

# DIVISÃO 3 - USO E MANEJO DO SOLO

## Comissão 3.1 - Fertilidade do solo e nutrição de plantas

### TAMPÃO SANTA MARIA (TSM) COMO ALTERNATIVA AO TAMPÃO SMP PARA MEDIÇÃO DA ACIDEZ POTENCIAL DE SOLOS ÁCIDOS<sup>(1)</sup>

Jaderson dos Anjos Toledo<sup>(2)</sup>, João Kaminski<sup>(3)</sup>, Maria Alice Santanna<sup>(4)</sup>  
& Danilo Rheinheimer dos Santos<sup>(5)</sup>

#### RESUMO

O tampão SMP contém p-nitrofenol e cromato de potássio, que são substâncias potencialmente perigosas para a saúde e o ambiente. Uma solução sem substâncias tóxicas, denominada Tampão Santa Maria (TSM), foi desenvolvida para reproduzir o comportamento do tampão SMP usado na estimativa da acidez potencial do solo nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (SMP-RS/SC). A fim de obter a composição ótima do TSM, foram feitas titulações ácidas do tampão SMP-RS/SC e de várias misturas dos componentes do novo tampão, empregando-se a análise de regressão multiparamétrica. A eficiência do TSM em reproduzir o SMP-RS/SC foi avaliada em 21 solos coletados no Rio Grande do Sul e no Cerrado, cujos valores de acidez potencial foram determinados pela incubação úmida com carbonato de cálcio. O TSM reproduziu o pH solo-tampão obtido com o tampão SMP-RS/SC, fornecendo valores de acidez potencial e de recomendações de calcário similares aos obtidos com o SMP-RS/SC. O TSM pode ser utilizado em substituição ao SMP-RS/SC, sem a necessidade de alteração das interpretações laboratoriais para estimativa da acidez potencial ou da necessidade de corretivo do solo.

**Termos de indexação:** solução TSM, cromo, p-nitrofenol, resíduos perigosos.

---

<sup>(1)</sup> Parte da Dissertação de Mestrado do primeiro autor. Recebido para publicação em 13 de janeiro de 2011 e aprovado em 9 de fevereiro de 2012.

<sup>(2)</sup> Engenheiro-Agrônomo, Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo (PPGCS) da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. CEP 97105-900 Santa Maria (RS). E-mail: jaderdat@yahoo.com.br

<sup>(3)</sup> Engenheiro-Agrônomo, Dr., Professor Colaborador do PPGCS-UFSM. E-mail: jk@smail.ufsm.br

<sup>(4)</sup> Química, Dr<sup>a</sup>., Professora Associada do Departamento de Física, UFSM. E-mail: alice@smail.ufsm.br

<sup>(5)</sup> Engenheiro-Agrônomo, Dr., Professor Associado II do Departamento de Solos, UFSM. E-mail: danilor@smail.ufsm.br

## **SUMMARY: SANTA MARIA BUFFER AS AN ALTERNATIVE TO THE SMP BUFFER TO MEASURE POTENTIAL ACIDITY OF ACID SOILS**

*The SMP buffer contains p-nitrophenol and potassium chromate, both hazardous substances. A solution without toxic substances, the so-called Santa Maria buffer (TSM) was developed to reproduce performance of the SMP buffer used to estimate potential acidity of soils in Rio Grande do Sul and Santa Catarina (SMP-RS/SC). Acid titrations of the SMP-RS/SC buffer and various mixtures of the components of the new buffer were performed, using multiparametric regression analysis to obtain the optimal TSM composition. The efficiency of TSM in reproducing SMP-RS/SC was tested in 21 soils from Rio Grande do Sul and the Cerrado. The potential acidity was measured by wet incubation with calcium carbonate. The soil-buffer pH obtained with TSM and the SMP-RS/SC pH values were similar, and consequently the values of potential acidity and lime recommendations were similar as well. The TSM can be used instead of SMP-RS/SC, without the need to change laboratory interpretations to estimate the potential acidity or lime requirement of soils.*

*Index terms: TSM solution, chromium, p-nitrophenol, hazardous wastes.*

## **INTRODUÇÃO**

No Brasil, o tampão SMP vem sendo utilizado desde a década de 1960 como o principal método para a estimativa da acidez potencial e necessidade de calcário do solo. Embora regionalmente tenha sofrido adaptações com relação ao procedimento ou às concentrações de seus componentes, suas características de simplicidade e praticidade analítica o tornam um método de fácil reprodução e, por isso, amplamente utilizado pelos laboratórios de análise de solos.

Apesar da grande popularidade, o tampão SMP apresenta em sua constituição o p-nitrofenol e o cromato de potássio, que são substâncias classificadas como resíduos perigosos (USEPA, 1980a) e capazes de ocasionar o desenvolvimento de neoplasias e meta-hemoglobinemia em seus manipuladores, como consequência da exposição continuada. Nesse sentido, além de implicar uma condição de insalubridade, o uso do tampão SMP inevitavelmente gera resíduos perigosos. Nos EUA, qualquer estabelecimento que produza esse tipo de resíduo necessita seguir determinados protocolos para sua disposição (USEPA, 1980b). No entanto, no Brasil ainda não existe uma legislação específica relativa aos resíduos gerados pelos laboratórios de análise de solo, tampouco o enquadramento destes como unidades poluidoras.

