

# A CALCIOCYANAMIDA

Prof. LUIZ SILVEIRA PEDREIRA  
da E. A. L. Q.

E' facto bastante sabido que o nitrogenio é um dos elementos indispensaveis ás plantas. E' dos solos que os vegetaes retiram o nitrogenio de que elles carecem. Em regra, para que algum material nitrogenado possa servir de fonte satisfactoria de nitrogenio aos vegetaes, é preciso que elle, ou se encontre no solo sob a forma de nitrato, ou possa soffrer immediato ataque das bacterias dos solos transformando-se em nitrogenio sob aquella forma. Ha plantas, no entretanto, que podem viver ás expensas do nitrogenio sob forma ammoniacal e mesmo sob certas formas organicas, mas a maior parte requer grande somma de nitrogenio sob forma nitrica.

Dentre as substancias que podem constituir material nitrogenado aos vegetaes, o adubo — calciocyanamida — foi por mim escolhido para uma serie de investigações que levei a effeito nos laboratorios da Escola. Procurei estudar os productos de transformações da calciocyanamida, quer em armazenagem nos depositos de adubos, quer nos nossos solos.

Venho, pois, agora, apresentar um pequeno trabalho sobre aquelle producto, como o resultado da interpretação das analyses que fiz.

Por conveniencia de exposição, dividil-o-ei em duas partes; na primeira, de compilação, procurarei mostrar quaes as investigações que se tem feito sobre a calciocyanamida, o seu historico, a sua fabricação e o seu emprego na agricultura. Na segunda parte farei a apresentação dos resultados a que cheguei e que dizem respeito, principalmente, aos productos de transformação da cyanamida calcica, á ammonisação e á nitrificação desse adubo.

## 1.ª Parte

### HISTORICO. (1)

Acreditava-se antigamente que o nitrogenio era um gaz inerte e incapaz de entrar em combinação, até que, em 1785, Cavendish e mais tarde, Priestley, observaram que sob a acção de descargas electricas, o oxygenio e o nitrogenio combinam-se directamente.

(1) C. Granier, La cyanamide calcique, 1921.

Em 1783, Shelle observou que a combinação do carbono e do nitrogênio tinha lugar mediante a acção do ammoniaco sobre a potassa e o carvão ao rubro sombra. Em 1828, Defosses obteve a união, substituindo o ammoniaco pelo nitrogênio. Em 1846, foi mencionada, por Regnault, a possibilidade da união directa do nitrogênio e do hydrogenio sob a influencia de faiscas electricas.

Estas observações demonstraram a possibilidade da synthese do acido nitrico, dos cyanuretos, do ammoniaco, directamente pelo nitrogênio atmosferico; ellas foram, por isso, levadas do laboratorio á usina.

Alem das combinações com o oxygenio, hydrogenio e carbono, o nitrogênio, a uma alta temperatura, combina-se com muitos metaes e metalloides para dar formação a nitruetos ou azoturetos.

As syntheses dos cyanuretos pela acção do nitrogênio sobre os oxydos alcalinos ou alcalinos terrosos e o carbono, e, mais recentemente, sobre os carburetos, é que levaram á descoberta o producto — calciocyanamida.

As primeiras tentativas feitas para a fabricação dos cyanuretos pela acção do nitrogênio atmosferico, a uma alta temperatura, sobre os oxydos ou carbonatos alcalinos ou alcalinos terrosos, não puderam ser proseguidas, dados os fracos rendimentos e á detereoração rapida dos aparelhos empregados.

Entre esses processos podem ser citados os de Newton (1843), Bunsen e Playfair (1845), Possos e Boissière (1848), etc. que não tem sinão um interesse historico.

Deve-se, entretanto, attribuir algum valor aos processos Margarite e Sourdeval (1862), que consistiam em fazer agir o ar sobre o carvão e carbonato de baryo; e aos de Mond (1882-1884) que, sobre tijolinhos de carbonato de baryo, carvão, e alcatrão, faziam agir a 1500.<sup>o</sup>, aproximadamente, gazes ricos em nitrogênio, que se desprendiam dos aparelhos de absorpção de gaz carbonico na industria de preparação da soda pelo processo Solvay (1).

Em 1894, Moissan procurou fixar o nitrogênio sobre o carbureto de calcio puro, por elle preparado, mas não conseguiu grandes successos.

Em 1895, Wilson, que já havia preparado pouco antes o carbureto de calcio pela cal e carvão, em forno electrico, conseguiu fixar o nitrogênio sobre este carbureto. A descoberta de Wilson, que tinha por fim a preparação do cyanureto, não foi proseguida.

Estas pesquisas foram retomadas por Frank, e nos fins do anno de

---

(1) Louis Hackspill. L' Azote. La fixation de l' azote atmosphérique et son avenir industriel. 1922.

1895 appareceu o primeiro processo — Frank-Caro. Elles partiram do carbureto de baryo a 700.<sup>o</sup> e acreditaram ter conseguido a synthese do cyanureto de baryo só. Em 1898 elles observaram que com o carbureto de baryo em pó fino, 45% do carbureto havia sido transformado em cyanamida de baryo com separação de carvão. Embora fortuita esta descoberta, elles souberam comprehender o grande alcance e o enorme interesse que dahi adviriam á industria.

Para explorar o seu processo, Frank fundou em Berlim a “Cyanid Gesellschaft”. O chinico desta sociedade, Pflieger, foi quem primeiro analysou o producto e viu que a cyanamida de baryo não continha sinão 11% de nitrogenio, e que se podia obter, partindo do carbureto de calcio, um producto mais rico em nitrogenio, e alem disso, mais economico e de mais facil preparação.

Novos estudos demonstraram ainda que empregando o carbureto de calcio não se obtem cyanureto de calcio, mas sómente cyanamida de calcio,  $\text{Ca CN}^2$ , com eliminação de carvão.

Chama-se o producto obtido — *Kalkstickstoff*.

