (*)

Efeitos ou Interações	Argila 5Vx	Argila 22573
S	1,46	5,95 x
P	< 1	9,51 xx
V	5,17 xxx	3,75 x
S x P	< 1	4,31
S x V	< 1	1,87
P x V	1,04	1,68

(*) Os níveis de significância considerados foram:

X — 5 %
 XX — 1 %
 XXX — 0,1 %

No caso da argila 5Vx, o único factor significativo foi o factor V. Para completarmos a análise dos efeitos deste factor utilizámos o método de comparação múltipla de Scheffé (SCHEFFÉ, 1959). Este método permitiu concluir que, no caso da argila 5Vx, a precisão obtida com $V = 50$ é significativamente inferior à que se obtém com $V = 125$ e $V = 150$; para a argila 22 573 chegou-se a idêntica conclusão. Aliás tem interesse observar o Quadro 3, em que se indica para as duas

QUADRO 3

Soma de desvios padrões

V	Argila 5Vx	Argila 22573
50	18,05	6,83
75	11,27	5,34
100	10,62	3,75
125	9,64	2,86
150	7,73	2,26

argilas a soma dos desvios padrões para cada valor de V. Do exame do quadro concluiu-se que os gradientes de potencial a aplicar, dentro da gama estudada, são os de 125 e 150 volts, de preferência este último.

Quanto aos outros dois factores, P e S, apenas se revelaram significativos relativamente à argila 22 573. Embora para um estudo da precisão da técnica operatória tais factores tenham menos importância, resolvemos analisá-los no caso desta argila.

Para o factor S, que apenas tem dois níveis, o simples facto do teste F ter sido significativo permite-nos afirmar que os dois totais são significativamente diferentes. Recordá-se que para designar os dois sentidos se convencionou chamar esquerdo (E) [direito (D)] àquele em que o polo positivo se encontra na extremidade esquerda [direita] da célula. Os totais do desvio padrão foram 7,89 e 13,15, respectivamente para E e para D.

Passando ao factor P, os totais respectivos vêm indicados no Quadro 4. O método de comparação múltipla de Scheffé permitiu-nos

QUADRO 4
Soma de desvios padrões

P	Soma
9,10	4,47
6,45	5,14
5,60	11,43

concluir que o total correspondente ao último nível (P = 5,60) era significativamente superior aos outros dois, ao nível de 1 % de probabilidade de erro.

Influência dos factores nos resultados

O tipo de relação existente entre as variâncias e as médias estimadas para os grupos de dados correspondentes às combinações dos três factores levou-nos, no caso das duas argilas, a aplicar a transformação:

$$(1) \quad y = \sqrt{x} \quad (\text{KEMPTHORNE, 1952}).$$

No Quadro 5 vêm indicados os valores que se obtiveram nos testes F. Os dados utilizados para esta parte do nosso estudo são aqueles de que nos servimos no número precedente. Os níveis de significância considerados foram os mesmos que se indicam no Quadro 2.

QUADRO 5

Testes F

Efeitos ou Interações	Argila 5Vx	Argila 22573
S	97,22 xxx	13,13 xx
P	672,34 xxx	38,18 xxx
V	280,48 xxx	42,45 xxx
S x P	78,28 xxx	2,13
S x V	2,23 x	2,58
P x V	2,16 xx	1,11

Como se conclui do exame do Quadro 5, todos os factores foram significativos no caso das duas argilas.

Para o factor S, em que apenas existem dois níveis, pode concluir-se daqui que ambos os níveis têm totais significativamente diferentes. Estes vêm indicados no Quadro 6. Conclui-se do exame do

QUADRO 6

Totais por «Sentido»

Sentido	Argila 5Vx	Argila 22573
E	328,22	247,15
D	355,17	270,75

quadro que em ambos os casos os totais correspondentes a D são significativamente superiores àqueles que correspondem a E. É esta a diferença sistemática que referimos na INTRODUÇÃO e que adiante voltaremos a considerar em maior detalhe.

Temos em seguida o factor V, cujos totais respectivos vêm apresentados no Quadro 7. Utilizando-se o método de comparação múltipla

QUADRO 7

Totais por «Gradiente de potencial»

V	Argila 5Vx	Argila 22573
50	184,15	129,72
75	150,35	114,09
100	130,06	102,18
125	113,93	89,33
150	104,86	82,58

de Scheffé, conclui-se que no caso das duas argilas cada um destes totais é significativamente superior ao que se lhe segue.

Por último temos o factor P. Para as duas argilas os totais correspondentes aos vários níveis deste factor vêm indicados no Quadro 8.

QUADRO 8

Totais por pH

Argila 5Vx		Argila 22573	
pH	Total	pH	Total
9,45	117,25	9,10	149,21
7,20	122,81	6,45	173,03
5,90	134,40	5,60	195,66
5,20	139,16		
4,00	169,77		

O método de comparação múltipla de Scheffé permite concluir:

a) Para a argila 5Vx os totais correspondentes aos valores de pH 9,45 e 7,20 são significativamente inferiores aos restantes totais e o total correspondente a pH 4,00 é significativamente superior a todos os outros;

b) Para a argila 22 573 cada total é significativamente inferior ao que se lhe segue.