Nos últimos anos, vários estudos foram conduzidos em busca de métodos de estimativa da necessidade de correção do solo que não envolvam o emprego de substâncias perigosas. Entre eles, o de Sikora (2006) merece destaque, pois apresenta uma nova solução-tampão livre de substâncias perigosas e que mimetiza o comportamento do tampão SMP (Shoemaker et al., 1961) em resposta à acidez do solo. Assim, a similaridade entre as duas soluções

permite que o tampão Sikora seja adotado pelos laboratórios de análise de solo, sem a necessidade de alteração das interpretações já estabelecidas a partir do tampão SMP para recomendação de calcário. Contudo, a composição do tampão SMP utilizada nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (Tedesco et al., 1995), aqui denominada SMP-RS/SC, não é exatamente igual à solução SMP original (Shoemaker et al., 1961), pois a primeira apresenta metade da concentração de acetato de cálcio da última. Quando foi testado em solos brasileiros (Santanna et al., 2011), o tampão Sikora não mimetizou o tampão SMP-RS/SC, possivelmente devido a essa diferença de composições. É conveniente mencionar ainda que o tampão Sikora não foi projetado para solos com acidez potencial elevada (Sikora, 2006) – condição essa que representa boa parte dos solos brasileiros.

Diante desse panorama, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver uma solução-tampão livre de substâncias tóxicas e que fosse capaz de mimetizar o comportamento potenciométrico do tampão SMP-RS/SC em resposta à acidez potencial de solos ácidos.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria (Santa Maria-RS).

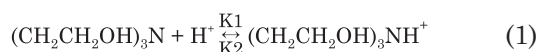
Todas as leituras de pH foram realizadas com um peagômetro de bancada Digimed (DMPH-2), utilizando um eletrodo combinado de pH, Analyser (2A13-MH), de vidro com junção de cerâmica e com eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl. Antes das

medições, o peagômetro foi calibrado utilizando-se soluções-tampão padrão com pH 4,0 e 7,0, ambas com desvio-padrão de 0,02 unidade de pH. Todos os procedimentos laboratoriais foram realizados em temperatura de  $25 \pm 2$  °C.

### Modelagem do comportamento potenciométrico do tampão SMP em função da neutralização da acidez

O tampão SMP-RS/SC apresenta a seguinte composição: trietanolamina ( $149,19 \text{ g mol}^{-1}$ ) –  $37,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ; p-nitrofenol ( $138,11 \text{ g mol}^{-1}$ ) –  $25,9 \text{ mmol L}^{-1}$ ; cromato de potássio ( $194,19 \text{ g mol}^{-1}$ ) –  $30,9 \text{ mmol L}^{-1}$ ; acetato de cálcio anidro ( $158,17 \text{ g mol}^{-1}$ ) –  $12,6 \text{ mmol L}^{-1}$ ; e cloreto de cálcio di-hidratado ( $147,01 \text{ g mol}^{-1}$ ) –  $721,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . O pH inicial do tampão SMP-RS/SC é ajustado a 7,5 com NaOH (40 % p/p), e seus componentes, à exceção do cloreto de cálcio, formam um sistema de quatro bases tamponantes, que fazem com que a variação do pH da solução seja pequena quando esta reage com a acidez do solo. O cloreto de cálcio atua mantendo constante a força iônica da solução e, simultaneamente, ajuda a promover a liberação da acidez trocável. Para obtenção da leitura do pH de equilíbrio do solo com o tampão, utiliza-se respectivamente uma proporção (em volume) de solo, água destilada e tampão igual a 1:1:0,5. Nessas condições, a força iônica ( $I$ ) da solução é igual a  $0,72 \text{ mol L}^{-1}$ . Para modelagem do comportamento potenciométrico do tampão SMP-RS/SC, adotou-se o valor de força iônica de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , uma vez que a equação de Davies (Stumm & Morgan, 1996) só permite a obtenção de coeficientes de atividade individuais quando a força iônica é igual ou inferior a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

A reação a seguir descreve o comportamento da trietanolamina, uma das quatro bases do tampão SMP-RS/SC, ao reagir com a acidez. Considerando esse comportamento,  $K_1$  é a constante de velocidade da reação correspondente à formação do ácido conjugado da base quando esta aceita o próton. Do mesmo modo,  $K_2$  pode ser entendido como a constante de velocidade da reação de dissociação da forma ácida conjugada.



Na condição de equilíbrio, as velocidades das reações de associação e de dissociação são iguais, podendo ser expressas como:

$$K_2/K_1 = K_a = [\text{H}^+] [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}] / [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+] \quad (2)$$

Rearranjando a expressão de equilíbrio da equação (2), onde a concentração de  $\text{H}^+$  é expressa em função de  $K_a$  e das concentrações de  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+$  e  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$ , tem-se:

$$[\text{H}^+] = K_a [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+] / [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}] \quad (3)$$

Considerando-se atividade unitária para os íons  $\text{H}^+$ , o valor de pH pode ser definido como  $-\log [\text{H}^+]$ ; similarmente, o valor de  $\text{p}K_a$  é igual a  $-\log K_a$ . Assim, aplicando-se a expressão  $-\log$  na equação (3), obtém-se a equação de Handerson-Hasselbach (Harris, 2001):

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log \{[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+] / [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}]\} \quad (4)$$

Quando a atividade dos íons  $\text{H}^+$  não é unitária e deve ser levada em conta, o pH é igual a  $-\log$  (atividade de  $\text{H}^+$ ). Uma vez que a atividade de  $\text{H}^+$  é igual ao produto do coeficiente de atividade ( $\gamma_{\text{H}^+}$ ) pela concentração de  $\text{H}^+$ , chega-se à expressão:

$$\text{pH} = -\log (\gamma_{\text{H}^+}) - \log [\text{H}^+] \quad (5)$$

Isolando o termo  $-\log [\text{H}^+]$  na expressão (5) e substituindo-o na equação (4), obtém-se:

$$\text{p}K_a - \log (\gamma_{\text{H}^+}) - \text{pH} = \log \{[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+] / [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}]\} \quad (6)$$

Na condição de força iônica  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , o  $\text{p}K_a$  da trietanolamina é igual a 7,90, e o valor do  $\gamma_{\text{H}^+}$  pode ser calculado por meio da equação de Davies como sendo 0,733, obtendo-se assim:

$$8,03 - \text{pH} = \log \{[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+] / [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}]\} \quad (7)$$