Em 1901, a sociedade fundada por Frank, e que trabalhava com a sociedade Siemens e Halske e a “Gold und Silber Scheide Anstalt”, desligou-se desta ultima, tendo Siemens e Halske retomado novas pesquisas com o novo producto. Elles descobriram, então, a possivel fixação do nitrogenio pela cal o carvão em forno electrico.

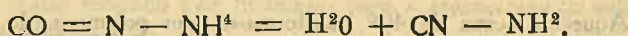
Com relação a resultados culturaes, as primeiras experiencias foram feitas por Wagner e Gerlach, os quaes observaram que como adubo a calciocyanamida pode ser comparada com o sulfato de ammonio.

Diante desses resultados, foi creada pelos italianos, sob a orientação do professor Menozzi, a “Sociedade Geral da Cyanamida”, com séde em Roma.

A Italia foi a primeira nação a ver prosperar a nova industria, sendo seguida, mais tarde, por outros paizes.

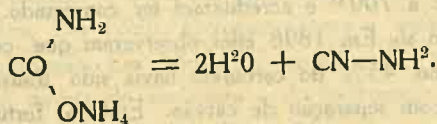
## FORMAÇÃO DA CYANAMIDA E SUAS PROPRIEDADES. (1)

A cyanamida, descoberta por Bineau em 1838, tem por formula bruta:  $\text{CN}^2\text{H}^2$ . Ella pode ser encarada como a amida derivada do cyanato de ammonio, segundo a equação:

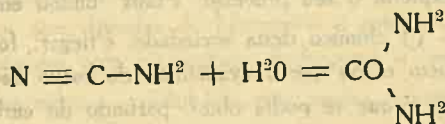


(1) Berthelot et Jungfleisch. Chimie Organique. 2.

mas pode tambem ser considerada como o nitrilo carbamico:



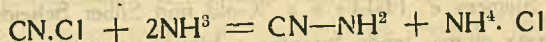
Esta segunda interpretação é apoiada no facto de que a cyanamida, fixando agua, transforma-se em uréa, isto é, em amida carbamica:



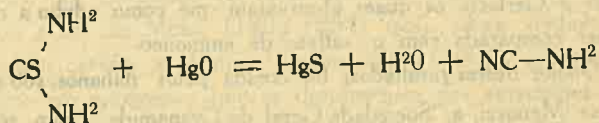
De outro lado, enfim, certas reacções da cyanamida parecem reputal-a como a carbodiimida,  $\text{NH} = \text{C} = \text{NH}$ .

PREPARAÇÃO DA CYANAMIDA. A cyanamida pode ser produzida:

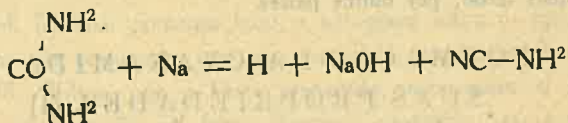
a) Fazendo-se passar o chloreto cyanico ou o bromureto nas dissoluções ethereas ou aquosas de ammoniacõ (Bineau):



b) Pela eliminação do enxofre da uréa sulfurada, por meio do chloreto de mercurio, do bioxydo de chumbo ou do oxydo de mercurio (M. Volhard):



c) Pela acção, exercida à quente, do sodio sobre a uréa (M. Fentou):



PROPRIEDADES DA CYANAMIDA. É uma massa crystallina, incolor, deliquescente; funde a 40°, muito soluvel n'agua, no alcool e no ether.

Aquecida acima de 40° transforma-se, por polymerisação, em dicyanidamida,  $\text{C}^2\text{H}^4\text{NH}^4$ , que é crystallina e funde a 250°.

Quando aquecida rapidamente a 150°, aproximadamente, a cyanamida produz um outro polímero, a triamida cyanurica, ou melamina.

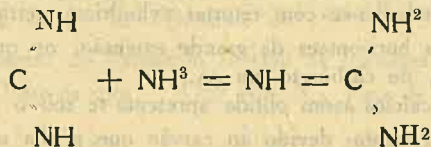
Os dois átomos de hydrogenio da cyanamida são salificáveis: a cyanamida monosódica,  $CN^2HN^a$ , é um pó crystallino, hygroskopico, fornecido pela cyanamida e o alcoolato de sodio; a cyanamida dissódica,  $CN^2Na^2$ , é obtida por fusão directa do cyanato de sodio e amido-reto de sodio.

As cyanamidas metálicas dos metais propriamente ditos são obtidas por precipitação: a cyanamida diárgéutica,  $CN^2Ag^2$ , amarella e amorpha, separa-se quando se misturam dissoluções aquosas de cyanamida e de nitrato de prata ammoniacal.

Ao contacto dos ácidos minerais, a cyanamida se hidrata e se transforma em uréa.

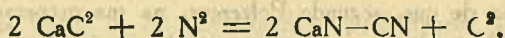


A cyanamida combina-se com o ammoniaco formado a guanidina:

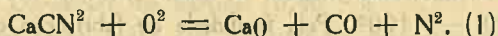


## FABRICAÇÃO DA CALCIOCYANAMIDA

A cyanamida cálcica é obtida por meio de uma corrente de nitrogenio, isenta de oxygenio, sobre o carbureto de calcio incandescente, segundo a equação:



O nitrogenio a ser empregado na preparação deste adubo deve ser muito puro. A presença de oxygenio exerce uma acção prejudicial, que pode ser expressa pela reacção:



Conhecem-se dois processos economicos para a obtenção do nitrogenio:

a) Processo chimico. Frank e Caro empregaram primeiramente o cobre incandescente para absorver o oxygenio do ar. O oxydo de cobre formado era a seguir reduzido pelo hydrogaz, para a regeneração do cobre me-

(1). C. Granier. Op. cit. (pag. 33)

tallico. As primeiras instalações para esse fim conseguiram produzir 50 m. c. de nitrogenio por hora. (1)

b) Prefere-se, hoje, o processo physico que é baseado na separação do oxygenio e do nitrogenio no ar liquido. O nitrogenio produzido pelos aparelhos Lind e Claude apresenta um grau de pureza de 99, 6%.