Verificação da equação de Helmholtz-Smoluchowski

Segundo a equação de Helmholtz-Smoluchowski (MARSHAL, 1949), tem-se:

$$(2) \quad \xi = \frac{4 \pi \eta v}{HV}$$

em que

- ξ — potencial zeta;
- η — viscosidade;
- v — velocidade de migração das partículas;
- H — constante dielétrica;
- V — gradiente de potencial.

Se for C a distância que as partículas de argila percorrem no tempo t , ter-se-á

$$(3) \quad v = \frac{C}{t}$$

pelo que fazendo

$$(4) \quad K = \frac{4 \pi \eta C}{H}$$

vem, atendendo a (2),

$$(5) \quad tV = \frac{K}{\xi}$$

Portanto, se a equação de Helmholtz-Smoluchowski se aplicar, devem ser constantes para um dado pH os produtos tV .

Admitamos agora que se trabalha com valores P_i ($i = 1, \dots, I$) do pH, a que correspondem os valores ξ_i ($i = 1, \dots, I$) para o potencial zeta. Sejam ainda $t_{i, j, l}$ ($i = 1, \dots, I$; $j = 1, \dots, J$; $l = 1, \dots, L$) as medidas de tempos de passagem feitas com pH P_i e gradiente de potencial V_j ($j = 1, \dots, J$). A soma das medidas feitas com gradientes V_j será

$$(6) \quad T_j = \sum_{i=1}^I \sum_{l=1}^L t_{i, j, l}; \quad j = 1, \dots, J.$$

Caso a equação de Helmholtz-Smoluchowski se verifique, obtêm-se devido a (5)

$$(7) \quad T_j V_j = LK \sum_{i=1}^I \frac{1}{\xi_i}, \quad j = 1, \dots, J$$

isto é, os produtos $T_j V_j$ serão iguais.

Para vermos se se verifica essa identidade nos casos que nos interessam, calculámos os produtos $T_j V_j$ para os dados já considerados. Os resultados respectivos encontram-se no Quadro 9. Uma

QUADRO 9
Produtos $T_j V_j$

V	Argila 5Vx	Argila 22573
50	57 930	25 575
75	57 230	32 370
100	57 920	30 000
125	55 505	27 900
150	57 030	29 100

simples observação do quadro mostra, sobretudo para a argila 5Vx, que há perfeita concordância entre a teoria e os dados obtidos.

Para formalizarmos a nossa análise, ajustámos regressões lineares da forma

$$(8) \quad TV = \alpha + \beta V$$

realizando em seguida testes «t» para a hipótese

$$(9) \quad \beta = 0.$$

Os valores respectivos foram 0,016 para a argila 5Vx e 0,120 para a argila 22 573. Como nenhum destes valores é significativo, confirma-se que é bom o ajustamento da equação de Helmholtz-Smoluchowski, como acima se referiu.

Correlação entre as medições correspondentes às duas posições possíveis dos pólos na célula

No caso das duas argilas verificámos, para cada valor de pH, a existência de relações da forma

$$(10) \quad D - E = \alpha + \beta (D + E)$$

onde D e E representam os totais dos tempos que, para um dado gradiente de potencial V, se obtiveram com o pólo + da célula nas duas posições correspondentes. Os valores de α e β ajustados vêm indicados no Quadro 10.

QUADRO 10
Valores de α e β

Argila 5Vx			Argila 22573		
pH	α	β	pH	α	β
9,45	- 8,590	0,240	9,10	- 1,590	0,070
7,20	- 0,581	0,095	6,45	- 2,000	0,120
5,90	0,738	0,052	5,60	- 13,360	0,320
5,20	- 3,110	0,130			
4,00	- 7,460	0,170			

Cálculo do ponto isoeléctrico

No caso da argila 5Vx, embora se tivesse chegado a trabalhar a pH 2,5, não se detectou a existência de ponto isoeléctrico. Limitámo-nos, por isso, a considerar a outra amostra de argila.

Verificámos para a argila 22 573 que a mudança de sinal da respectiva carga eléctrica se situou entre pH 4,40 e 2,95. Calculámos então para cada combinação V x S a média dos inversos dos tempos para esses dois valores de pH que enquadram a inversão, determinando-se em seguida o ponto isoeléctrico por interpolação linear. Os resultados obtidos vêm expressos no Quadro 11.

QUADRO 11

Ponto isoeléctrico da argila 22573

V	E	D
50	—	3,34
75	—	3,32
100	3,37	3,19
125	3,43	4,02
150	(a)	4,07

(a) Não se possuem os dados para esta combinação potencial x sentido, para pH 2,95.