Considerando que a concentração total de trietanolamina ( $T_{\text{TEA}}$ ) em solução é igual à soma das concentrações de base e de ácido conjugados, obtém-se:

$$T_{\text{TEA}} = [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}] + [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+] \quad (8)$$

Isolando a forma ácida conjugada na equação (8), substituindo-a na equação (6) e rearranjando os resultados de forma a expressar a concentração de base como uma função da concentração total de trietanolamina e do pH, obtém-se:

$$[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}] = T_{\text{TEA}} (1 / \{1 + 10^{\{\text{p}K_a - \log(\gamma_{\text{H}^+)} - \text{pH}\}}\}) \quad (9)$$

Considerando-se na equação (7) a condição de pH inicial ( $\text{pH}_i$ ) para a qual o tampão SMP-RS/SC é ajustado ( $\text{pH} 7,5$ ), a diferença entre a concentração de base no pH inicial e a concentração de base após o tampão reagir com a acidez do solo, resultando em um valor de pH ( $\text{pH}_r$ ), representa a concentração de base neutralizada ( $[\text{Bneut.}]$ ) pela acidez, conforme a seguir:

$$[\text{Bneut.}] = T_{\text{TEA}} (1 / \{1 + 10^{\{\text{p}K_a - \log(\gamma_{\text{H}^+)} - \text{pH}_i\}}\}) - 1 / \{1 + 10^{\{\text{p}K_a - \log(\gamma_{\text{H}^+)} - \text{pH}_r\}}\}) \quad (10)$$

A trietanolamina é apenas uma das bases que compõem o tampão SMP-RS/SC. Desse modo, o somatório das concentrações de base neutralizada para cada uma das quatro bases representará a concentração molar total de base neutralizada pela

acidez do solo, ou de acidez do solo neutralizada pelo tampão, como segue:

$$[Tot. Bneut.] = \sum_{i=1}^4 T_i (1 / (1 + 10^{[pKa - \log(\gamma_{H^+}) - pH]}) - 1 / (1 + 10^{[pKa - \log(\gamma_{H^+}) - pH]}) \quad (11)$$

Os fundamentos teóricos utilizados no desenvolvimento do modelo anterior são similares aos empregados por Sikora (2006). Na figura 1a encontra-se a representação gráfica do comportamento potenciométrico teórico do tampão SMP-RS/SC em função da neutralização da acidez. Para isso, utilizaram-se na equação (11) os valores de  $T_i$  para trietanolamina, p-nitrofenol, cromato de potássio e acetato de cálcio descritos em Tedesco et al. (1995); os valores de  $pK_a$  de 7,9, 6,85, 5,81 e 4,5 para trietanolamina, p-nitrofenol, cromato de potássio e acetato de cálcio, respectivamente;  $\gamma_{H^+} = 0,733$ ;  $pH_i = 7,5$ ; e  $pH_r$  variando de 7,5 a 4,0 (a cada 0,1 unidade).

### Titulação do tampão SMP e de seus componentes individuais

Na titulação utilizou-se HCl 0,2645 mol L<sup>-1</sup> (padronizado) e, com o objetivo de manter as proporções descritas em Tedesco et al. (1995), foram empregados 10 mL de tampão e 20 mL de água destilada. O pH da mistura de tampão e água destilada foi registrado antes e a cada 0,1 mL de HCl adicionado, finalizando-se a titulação quando o pH do meio estabilizava-se em torno de 4,0.

Do mesmo modo, realizou-se a titulação de cada um dos componentes do tampão SMP-RS/SC. Para isso, preparou-se solução individual de cada componente, mantendo-se a força iônica da solução global, bem como a proporção a ser utilizada na titulação. A solução de cada componente teve o pH ajustado a aproximadamente uma unidade acima do respectivo valor de  $pK_a$ . Para a representação gráfica das curvas de titulação, considerou-se o volume de HCl adicionado no intervalo de pH de 7,5 a 4,0; para os componentes em que a elevação do pH não atingiu 7,5, considerou-se esse valor como o ponto inicial de titulação. Todas as titulações foram efetuadas em quatro repetições, sendo os resultados expressos em mmol de acidez neutralizada por litro, a partir dos valores médios.

### Determinação da concentração ótima dos componentes do novo tampão

Na elaboração do novo tampão empregaram-se os componentes originais do tampão SMP trietanolamina e acetato de cálcio e, como substitutos de seus componentes tóxicos, o imidazol (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) e o MES (ácido 2-(N-morfolino) etanossulfônico monohidratado) (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>S.H<sub>2</sub>O), conforme proposto por Sikora (2006). O imidazol e o MES são comumente utilizados em pesquisas biológicas, de modo que nenhum deles é reconhecido como resíduo tóxico ou

perigoso (Sikora, 2006). A mudança de reagentes no novo tampão em relação ao tampão de Sikora (2006) se deu com o intuito de facilitar sua adoção pelos laboratórios de análise de solos, que costumemente adquirem os reagentes que compõem o SMP, já que a maioria dos componentes do tampão de Sikora (2006) são diferentes dos do SMP.