A combinação do nitrogenio com o carbureto de calcio (que se prepara em forno electrico pela fusão da cal com o carvão —  $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$ .) era effectuada em retortas tubulares, fechadas, dispostas horizontalmente nos fornos, de maneira a lembrar usinas de fabricação de gaz. O aquecimento era feito directamente pelo carvão ou por combustiveis gazosos. Introduziam-se em cada retorta 200ks de carbureto em pó, sendo mantida a temperatura a 1000°, mais ou menos, e o nitrogenio introduzido por um conductor especial.

Em 1908 foram abandonadas as retortas horizontaes de aquecimento exterior e substituidas por retortas de aço, verticaes, de 1,40 ms. de altura por 1 m. de largura, comportando cada retorta 400 ks de carbureto em pó, sendo o aquecimento feito por resistencias electricas.

Actualmente, trabalha-se com retortas cylindricas, verticaes de produção continua e fornos horizontaes da grande extensão, os quaes comportam uma tonelada e mais, de carbureto em pó.

A cyanamida calcica assim obtida apresenta-se sob o aspecto de uma massa porosa, de cor escura, devido ao carvão que a ella se acha misturado. Possui um odor de alho, causado pela phosphina e pelo acetyleno, que se desprendem em pequenas quantidades e que provêm do carbureto de calcio não transformado.

No mercado encontram-se duas especies de cyanamida calcica, ambas sob a mesma forma de uma massa pulverulenta e negra e denominadas: *Kalkstickstoff* e *Stickstoffkalk*. Este ultimo producto distingue-se do primeiro pelo facto de que, segundo Polzenius, na sua preparação juntam-se 10% de  $\text{CaCl}_2$ . Este sal, alem de evitar a pulverização do carbureto de calcio, actua como catalysador, fazendo com que a temperatura exigida no processo seja apenas de 700 — 800°. Na obtenção do *Kalkstickstoff*, em cuja preparação não se addiciona chloreto de calcio, torna-se necessaria a temperatura de 1000 — 1100°. Pela facilidade de fabricação deve-se preferir o *Stickstoffkalk*,

A composição de ambos os adubos é mais ou menos a mesma:

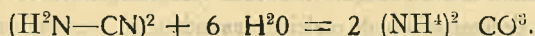
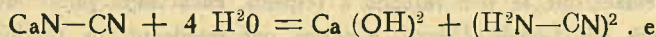
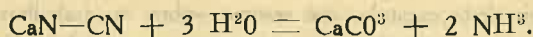
	N°/o	CaO°/o	C°/o	Cl°/o
<i>Stickstoffkalk.</i>	18,05	56,20	17,93	3,75
<i>Kalkstickstoff.</i>	19,23	54,75	16,82	— (2).

(1). C. granier op. cit pag. 33°.

(2). Löhuis. Ueber die Zersetzung des Kalkstickstoffs. Centbl, Bakt.

O segundo contem, em eguaes condições, devido à adição dos 10% de chloreto de calcio, de 1 a 20/0 menos de nitrogenio do que o primeiro.

O effeito de uma adubação, pela applicação de quantidades eguaes de ambos os adubos, considera Löhnis o mesmo, como demonstraram varias experiencias. A calciocyanamida é, no entretanto, hygroskopica, e exposta ao ar livre, absorve facilmente  $\text{CO}^2$ , perdendo nitrogenio por vaporização. No estado humido a cyanamida calcica produz um desprendimento continuo de gaz de cheiro ammoniacal e de reacção alcalina, por cuja formação Löhnis concidera as seguintes reacções:



Experiencias feitas por Muntz e Nottin (1) mostraram que o peso da substancia augmentava progressivamente por carbonatação e hydratação: um peso determinado de calciocyanamida foi collocado ao contacto do ar, ao abrigo da chuva, de 21 de Novembro de 1905 a 15 de Junho do anno seguinte. A dosagem do nitrogenio revelou os seguintes resultados:

Data	Peso da subs, grs.	Têor em N %gr.	Peso de N na subst. % gr.	Perda de N do N primit.
12 11 905	100	20,07	20,07	0,00
1-2-906	112,7	18,20	19,87	0,99
15-6 906	120,3	15,96	19,19	1,38

As pequenas quantidades de nitrogenio são perdidas por desprendimento sob a forma de ammoniaco.

Nas amostras velhas de calciocyanamida a porcentagem de nitrogenio é, quando má a armazenagem, bem diminuida. Haja vista os resultados que obtive com duas amostras do adubo:

Do fundo da barrica. 12,06 %

Da superf. da barrica. 10,46 %

Estas analyses foram feitas com amostras de calciocyanamida ha 8 annos em armazenagem nos depositos de adubos do Instituto Agronomico de Campinas. Como repetirei mais tarde, foram tomadas para as minhas experiencias, duas amostras, uma do fundo e outra da da superficie de uma barrica.

(1). Muntz et Nottin, Etude sur la valeur de l' a cyanamide calcique comme engrais azoté, 1907,

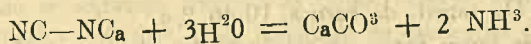
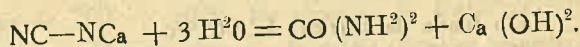
## EMPREGO DA CALCIOCIANAMIDA NA AGRICULTURA

Pode a agricultura utilizar a calciocyanamida no estado de saes amoniacaes, de acido nitrico synthetico sob a forma de nitratos, mas tambem pode empregar-o directamente como adubo. A sua applicação nesse sentido tem dado logar a muitas pesquisas sobre o seu valor fertilizante e sobre as condições em que melhores resultados pode dar. Varias têm sido, tambem, as hypotheses emitidas sobre os seus productos de decomposição nos soles e sobre as causas que influem na sua transformação.

Eu farei, neste capitulo, um resumo sobre os trabalhos theoreticos e experimentaes que se vêm fazendo á respeito, enunciando varias hypotheses formuladas por Löhns, Perotti, e outros, que estudaram os productos provenientes da decomposição da calciocyanamida.