CONCLUSÕES

O presente estudo mostra-nos fundamentalmente:

- (1) que é conveniente trabalhar com gradientes de potencial não inferiores a 125 volts;
- (2) que há bom ajustamento da equação de Helmholtz-Smoluchowski;
- (3) que a técnica adoptada permite definir, para os potenciais elevados, uma gama estreita de valores de pH onde se situa o ponto isoeléctrico dos coloides argilosos do solo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Vasco Armando Canhoto Vidal as facilidades que foram concedidas para a realização, no Laboratório de Tecnologia dos Produtos Tropicais, das observações de cataforeses com o aparelho «Collimeter» utilizado neste trabalho.

RESUMO

Recorrendo ao aparelho «Collimeter», da «Sugar Manufacturers Supply Co. Ltd.», estuda-se a migração cataforética das partículas argilosas em suspensão de duas amostras de argila — uma extraída do horizonte B de um Solo Mediterrâneo Vermelho e a outra de um horizonte lateritizado de Solo Paraferálico Pardo-Esbranquiçado. As observações foram efectuadas a diferentes valores de pH e de gra-

diente de potencial e considerando as duas posições possíveis dos pólos na célula de cataforese; na apreciação dos dados obtidos teve-se em vista a precisão da técnica operatória, a influência daqueles três factores nos resultados, o ajustamento da equação de Helmholtz-Smoluchowski, a correlação entre as diferentes medições relativas às duas posições dos pólos na célula e a determinação do ponto isoeléctrico.

Para gradientes de potencial superiores a 125 volts, a técnica operatória adoptada torna possível a determinação, com suficiente precisão, do ponto isoeléctrico da fracção argilosa dos solos.

RESUME

Expériences de cathaphorèse en suspensions de la fraction argileuse du sol

En utilisant l'appareil «Collimeter» on a étudié la migration cathaphorétique des particules argileuses de suspensions de deux échantillons d'argile — l'une isolée de l'horizon B d'un *Sol Rouge Méditerranéen* et l'autre d'un horizon cuirassé de *Sol Paraferrallitic Brun-blanchâtre*. Les observations ont été réalisés à différents valeurs de pH et de gradient de potentiel et en considérant les deux positions possibles des pôles de la cellule de cathaphorèse; les données obtenues ont été appréciées en tenant compte l'influence de ces trois facteurs dans les résultats, la précision de la technique opératoire, l'ajustement de l'équation de Helmholtz-Smoluchowski, la corrélation entre les différents valeurs de la migration correspondants à les deux positions des pôles de la cellule et la détermination du point isoélectrique.

Pour des gradients de potentiel supérieurs à 125 volts, la technique opératoire adoptée rend possible la détermination du point isoélectrique de la fraction argileuse des sols avec une précision satisfaisante.

SYNOPSIS

Cataphoretic experiences with suspensions of the soil clay fraction

Cataphoretic migration of clay particles was studied using the «Collimeter» instrument. Suspensions of two samples of clay were used — one from the B horizon of a *Red Mediterranean Soil*, the

other from a laterized horizon of a *Whitish-brown Paraferrallitic Soil*. Data were obtained at different pH values and potential gradients and also at the two possible positions of the captaphoresis cell poles. In assessing these data the following was taken into account: the accuracy of the operational technique, the influence on the results of the above three factors, the adjustment of the Helmholtz-Smoluchowski equation, the correlation between the different measurements taken at the two pole positions of the cell and the isoelectric point determination.

For potential gradients above 125 volts, the operational technique adopted showed sufficient accuracy in the isoelectric point determination of the soil clay fraction.

BIBLIOGRAFIA

- CENTRO DE ESTUDOS DE PEDOLOGIA TROPICAL. *Informação Preliminar Acerca de Métodos Analíticos para Caracterização Física e Química dos Solos*. Junta de Investigações do Ultramar. Lisboa, 1963 (Ciclostilado).
- MARSHAL, C. E. *The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals — Vol. I*. Academic Press, New York, 1949.
- MISSÃO DE PEDOLOGIA DE ANGOLA. *Carta Geral dos Solos de Angola*. 2. Distrito de Huambo. Memórias n.º 27, Junta de Investigações do Ultramar, 1961.
- KEMPTHORNE, O. *Design and Analysis of Experiments*. John Willey & Sons. New York, 1952.
- RICARDO, R. P.; FURTADO, A. F. A. S.; MARQUES, M. M. Génese dos Solos Mediterrâneos — O caso de Solos Mediterrâneos Vermelhos de xistos paleozóicos. *XXX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências*. Murcia, 1972.
- SCHEFFE, H. *The Analysis of Variance*. John Willey & Sons. New York, 1959.
- SILVA, A. A. Comportamento coloidal de um solo salino. *XIII Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências*. Tomo X — 9.ª Secção, 195-208. Lisboa, 1950.
- THE SUGAR MANUFACTURERS SUPPLY CO. LTD. *The Collimeter. Instructions for Use*. London, (?).