Para determinar a concentração ideal dos componentes do novo tampão, a equação (11) foi ajustada aos dados de titulação do tampão SMP-RS/SC no intervalo de pH de 7,5 a 4,0. Para isso, utilizou-se o software TableCurve 2D 5.01 (SSI, 2002) como ferramenta para análise de regressão. Em uma primeira etapa, utilizaram-se os valores de  $pK_a$  iniciais em força iônica 0,5 mol L<sup>-1</sup> de 7,90, 6,95, 6,10 e 4,50 para trietanolamina, imidazol, MES e acetato de cálcio, respectivamente. A partir dos valores  $T_i$  estimados, preparou-se a nova solução-tampão, ajustada ao pH 7,5 e titulada. Em uma segunda etapa, os valores de  $T_i$  e os dados de titulação da nova solução-tampão foram empregados para um novo ajuste da equação (11), obtendo-se novos valores de  $pK_a$  para os seus componentes. Utilizando o procedimento de retroajuste, os valores de  $pK_a$  e  $T_i$  estimados foram refinados por três vezes. Na preparação do novo tampão, manteve-se a mesma força iônica da solução SMP-RS/SC; assim, a composição final para o novo tampão, denominado Tampão Santa Maria (TSM), foi obtida com: 37,5 mmol L<sup>-1</sup> de trietanolamina, 17,3 mmol L<sup>-1</sup> de imidazol, 30,7 mM de MES, 20,7 mmol L<sup>-1</sup> de acetato de cálcio e 721 mmol L<sup>-1</sup> de cloreto de cálcio, com pH ajustado a 7,5.

Para efeitos comparativos, o TSM e cada um dos seus componentes foram titulados empregando-se o mesmo procedimento descrito para o SMP-RS/SC. Usando a acidez neutralizada como variável independente e o pH dos tampões como variável dependente, obtiveram-se as equações de regressão ajustadas aos dados de titulação do SMP-RS/SC e do TSM. Assim, foi possível comparar estatisticamente as titulações dos dois tampões nos intervalos de confiança (95 %) para os coeficientes de cada regressão. Obteve-se também o comportamento potenciométrico teórico do TSM em função da neutralização da acidez (na faixa de pH de 7,5 a 4,0), conforme a equação (11) e os valores finais estimados de  $T_i$  e de  $pK_a$  de cada componente.

### Comparação entre os tampões nas leituras do pH de equilíbrio com o solo

#### Amostras de solo utilizadas

Para comparação entre o tampão SMP-RS/SC e o TSM, utilizaram-se 21 amostras de solo oriundas de diferentes regiões fisiográficas do Brasil, as quais foram escolhidas em função da variabilidade dos atributos físico-químicos relacionados à acidez (Quadro 1). Todas as amostras foram coletadas



**Quadro 1. Localização e atributos físico-químicos relacionados à acidez na camada de 0-20 cm dos diferentes solos**

Local de coleta do solo	Argila <sup>(1)</sup>	MO <sup>(1)</sup>	pH			Al <sup>(2)</sup>	H + Al <sup>(3)</sup>	pH			Al <sup>(2)</sup>	H + Al <sup>(3)</sup>	
			H <sub>2</sub> O	SMP	TSM			H <sub>2</sub> O	SMP	TSM			
	— g kg <sup>-1</sup> —												
						— cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> —						— cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> —	
Cacequi/RS	84	11	4,9	6,3	6,4	0,55	5,54	5,0	6,6	6,8	0,15	3,09	
Restinga Seca/RS	160	15	4,1	5,5	5,6	2,00	8,16	6,0	6,6	6,8	0,00	2,96	
São Gabriel/RS	206	27	4,4	5,6	5,7	0,98	10,87	5,5	6,3	6,5	0,00	6,57	
Santa Maria/RS	195	17	4,4	5,8	5,7	1,38	9,65	5,4	6,5	6,6	0,00	4,45	
Dom Pedrito/RS	377	22	5,1	5,9	5,8	0,43	10,66	5,7	6,2	6,4	0,00	7,16	
Rosário do Sul/RS	56	12	4,5	6,7	6,7	0,43	3,69	5,4	6,9	7,1	0,10	1,84	
Paraíso do Sul/RS	59	13	5,4	6,8	6,7	0,00	4,05	6,4	7,0	7,1	0,00	1,90	
Sto A. Patrulha/RS	164	23	4,6	6,0	6,0	0,70	7,80	5,0	6,2	6,4	0,13	4,65	
Boca do Monte/RS	64	15	4,6	6,3	6,4	0,45	4,71	5,1	6,7	6,7	0,00	2,86	
Santa Maria/RS	139	18	4,4	5,9	6,0	0,88	6,85	5,6	6,7	6,7	0,00	3,70	
Caxias do Sul/RS	375	57	4,1	4,9	4,8	1,75	15,96	4,4	5,3	5,3	0,43	9,81	
S. F. de Paula/RS	479	63	4,0	4,5	4,5	3,90	26,84	4,4	5,1	5,1	0,65	18,99	
F. da Cunha/RS	497	82	4,4	4,4	4,3	4,65	32,63	4,7	5,3	5,3	0,20	18,13	
Ipê/RS	531	52	4,1	4,7	4,7	2,75	24,60	4,3	5,1	5,2	0,65	18,45	
Vila Seca/RS	480	42	4,3	4,7	4,7	3,55	18,12	4,8	5,8	5,8	0,15	10,27	
Bom Jesus/RS	544	58	4,0	4,5	4,5	4,03	27,55	4,3	5,0	5,1	1,03	20,90	
Bom Jesus/RS	497	63	4,3	4,7	4,7	2,93	24,67	4,4	5,2	5,2	0,73	17,57	
Tasso Fragoso/MA	601	40	5,2	5,8	5,9	0,10	10,67	5,7	6,1	6,1	0,00	8,22	
Balsas/MA	230	23	5,0	6,2	6,3	0,23	6,51	5,9	6,7	6,7	0,00	3,36	
Balsas/MA	293	29	4,9	6,0	6,1	0,30	10,33	5,6	6,3	6,4	0,00	6,83	
Diamantina/MT	624	33	5,2	6,0	6,1	0,10	9,11	5,9	6,3	6,3	0,00	5,96	

<sup>(1)</sup> Embrapa (1997). <sup>(2)</sup> Tedesco et al. (1995). <sup>(3)</sup> Obtido por incubação do solo com CaCO<sub>3</sub> para atingir pH 7,0.