As primeiras experiencias sobre o seu valor como adubo fertilizante, feitas por Wagner, em Darmstadt, com resultados muito felizes, deram logar a que muitos experimentadores se interessassem pelo producto. Wagner e Perotti (1) affirmaram, com as primeiras experiencias realisadas, que a cyanamida era um poderoso veneno para os grãos, para os tecidos em formação e para os organismos em formação. Segundo elles, o accumulo de amoniaco era a causa nefasta do adubo.

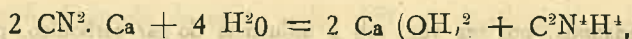
Tomando em consideração a influencia dos diversos constituintes do solo, da agua, do gaz carbonico, etc. Perotti formulou este ponto de vista: O nitrogenio cyanamidico, venenoso por si mesmo, toma, segundo os agentes do terreno, uma forma não nociva á vegetação e um valor fertilizante. Procurando as causas que influem no processo de transformação da cyanamida calcica, nos solos, Perotti distinguiu as de origem physica, chimica e microbiana. A acção dos agentes physico-chimicos é explicada facilmente dada á instabilidade da cyanamida e os phenomenos de hydratação e polymerisação que se produzem acima de 40°:



Com estas reacções pretende elle demonstrar como, segundo á acção mais ou menos lenta da agua, a cyanamida pode produzir a uréa ou o amoniaco, duas importantes substancias á agricultura. De outro lado a reacção:

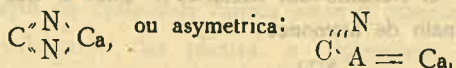
(1). Perotti. ( Serventh international Congress of applied Chemistry, 1909. Agricultural Chemistry. Cit. C. Granier.)





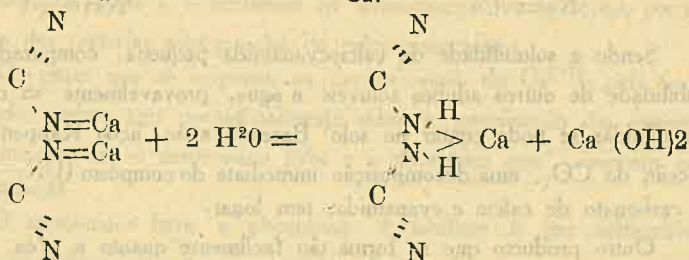
tambem por elle considerada, dá a dicyanadida, que se forma em importante quantidade no solo. A acção microbiana, segundo Perotti, é bem menos conhecida que a dos agentes physico-chimicos.

Löhnis acreditava na possibilidade de transformação da quantidade total de nitrogenio cyanamido pela acção de diversas bacterias da cyanamida. Para defender as suas idéas elle admittia que a cyanamida calcica, segundo a forma symetrica:



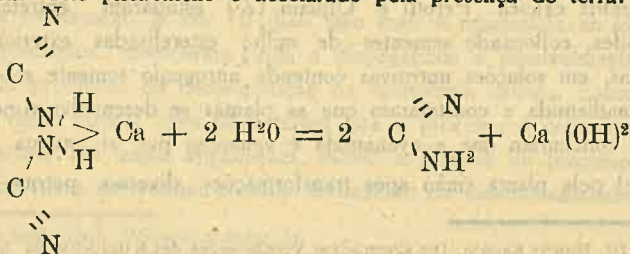
que ella podia apresentar, comportava-se differentemente. Segundo as hypotheses assim enunciadas por Löhnis, (1) o primeiro nitrogenado do kalkstickstoff não era a calciocyanamida, mas sim a calciocarbodiimida. Esta hypothese não mais admite Löhnis, que em um complemento aos resultados que obteve em novos estudos sobre a decomposição da calciocyanamida, chama a attenção daquelles que contestavam a sua theoria da decomposição da cyanamida pelas bacterias Elle considera, então, que o trabalho microbiano só começa quando uma formação parcial de uréa está iniciada, resumindo assim os seus estudos:

Pela acção da agua a calciocyanamida transforma-se em um composto alcalino de formula. — CN — NH<sup>2</sup>. Ca:



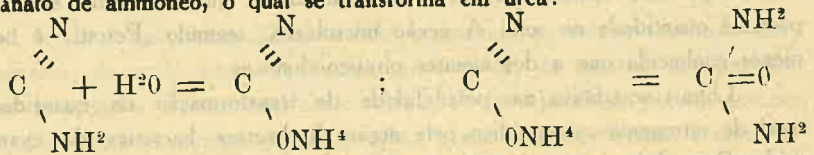
pondo uma parte da base em liberdade.

Guardando a solução, a cyanamida é posta em liberdade, precipitando-se a cal. Este phenomeno é accelarado pela presença de terra.

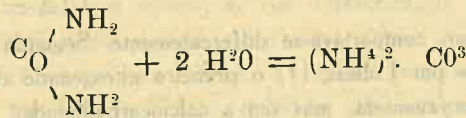


1 Löhnis und Moll, Ueber die Zersetzung des Kalkstickstoffs Centbl, Bakt, Bd, 22.

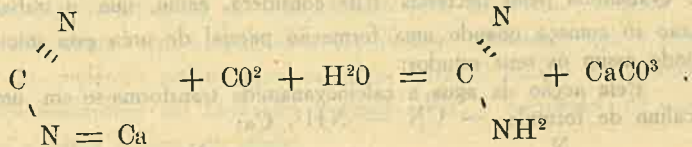
A cyanamida, por sua vez, sob a influencia do gaz carbonico, produz cyanato de ammoneo, o qual se transforma em uréa:



O trabalho das bacterias só então é que tem lugar, com formação de carbonato de ammoneo:



Segundo o Dr. Hubert Kappen, (1) quando se introduz gaz carbonico numa solução diluida de calciocyanamida, não ha formação do composto alcalino,  $(\text{CN} - \text{NH})_2 \cdot \text{Ca}$ , e sim formação directa de carbonato de calcio:



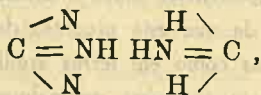
Sendo a solubilidade da calciocyanamida pequena, comparada com a solubilidade de outros adubos soluveis n'agua, provavelmente só com soluções diluidas se pode contar no solo. Baseado nisso, acha Kappen que sob a acção do  $\text{CO}_2$ , uma decomposição immediata do composto  $(\text{CN} - \text{NH})_2 \cdot \text{Ca}$ , em carbonato de calcio e cyanamida, tem lugar.