na camada de 0-20 cm de áreas sem histórico de calagem. Após a coleta, o solo das amostras foi seco ao ar, moído e tamizado em malha de 2 mm, sendo em seguida caracterizado quanto aos atributos físicos e químicos relacionados à acidez (Quadro 1). Para obtenção da acidez potencial (H + Al pH 7,0), quatro repetições de cada amostra de solo (1,0 kg) foram submetidas à incubação com CaCO<sub>3</sub> em doses equivalentes a 0, 50, 75, 100, 125, 150 e 200 % de sua acidez potencial estimada por SMP para o pH atingir 6,5 (CQFSRS/SC, 2004). Após o período de incubação ( $\pm$  130 dias), realizou-se a análise dos atributos químicos relacionados à acidez nas amostras em que se adicionou CaCO<sub>3</sub> na dose equivalente a 50 % da acidez potencial estimada por SMP para pH 6,5 (Quadro 1).

### Leitura de pH de equilíbrio do solo com os tampões

As leituras do pH de equilíbrio do solo com o tampão SMP (pH-SMP) e com o TSM (pH-TSM) foram determinadas nas amostras de solo sem adição de CaCO<sub>3</sub> e, também, naquelas em que se adicionou CaCO<sub>3</sub> (50 % do H + Al estimado por SMP para pH 6,5), totalizando 42 amostras. Para isso, 10 cm<sup>3</sup> de solo e 10 mL de água destilada foram

adicionados em copos plásticos, agitados com bastão de vidro e mantidos em repouso por 30 min. Em seguida, agitou-se novamente e efetuou-se a leitura do pH em água. Posteriormente, 5 mL de solução SMP-RS/SC ou TSM foram adicionados à mistura de solo e água destilada, agitados com bastão de vidro e mantidos em repouso por 20 min. A seguir, agitou-se novamente e efetuou-se a leitura de pH-SMP ou pH-TSM da suspensão. Todas as leituras de pH foram efetuadas em quatro repetições, e os resultados, apresentados como a média das leituras. Aplicou-se regressão linear aos valores de pH-TSM em função dos valores de pH-SMP, de modo que foi possível comparar estatisticamente os tampões com a linha 1:1 (em que o pH-SMP é exatamente igual ao pH-TSM) pelos intervalos de confiança (95 %) para os coeficientes da regressão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Desenvolvimento do novo tampão

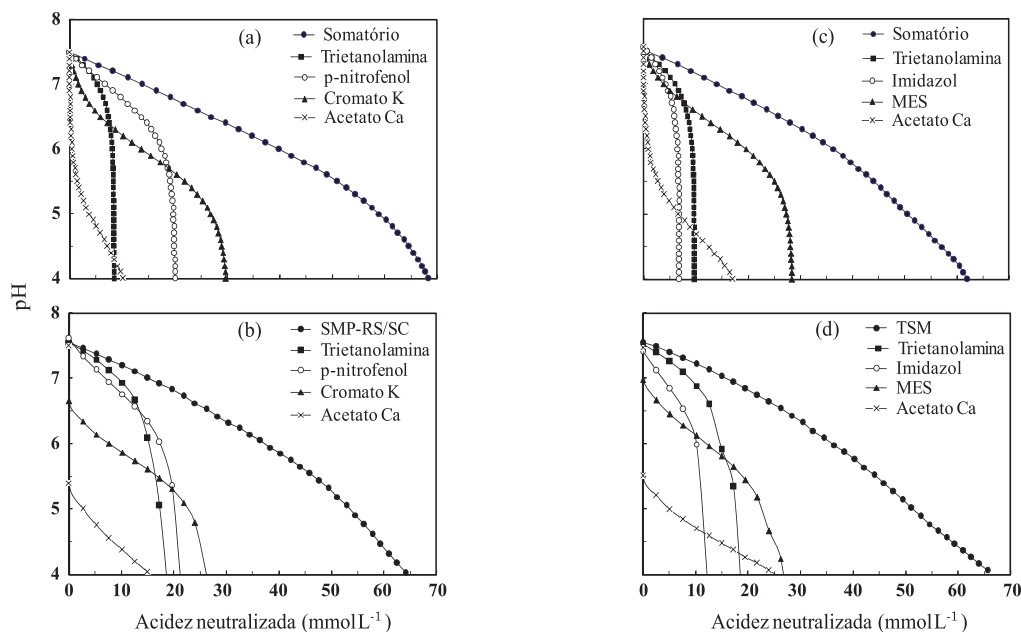
O desenvolvimento do novo tampão foi avaliado pelo desempenho do modelo matemático definido pela equação (11), ao prever o comportamento do tampão SMP-RS/SC em resposta à acidez. O

comportamento potenciométrico experimental (Figura 1) obtido individualmente para cada um dos componentes do tampão SMP-RS/SC mostrou-se muito próximo do obtido por meio do cálculo individual, de acordo com equação (11) (Figura 1b). No comportamento potenciométrico experimental, o efeito tamponante de cada componente do SMP-RS/SC expressou-se na faixa de pH que corresponde aproximadamente ao respectivo  $pK_a \pm 1$  (7,90 para trietanolamina, 6,85 para o imidazol, 5,81 para o cromato de potássio e 4,50 para o acetato de cálcio). Isso pode ser identificado pelas regiões de linearidade nas curvas que representam a variação do pH em função da neutralização da acidez para cada componente (Figura 1b), sendo o prolongamento do efeito tamponante dependente da concentração de cada componente. Desse modo, o comportamento potenciométrico experimental obtido para cada componente do tampão SMP-RS/SC mostrou concordância com os preceitos utilizados na definição do modelo matemático desenvolvido para sua representação.