Outro producto que se forma tão facilmente quanto a uréa, quando a calciocyanamida é posta em contacto com a agua e acido carbonico, é a dicyanadiamida. A este composto foram attribuidas as propriedades nefastas da cyanamida calca. Perotti e Ulpiani (2) estudaram, entretanto, suas propriedades, collocando sementes de milho esterelizadas exteriormente, ja germinadas, em soluções nutritivas contendo nitrogenio somente sob a forma de dicyanadiamida e constataram que as plantas se desenvolviam normalmente. Elles concluiram que a cyanamida é venenosa por si mesma e não é assimilavel pela planta sinão após transformações diversas porque passa no

1) Dr. Hubert Kappen, Die Chemischen Veredlungen des Kalkstickstoffs bei der Düngung. Centr. Bakt. 22.

2) Revue Generale de Chimie pure et appliqué. 1909. Cit. C. Granier.

solo, com eliminação do grupo toxico -CN. A dicyanamida, conforme a sua formula de constituição:



não contem o grupo — CN.

E. Haselhoff (1) estudou a acção que exercem os productos gazosos que se originam na decomposição da cyanamida calcica sobre o crescimento das sementes e sobre o desenvolvimento das plantas e determinou qualitativa e quantitativamente os gazes que se originam humedecendo ou misturando o adubo com terra humida. e em seguida estudou a acção de cada um dos compostos por elle pesquisados e analysados, chegando ás seguintes conclusões:

a) E' preciso considerar duas especies de acções venenosas do  $\text{CaCN}_2$ , das quaes, uma é devida ao  $\text{Ca C}_2$ , e a outra á transformação dos compostos nitrogenados da cyanamida calcica. Quanto á primeira, elle considera como causa a presença de acetyleno, phosphina e de gaz sulfhydrico que se formam assim que a calciocyanamida é humedecida com agua. A formação desses gazes tem como causa, por sua vez, a presença de impurezas no adubo. A segunda causa é o accumulo de ammoniaco, que se forma por decomposição das materias nitrogenadas da calciocyanamida.

b) Os gazes que se originam na decomposição do  $\text{CaCN}_2$  pela acção da humidade, podem agir prejudicialmente sobre a germinação das sementes e, provavelmente, são o ammoniaco livre e a phosphina que provocam esta acção prejudicial.

c) O ammoniaco livre, a phosphina e tambem o gaz sulfhydrico, mostram-se prejudiciaes ao crescimento das plantas.

K. D. Jacob, F. E. Allison e J. M. Braham (2), consideram que a calciocyanamida é rapidamente transformada em uréa e ammoniaco e que a presença da cyanamida, ja em 10 dias, não mais é constatada no solo. Entre outros productos, consideram ainda a dicyanamida e possivelmente a guaniluréa como productos de decomposição da cyanamida calcica, Estudando a nitrificação desse adubo, elles constatarem que o processo é conduzido vagarosamente e que em largas applicações, maior a demora do processo.

Emfim, para determinar o valor fertilizante da calciocyanamida, S. De

1) Die landwirtsch Versuchs Statione. 68.

(2) — K. D. Jacob, F. E. Allison, and J. M. Braham—Studies with cyanamid—1924 Journal of Agricultural Research. Vol.-28.

Gracia (3) realizou na R. Stazione Chimico Agraria Sperimentale de Roma, uma serie de interessantes experiencias sobre a nitrificação desse adubo, chegando, tambem, á conclusão de que este processo de transformação é muito lento, tanto em terras silicosas como em terras argilosas. S. De Gracia é de opinião que a nitrificação só se opera normalmente, depois que os microorganismos nitrificadores do solo se adaptam ao novo meio adubado, o que pode levar até 70 ou 80 dias.

2.<sup>a</sup> parte

## RESULTADOS EXPERIMENTAES

1-Relações comparativas entre as varias formas de nitrogenio da cyanamida calcica e suas transformações nos solos. — Os resultados obtidos na tabella I mostram as porcentagens das diversas formas de nitrogenio que analysei em duas amostras do adubo. De um lado, chamarei uma das amostras — da superficie da barrica — e outra, — do fundo da barrica. Para essas analyses, recebi do Dr. Theodureto de Camargo, director do Instituto Agronomico de Campinas, duas amostras do adubo, uma da parte superior e outra do fundo de uma barrica que está guardada no Instituto desde o anno de 1913. A porcentagem de nitrogenio total revelada pela calciocyanamida, nessa occasião, era de 14,0%.

A experiencia para o estudo das transformações das varias formas de nitrogenio da cyanamida calcica, foi feita sobre dois typos differentes de terras da Escola Agricola: uma terra silicosa, e outra argillosa, de cuja composição obtive o seguinte resultado:

	Terra Roxa	Terra Silicosa
Areia grossa, 0/0 de terra secca . . .	32,954	69,707
Areia fina. 0/0 de terra secca . . .	26,377	16,818
Argilla. 0/0 de terra secca . . .	31,738	9,717
Humus, Segundo Grandeau . . .	3,400	2,200
Humidade a 110.º . . . . .	1,896	1,400
Parda ao rubro . . . . .	11,561	5,786
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , sol. em HCl a 10% . . . . .	6,190	3,910
Nitrogenio total . . . . .	0,131	0,126

Empreguei nessas experiencias dezeseis capsulas de Petri, de 1,5 cms. de altura e 15 cms. de diametro. Estas foram cheias com 10 grammas de adubo do fundo da barrica.