Uma vez que o funcionamento normal da solução-tampão SMP-RS/SC é dependente da interação de cada um de seus componentes em uma sequência definida pelo valor de  $pK_a$ , uma comparação mais segura se estabelece entre as curvas que representam o comportamento potenciométrico teórico e experimental do tampão. Dessa forma, verifica-se que a curva que representa o comportamento potenciométrico teórico do tampão

SMP-RS/SC foi ligeiramente mais elevada em seu terço final, quando comparada com aquela obtida experimentalmente. No entanto, essa diferença pode ser atribuída ao fato de que, experimentalmente, a cada adição de titulante registrou-se a variação ocorrida no pH da solução, estando-se sujeito ao erro experimental inerente a uma titulação feita com bureta. Já por meio do modelo, a concentração de acidez neutralizada foi obtida a cada variação exata de 0,1 unidade de pH. A partir dessa análise, pode-se concluir que a equação (11) proporcionou uma predição satisfatória do comportamento do tampão SMP-RS/SC ao reagir com a acidez, mostrando-se uma ferramenta adequada para obtenção da concentração ideal dos componentes do novo tampão.

Os valores de pH a cada adição de titulante para a solução-1 foram semelhantes aos do SMP-RS/SC (Quadro 3), porém com ligeiras oscilações para mais até a primeira metade da titulação e para menos a partir da segunda metade. Desse modo, os valores de concentração e os dados de titulação da solução-1 foram empregados para um novo ajuste da equação (11), buscando-se refinar os valores de  $pK_a$  de seus componentes. Os valores de  $pK_a$  assim obtidos foram novamente utilizados para o ajuste da equação (11) aos dados de titulação do SMP-RS/SC, onde foram obtidos novos valores de concentração para os componentes que constituíram a segunda mistura de tampões (solução-2) (Quadro 2). Os valores de concentração estimados para a solução-2 e posteriormente para a solução-3 foram semelhantes



**Figura 1.** Comportamento potenciométrico teórico<sup>(1)</sup> (a) e experimental<sup>(2)</sup> (b) do tampão SMP-RS/SC e de seus componentes individualmente e comportamento potenciométrico teórico<sup>(1)</sup> (c) e experimental<sup>(2)</sup> (d) do TSM e de seus componentes individualmente. <sup>(1)</sup> Obtido de acordo com a equação (11). <sup>(2)</sup> Obtido a partir da média de quatro titulações do tampão como um todo e de cada um de seus componentes individualmente.

**Quadro 2. Composição para as três misturas de tampões, onde as concentrações foram estimadas a partir do melhor ajuste da equação (11) aos dados de titulação do tampão SMP-RS/SC**

Solução tampão	Inicial	Solução-1	Solução-2		Solução-3	
	pKa	mol L <sup>-1</sup> ( <sup>1</sup> )	pKa ( <sup>2</sup> )	mol L <sup>-1</sup> ( <sup>1</sup> )	pKa ( <sup>3</sup> )	mol L <sup>-1</sup> ( <sup>1</sup> )
<b>Componentes das soluções</b>						
Trietanolamina ((CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> N)	7,90	0,0576	7,94	0,0368	7,82	0,0375
Imidazol (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	6,95	0,0065	7,94	0,0180	7,82	0,0173
MES (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> S.H <sub>2</sub> O)	6,10	0,0282	6,47	0,0301	6,25	0,0307
Acetato de Ca (Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O)	4,50	0,0186	4,79	0,0233	4,55	0,0207
Cloreto de Ca (CaCl <sub>2</sub> )		0,721		0,721		0,721
<b>Característica da solução</b>						
I (mol L <sup>-1</sup> )		2,16		2,16		2,16
pH da solução		7,20		6,97		7,02
Gotas NaOH 40 % (p/p) <sup>(4)</sup>		4		5		7
pH após adição de NaOH		7,53		7,51		7,52
pH após diluição (10 mL tampão + 20 mL água)		7,56		7,56		7,57

(<sup>1</sup>) Estimadas com base na equação (11), a partir da titulação do SMP-RS/SC. (<sup>2</sup>) Estimados com base na equação (11), a partir da titulação da solução-1. (<sup>3</sup>) Estimados com base na equação (11), a partir da titulação da solução-2. (<sup>4</sup>) Para elevar o pH de 100 mL de solução até 7,5.

**Quadro 3. Valores de pH registrados a cada adição de titulante para o tampão SMP-RS/SC e para as três soluções sequenciais do novo tampão**

HCl (0,2645 mol L <sup>-1</sup> )	SMP-RS/SC( <sup>1</sup> )	Solução-1	Solução-2	Solução-3
mL		pH		
0,0	7,55 ± 0,02	7,56	7,56	7,57
0,1	7,50 ± 0,01	7,53	7,50	7,48
0,2	7,38 ± 0,01	7,45	7,41	7,40
0,3	7,29 ± 0,01	7,37	7,32	7,30
0,4	7,20 ± 0,01	7,29	7,22	7,22
0,5	7,12 ± 0,01	7,21	7,13	7,13
0,6	7,01 ± 0,01	7,11	7,04	7,03
0,7	6,92 ± 0,01	7,02	6,94	6,95
0,8	6,83 ± 0,01	6,92	6,84	6,84
0,9	6,73 ± 0,01	6,82	6,73	6,75
1,0	6,63 ± 0,02	6,71	6,62	6,65
1,1	6,53 ± 0,03	6,59	6,51	6,56
1,2	6,42 ± 0,03	6,48	6,41	6,45
1,3	6,34 ± 0,01	6,35	6,30	6,35
1,4	6,24 ± 0,01	6,22	6,18	6,24
1,5	6,15 ± 0,01	6,09	6,08	6,13
1,6	6,05 ± 0,01	5,98	5,97	6,03
1,7	5,95 ± 0,02	5,86	5,86	5,92
1,8	5,86 ± 0,02	5,72	5,74	5,82
1,9	5,75 ± 0,03	5,58	5,63	5,71
2,0	5,66 ± 0,03	5,44	5,50	5,58
2,1	5,55 ± 0,03	5,30	5,38	5,46
2,2	5,44 ± 0,02	5,14	5,24	5,32
2,3	5,32 ± 0,02	5,01	5,12	5,21
2,4	5,19 ± 0,02	4,85	4,99	5,08
2,5	5,06 ± 0,02	4,72	4,88	4,94
2,6	4,91 ± 0,01	4,59	4,76	4,83
2,7	4,77 ± 0,03	4,47	4,66	4,73
2,8	4,62 ± 0,03	4,34	4,55	4,62
2,9	4,47 ± 0,04	4,24	4,45	4,52
3,0	4,32 ± 0,05	4,13	4,36	4,42
3,1	4,18 ± 0,02	4,02	4,26	4,33
3,2	4,02 ± 0,02	-	4,17	4,19
3,3	-	-	4,07	4,05