(3) S. De Gracia — R. Stazione Sperimentale, Roma 1907-1908. Sulla nitrificazione della cianamide di calcio in diversi tipi di terreno

Mantendo a humidade igual a 60 % do poder que tem o solo de reter a agua, por irrigações que eram procedidas diariamente, dividi em duas series as capsulas de Pettri. Oito dessas capsulas receberam terra roxa e as outras, terra silicosa. As analyses foram procedidas em duas epochas: ao fim de 30 e de 60 dias. Os resultados dessas experiencias que destinei ao estudo comparativo das transformações da cyanamida calcica nos solos, com os dados da tabella I, vão expressos logo abaixo n'uma tabella II.

Tabella I (1)

	Adubo da superficie	Adubo do fundo
N total	10,464	12,062
N cyanamidico	2,350	1,003
N dicyanadiamidico	2,988	3,019
N ammoniacal	0,512	0,657

Tabella II (1)

	Terra silicosa		Terra roxa	
	Após 30 dias	Após 60 d.	Após 30 d.	Após 60 p.
N total	9,719	8,371	9,299	9,026
N cyanamidico	—	—	—	—
N dicyanadiamidico	4,780	4,414	3,295	3,237
N ammoniacal	0,542	0,472	0,875	0,896

Os dados assim expressos na tabella I vêm demonstrar que a calcio-cyanamida perdeu uma percentagem relativamente grande de nitrogenio total. De 14 % que continha em 1913, passou a encerrar percentagens bem menores.

Eu concluo dahi, que a cyanamida calcica quando em armazenagem commum, durante varios annos, soffre consideraveis transformações. A cyanamida, pela acção do gaz carbonico e da humidade atmospherica, isto é, pela acção de agentes physico-chimicos, transforma-se em nitrogenio sob outras formas, como a de nitrogenio dicyanadiamidico e ammoniacal. Sob a forma de ammoniaco, naturalmente, é grande a perda de nitrogenio que

(1). Esses resultados correspondem a analyses procedidas em 10 grs. do adubo, as quaes foram feitas em 1925.

soffre o adubo : Dentro do espaço de doze annos essa perda foi, approximadamente, de 4 % (adubo da superficie).

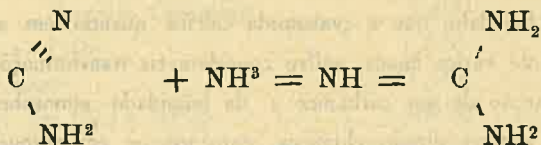
Comparando-se, agora, a tabella I com o resultado registrado na tabella II, nota-se, realmente, que nos solos o nitrogenio cyanamidico, considerado prejudicial e venenoso ás plantas, transforma-se completamente. Quer nas terras roxas, quer nas silicosas, não encontrei nitrogenio sob aquella forma. O espaço de dias por mim estipulado, tambem pouco influuiu. Já em 30 dias, toda a cyanamida é convertida em outras formas, como, provavelmente, de nitrogenio dicyanamidico. De facto, a porcentagem de nitrogenio sob esta forma augmentou de algum modo. Pode se observar, tambem, que nas terras silicosas o augmento é maior que nas terras roxas.

Uma certa discordancia, entretanto, nota-se desde logo entre os resultados das dosagens de N total. Entre o adubo do fundo, que foi empregado naquellas terras e os resultados das columnas — Terra silicosa e Terra roxa, que são o producto da analyse procedida em terras misturadas, exactamente, a 10 grs. do adubo, nota-se, de facto, uma extranha differença.

E' facil, entretanto, deparar-se com a causa de semelhante differença. Ella é devida, naturalmente, á perda de ammoniaco, em consequencia das condições em que foram levadas as minhas experiencias. Com uma quantidade exaggerada de adubo como trabalhei, para uma porção de 150 grs. de terra e em vasos de tão pequenas dimensões, forçosa seria a perda de ammoniaco. Para melhor confirmação do que acabo de dizer, passo a citar aqui um resultado interessante que obtiveram, nesse sentido, Muntz e Nottin: de 100 grs. de cyanamida calcica, collocadas durante 5 mezes sob uma campanula, ao lado de acido sulfurico titulado, a quantidade de nitrogenio perdida foi de 1,7% da quantidade preexistente.

Qualitativamente, tambem observei a presenca de guanidina no adubo. A guanidina forma se, naturalmente, pela reacção entre cyanamida e ammo-

niaco.



2 — *Ammonização e ntrificação da cyanamida calcica* — As experiencias de ammonização foram levadas de tal modo, que permitiram, desde logo, conclusões sobre o augmento de ammoniaco verifi-

cado em adubações correspondentes a 60 ks. de adubo por hectare. O estudo de ammonização foi conduzido, também, com os dois typos de terra de que falei. A tabella III encerra os resultados obtidos. Por ella se vê, que foram tomadas oito amostras. Empreguei, para melhor commodidade, vasos de vegetação, cylindricos, com 25 cms. de altura, por 20 cms. de diametro, os quaes foram cheios com terra, de modo tal que 0,119 grs. do adubo viesse a corresponder a uma adubação equivalente a 60 ks. de adubo por ha. A humidade mantida durante a experiencia foi de 60% do poder que tinham as terras de reter a agua.

Tabella III

Terra	Nitrogenio		Ammoniacal.		
	Sem adubo	Com adubo da superf.		Com adubo do fundo	
		Após 4o d.	Após 8o d.	Após 4o d.	Após 8o d.
Roxa	0,00242	0,00316	0,00388	0,00615	0,00430
Silicosa	0,00395	0,00883	0,00402	0,00857	0,00489

E' interessante verificar-se os resultados aqui obtidos. Comparando-se a quantidade de N ammoniacal que contem o adubo da superficie e do fundo, na tabella I, com a que contem 0,119 grs. do adubo que tomei para estas experiencias, vê-se que as quantidades de ammoniaco introduzidas correspondem a 0,00061 e 0,00078, respectivamente, porcentagens minimas, portanto, e que de modo algum poderão influir na interpretação que procurei dar aos numeros que obtive na tabella III.