(<sup>1</sup>) Média do valor de pH ± desvio-padrão a cada adição de titulante (quatro titulações).

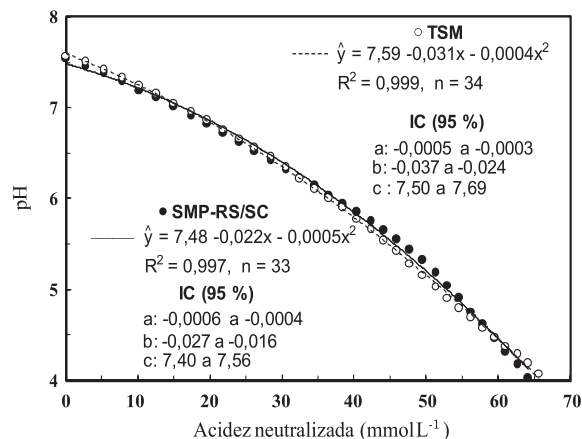
(Quadro 2), de modo que seus dados de titulação foram também bastante semelhantes. Assim, a composição obtida para a terceira mistura de tampões foi utilizada para se prosseguir com as etapas posteriores de avaliação.

Para as três soluções preparadas, o pH permaneceu próximo a 7,0 após a mistura de todos os componentes, alcançando-se o pH de ajuste desejado pela adição de quatro a sete gotas de hidróxido de sódio (40 % p/p) para um volume de 100 mL de solução (Quadro 2), o que corresponde a aproximadamente de 1 a 2 mL da base necessários para o ajuste do pH de 1 L de solução. Após a diluição com água destilada para a titulação, o pH da solução SMP-RS/SC e das três composições do novo tampão mostrou-se ligeiramente acima de 7,5 (Quadro 3). Sikora (2006) também observou valores médios de  $\text{pH} = 7,56 \pm 0,04$  para um total de 15 observações.

O comportamento potenciométrico experimental do TSM (solução-3) e de seus componentes individualmente foi comparado com o comportamento potenciométrico teórico obtido com base na equação (11). Semelhantemente ao observado para o SMP-RS/SC, os comportamentos potenciométricos teórico (Figura 1c) e experimental (Figura 1d) do TSM e de cada um de seus componentes mostraram concordância, indicando que a equação (11) foi eficiente em prever o real comportamento do TSM em resposta à acidez. Contudo, o objetivo principal do uso da equação (11) foi a obtenção da concentração ótima para cada um dos componentes do TSM, de forma que este pudesse mimetizar o tampão SMP-RS/SC na neutralização da acidez. Nesse sentido, verifica-se que a curva que representa a variação no pH em função da neutralização da acidez para o TSM foi semelhante à do SMP-RS/SC; a sobreposição dos intervalos de confiança (95 %) para os coeficientes de cada regressão demonstra não haver diferença entre as titulações dos tampões (Figura 2). A partir dessa análise, conclui-se que o TSM foi capaz de mimetizar o comportamento potenciométrico do tampão SMP-RS/SC em sua faixa de pH normal de atuação (7,5 a 4,0), estando pronto para ser testado em comparação ao SMP-RS/SC nas amostras de solo.

### Comparação entre os tampões nas leituras do pH de equilíbrio com o solo

As diferentes amostras de solo utilizadas apresentaram ampla variação nos atributos físico-químicos relacionados à acidez (Quadro 1). Para as amostras em que não se adicionou  $\text{CaCO}_3$ , os valores de pH em água permaneceram entre 4,0 e 5,4. No entanto, atualmente grande parte dos solos de uso agrícola já sofreu calagem e, no intuito de avaliar o desempenho do TSM também nessas condições, utilizaram-se as amostras de solo em que se adicionou  $\text{CaCO}_3$  (50 % do H + Al estimado por



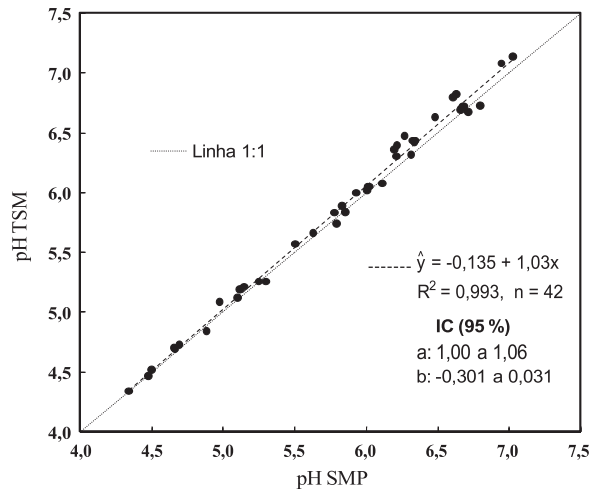
**Figura 2. Comportamento potenciométrico experimental do TSM em comparação ao do SMP-RS/SC. Os círculos claros (TSM) e escuros (SMP-RS/SC) representam a média do valor de pH obtido a cada adição de titulante (quatro titulações). Os intervalos de confiança (IC 95 %) para o coeficiente quadrático (a), coeficiente linear (b) e coeficiente independente (c) de cada regressão são apresentados.**

SMP para pH 6,5). Dessa forma, o grupo de solos utilizado mostrou-se adequado para a avaliação do TSM, uma vez que apresentou ampla e heterogênea faixa de H + Al a pH 7,0, ocorrente de 1,84 a 32,63  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$  (Quadro 1).