Ao fim de 40 dias, observa-se, claramente, quer sejam considerados os resultados expressos para a terra roxa, quer para as terras silicosas, um augmento bastante grande de ammoniaco, como proveniente da transformação soffrida pela calciocyanamida. A maior porcentagem corresponde, ainda, ás terras silicosas, quer se considere o adubo da superficie ou do fundo. Verifica-se, no entretanto, que depois de 80 dias a contar do inicio da experiencia, a quantidade de nitrogenio ammoniacal diminuiu sensivelmente. Levando em conta a terra silicosa, vê-se que de 0,00088 a porcentagem de ammoniaco passou a 0,004. Não prosegui, por descuido imperdoavel, a analyse das terras sem adubo, mas os outros numeros obtidos parecem sufficientes para considerar que houve, no decorrer de 80 dias, nitrificação de uma parte do N ammoniacal. Pode-se também dizer que o processo de nitrificação da cyanamida calcica é lento, pois até depois de 40 dias não se nota diminuição, mas sim augmento do nitrogenio ammoniacal.

A confirmação desse facto será melhor demonstrada, com a analyse que passo a fazer da tabella IV, sobre as experiencias de nitrificação que realisei.

Tabella IV

Dia	0,25 de N para 1000 de terra		0,50 de N. p. 100 de terra	
	CaCN <sup>2</sup>	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> CaO	CaCN <sup>2</sup>	(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> CaO
9-2	foi	iniciada a	experiencia	
22-2	0,047	0,095	0,073	0,140
8-3	0,038	0,181	0,087	0,252
	(1)	(2)	(3)	(4)

Nestas experiencias, com que pretendia verificar a nitrificação da cyanamida calcica, foi tomada somente a terra roxa. A mil grammas de terra foram adicionados 0,25 e 0,50 de N, respectivamente, em duas series de vasos de vegetação. Para comparar a nitrificação desse adubo com a do sulfato de ammoneo, tomei ainda outras duas series de vasos, e, em condições identicas, juntei a cada serie aquellas porções de 0,25 e 0,50 de N sob a forma de sulfato de ammoneo. Ao sulfato de ammoneo juntei, ainda, uma quantidade tal de cal que correspondesse á alcalinidade do CaCN<sub>2</sub>.

Ao iniciar a experiencia, dosei a quantidade de N nitrico da terra, e achei, para 1000 grs. de terra, 0,0066.

Os resultados assim expressos na tabella IV, parecem demonstrar que o processo de nitrificação da calciocyanamida é realmente lento, comparado com a nitrificação do sulfato de ammoneo. Tanto n'um caso, como n'outro, isto é, com 0,25 e 0,50 de N para 1000 grs. de terra, o mesmo facto se observa. Provavelmente, como é de opinião S. De Gracia, para que a nitrificação possa proseguir normalmente preciso se torna que os microorganismos nitrificadores do solo se adaptem ao novo meio.

Para conhecer a influencia exercida por um meio adubado com calciocyanamida sobre as bacterias nitrificadoras do solo, dei-me pressa em realisar outra serie de experiencias de nitrificação, empregando toda a terra com a qual estudei a ammonização desse adubo. Utilisei-me, portanto, de uma terra que ja havia recebido uma adubação com calciocyanamida, e cujas bacterias, forçosamente, não poderiam mais extranhar o meio. Nestas expe-



riencias empreguei, para 1000 grs. da referida terra, 0,666 de N sob a forma de cyanamida calcica.

Os resultados obtidos foram estes:

Tabella V

Numero de dias decorridos	N nitrico em 1000 grs. de terra.	
	Terra silicosa	Terra roxa
Ao inicio	0,020	0,057
30 dias	0,155	0,189
60 „	0,280	0,320

A tabella V vem realmente demonstrar que a nitrificação da cyanamida calcica opera-se normalmente, quando uma terra tenha ja recebido esse mesmo adubo. As minhas analyses foram feitas, como se vê, em duas epochas somente: ao fim de 30 e de 60 dias. Assim procedi, porque tinha o intuito de observar a marcha do processo de nitrificação e a influencia que exercia sobre os bacilos nitrificadores do solo, uma adubação com calcio-cyanamida. As conclusões a que cheguei são o resultado da comparação que fiz entre os numeros contidos nas tabellas IV e V. Na primeira destas tabellas, columna (3) de  $\text{CaCN}_2$ , estão os resultados correspondentes á adubação de 0,50 de N, o que fica proximo de 0,666 desta ultima experiencia. Comparando-se os numeros obtidos n'um e n'outro caso, depara-se, desde logo, com differenças a favor de uma maior nitrificação nas terras que ja haviam recebido cyanamida calcica. Conclue-se, pois, daqui, que o processo de nitrificação é lento e que é á propria cyanamida que se deve attribuir a acção retardadora do processo e, que, também, as terras roxas, mais ricas em humus, supportam melhor uma adubação com calcio-cyanamida.

\*  
\*\*

CONCLUSÕES. Resumindo tudo quanto foi dito, pode-se concluir :

1.º) Que a calcio-cyanamida requer uma armazenagem, nos depositos de adubos, muito bem cuidada, não devendo estar exposta ao ar e á acção da humidade, afim de que não haja perda de N sob a forma ammoniacal.

2.º) Nos solos o N cyanamidico, considerado prejudicial á germinação das sementes e ao crescimento das plantas, transforma-se em elementos uteis aos vegetaes. As sementeiras devem, pois, anteceder a adubação com calcio-cyanamida.

3.º) A nitrificação da cyanamida calcica opera-se de modo muito lento, em comparação com a do sulfato de ammonio. Nas terras roxas a nitrificação é melhor proseguida que nas terras silicosas. Deve-se, tambem, attribuir á propria cyanamida a causa da demora no processo de nitrificação.

4.º) Não se deve adubar um solo com calciocyanamida, sem que se enterre o adubo; o esparramamento do adubo no solo tem como consequencia, perdas consideraveis de nitrogenio.

### METHODOS ANALYTICOS

Analyse physica Methodo Schloesing.

Humus Segundo Grandeau.