As amostras de solo em que não se adicionou  $\text{CaCO}_3$  apresentaram valores de pH-TSM de 4,3 a 6,7 e de pH-SMP de 4,4 a 6,8. Já para as amostras em que se adicionou  $\text{CaCO}_3$ , os valores de pH-TSM variaram de 5,1 a 7,1, e os de pH-SMP, de 5,0 a 7,0 (Quadro 1). Analisando individualmente os valores de pH-TSM e pH-SMP para todas as amostras de solo, verifica-se que as diferenças entre os dois tampões (pH-SMP menos pH-TSM) variaram de -0,2 a 0,1 unidade de pH (Quadro 1). Esses resultados são similares aos observados por Sikora (2010), que obteve diferença nos valores de pH (pH-SMP menos pH-Sikora) de  $\pm 0,25$ , sendo considerada irrelevante para a finalidade a que se destinam os tampões. O elevado coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,993$ ) da reta que relaciona os valores de pH-SMP com os valores de pH-TSM demonstra a grande similaridade entre os tampões – também evidente pela sua proximidade com a linha 1:1 (Figura 3). Adicionalmente, os intervalos de confiança (95 %) para os coeficientes angular (a) e linear (b) demonstram não haver diferença estatística entre a reta obtida com os pontos experimentais e a linha 1:1. Assim, os resultados demonstram que o TSM apresentou sensibilidade equivalente à do SMP-RS/SC em diferenciar o grau de acidez dos solos.

O TSM foi desenvolvido buscando mimetizar a resposta de pH do tampão SMP-RS/SC à acidez do





**Figura 3. Comparação entre os valores de pH-TSM e pH-SMP para os solos estudados. Os intervalos de confiança (IC 95 %) para o coeficiente angular (a) e coeficiente linear (b) da reta de regressão são apresentados.**

solo, o que facilita a sua adoção por toda a rede de laboratórios de análise de solo que utiliza o tampão SMP na mesma composição descrita por Tedesco et al. (1995). Dessa forma, constata-se que o TSM pode ser empregado em substituição ao SMP-RS/SC sem a necessidade de calibração prévia, uma vez que as interpretações já desenvolvidas para a estimativa da acidez potencial e da necessidade de corretivo do solo a partir do SMP-RS/SC podem ser utilizadas com o TSM mantendo-se a mesma eficiência (Figura 3). A substituição do tampão SMP-RS/SC pelo tampão Santa Maria é uma alternativa viável para os laboratórios de análise de solo, pois, além de serem eliminados possíveis riscos à saúde do manipulador, os resíduos das análises com o tampão TSM não são classificados como perigosos.

## CONCLUSÕES

1. O tampão Santa Maria não possui substâncias perigosas e mimetiza a resposta de pH do tampão SMP-RS/SC à acidez dos solos estudados.

2. O TSM pode ser utilizado em substituição ao SMP-RS/SC, sem a necessidade de alteração das interpretações laboratoriais para estimativa da acidez potencial ou da necessidade de corretivo do solo.

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação

de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo financiamento da pesquisa.

## LITERATURA CITADA

- COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – CQFSRS/SC. Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 10.ed. Porto Alegre, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Núcleo Regional Sul/UFRGS, 2004. 400p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- HARRIS, D.C. Exploring chemical analysis. New York, W. H. Freeman and Company, 2001. 607p.
- SANTANNA, M.A.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D.S.; TOLEDO, J.A. & CASALI, C.A. Evaluation of Sikora instead of SMP buffer to estimate the potential acidity of Brazilian soils. R. Bras. Ci. Solo, 35:1707-1712, 2011.
- SHOEMAKER, H.E.; MCLEAN, E.O. & PRATT, P.F. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminum. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 25:274-277, 1961.
- SIKORA, F.J. A buffer that mimics the SMP buffer for determining lime requirement of soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 70:474-486, 2006.
- SIKORA, F.J. Replacing SMP buffer with Sikora buffer for determining lime requirement of soil. University of Kentucky, Division of Regulatory Services, Feb. 2007. Disponível em: <[http://www.soils.rs.uky.edu/sikora\\_smptechreport.htm](http://www.soils.rs.uky.edu/sikora_smptechreport.htm)>. Acesso em: 10 jun. 2010.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. 3.ed. New York, John Wiley & Sons, 1996. 1022p.
- SYSTAT SOFTWARE INCORPORATION – SSI. TableCurve 2D 5.01 for Windows user's manual. United States of America/ Copyright Systat Software Incorporation, 2002.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.; BOHNEN, B. & VOLKWEISS, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5)
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Title 40. Protection of Environment. Part 261 - Identification and listing of hazardous wastes. Federal Region, Washington, 25:29-265, 1980a. Disponível em: <<http://frwebgate3.access.gpo.gov/cgi-bin/PDFgate.cgi?WAISdocID=VEA7II/50/2/0&WAIAction=retrieve>>. Acesso em: 24 jul. 2010.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Title 40. Protection of Environment. Part 262 – Standards applicable to generators of hazardous waste. Federal Region, Washington, 25:265-330, 1980b. Disponível em: <<http://frwebgate2.access.gpo.gov/cgi-bin/PDFgate.cgi?WAISdocID=QXSfOg/93/2/0&WAIAction=retrieve>>. Acesso em: 24 jul. 2010.