N total „ Gunning-Atterberg.

N nitrico Em uma porção de 250 grs. de terra extrahi os nitratos, por meio da agua quente e dosei o nitrogenio pelo processo de Ulseh, reduzindo os nitratos por meio do hydrogenio nascente, obtido pelo ferro reduzido e acido sulfurico 1/4: C  $\text{NH}_3$  era recebido em uma solução titulada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  n/10.

N ammoniacal A 50 grs. de terra juntei magnesia bem pulverizada, isenta de  $\text{NH}_3$ , e agitei durante tempo prolongado, até obter uma mistura homogenea. Só depois adicionei agua e distillei o  $\text{NH}_3$ , que era recebido em uma solução de  $\text{H}^2\text{SO}^4$  n/10. Para evitar a formação de espuma, o que pode acontecer em taes distillações, adicionei ás varias amostras que eram distilladas um pouco de paraffina.

N cyanamidico, da dicyanadiamida e ammoniacal

Essas formas de N, da calciocyanamida foram dosadas pelo methodo Caro e Stuzer, modificado para a dosagem do  $\text{NH}_3$  pelo Dr. Theoduretc de Camargo. Esse methodo é o seguinte: Em uma garrafa de Stohmann de meio litro collocam-se 10 grs. de calciocyanamida, ajuntam-se 450 cc. de agua e leva-se para um agitador onde se deixa durante 2 horas e meia.

Ao fim desse tempo completa-se o volume a 500 cc. e filtra se.

N'uma parte aliquota do filtrado dosa-se o N total segundo Gunning-Atterberg. N'outra parte correspondente a

1,0 gr. de substancia dosa-se o  $\text{NH}^3$ , distillando no vacuo a uma temperatura inferior a  $60^0$  C. até o volume de 15 cc., addicionando  $\text{MgO}$  e continuando a distillação até não dar mais reacção de  $\text{NH}^3$  pelo reactivo de Nessler. O  $\text{NH}^3$  é recebido em uma solução titulada de um acido. Em uma outra parte aliquota do filtrado correspondente a 1,0 gr. de substancia precipita-se a cyanamida por 20 cc. de uma solução ammoniacal de acetato de prata a 25%. Em seguida filtra-se todo o precipitado quantitativamente atravez de um filtro cujo papel não contenha N, põe-se o filtrado de lado e continua-se a lavar o precipitado com agua a ferver até não dar mais o liquido de lavagem reacção de  $\text{NH}^3$  pelo reactivo de Nessler. No precipitado passado, com filtro e tudo passa-se para um Kjeldahl, e dosa-se o N cyanamico.

Numa parte aliquota do filtrado que foi posta de lado correspondente a 0,5 gr. de substancia, precipita-se a dicyanadiazida por meio de uma solução de  $\text{KOH}$  a 10% (15 cc.), filtra-se o precipitado em papel que seja tambem isento de  $\text{NH}^3$ , passa-se para um Kjeldahl com filtro e tudo e dosa-se o N da dicyanadiazida, queimando o precipitado segundo Cunning-Atterberg.

*Luis Silveira Pedreira*

---

### O consumidor deve proteger sua família comprando só leite bom

O leite bom é opaco, de cor branca, sabor levemente assucarado, imprecionando mui pouco o olfacto. Deve ser fresco, não coagular quando fervido e não deixar deposito no fundo do vasilhame. Quando houver deposito, devolver o leite e reclamar do leiteiro; no caso de reincidencia, melhor será mudar de leiteiro.

~~o~~ O leite proveniente de estabulos asseidados se conserva melhor do que o leite proveniente de estabulos sem asseio

A diarrhea, a febre typhoide, a escarlatina, a diptheria e outras molestias podem ser levadas á casa do consumidor pelo leite contaminado. A contaminação tem frequentemente como causas: 1. os vasilhames sujos e mal protegidos; 2. o local improprio para a conservação do leite e 3. as moscas e as poeiras.

# A praga dos bananaes

Uma das mais terriveis pragas dos bananaes, muito disseminada entre nós, é um pequeno besouro — *Cosmopolites sordidus*, da familia dos Curculionideos, que se reconhece pelos seguintes caracteres:

O adulto é de cor pardo-preta e mede 12 mm. de comprimento por uns 4 de largura. A cabeça é pequena, bem encaixada no prothorax e provida de innumeradas puncturas. O thorax é igualmente provido de puncturas. Os elytros, que são as azas duras que protegem as membranosas, deixam a descoberto apenas a extremidade do abdomen. São providos de estrias longitudinaes acompanhadas de series de puncturas. As pernas são robustas, o bico é forte e recurvado para baixo e as antenas acotovelladas.

A evolução completa do insecto, de ovo a adulto, passa-se dentro de uns 40 dias.

O insecto, que tem habitos nocturnos, deposita os seus ovos, em numero variavel, em pequenas covinhas que pratica com o bico no pé da planta, mais ou menos á altura do chão.

As larvas que nascem, vão escavando galerias de diversas formas e em varias direcções, que descem pelo rhizoma ou sobem até certa altura do colmo.

As folhas da bananeira atacada, á principio murcham, em seguida amarellecem e finalmente seccam, tombando sobre o colmo. A planta nessas condições facilmente cae.

As bananeiras praguejadas devem ser cortadas pouco acima do chão, postas numa valla com cinza e cal e cobertas com bastante terra. O producto retirado dessa valla depois de algum tempo, pode ser empregado como adubo.

As partes restantes serão arrancadas e enterradas numa grande valla aberta longe do terreno de cultura. Depois de coberta a valla, praticam-se nella diversos orificios por meio de um simples bambú ou de um injector apropriado, distanciados de 0,5 m. um do outro e em cada um introduzem-se uns 60 cc de sulfureto de carbono, tapando-se com terra os buracos á medida que se for introduzindo o sulfureto. Os resultados tem se mostrado bons.

(Notas colhidas em parte de Azevedo Marques — Bol. da Soc. Entomol. do Brasil. N.ºs 1, 2, 3 — 1922. Pag. 24).