

## ESTIMATIVA DA ACIDEZ POTENCIAL PELO MÉTODO DO ACETATO DE CÁLCIO <sup>(1)</sup>

**Roque Junior Sartori Bellinaso <sup>(2)</sup>; Renan Gonzatto <sup>(3)</sup>; João Kaminski <sup>(4)</sup>; Maria Alice Santanna <sup>(5)</sup>; Jaderson dos Anjos Toledo <sup>(6)</sup>; Rogério Piccin <sup>(7)</sup>.**

<sup>(1)</sup> Trabalho de Pesquisa Universidade Federal de Santa Maria (UFSM); <sup>(2)</sup> Acadêmico de Agronomia, bolsista de iniciação científica - CNPq; UFSM; Santa Maria (SM); RS; roquejunior\_bellinaso@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Egr. Agr. Mestrando em Ciência do Solo; UFSM; SM; RS; renangonzatto@hotmail.com; <sup>(4)</sup> Eng. Agr. Dr. Ciência do Solo, Professor Colaborador do PPGCS, UFSM; SM; RS; João.kaminski@gmail.com; <sup>(5)</sup> Professora adjunta do Departamento de Física; UFSM; SM; RS; maria.alice.santanna@gmail.com <sup>(6)</sup> Egr. Agr. Mestre em Ciência do Solo; UFSM; SM; RS; jaderdat@yahoo.com.br; <sup>(7)</sup> Estudante de Agronomia; UFSM; Santa Maria SM; RS; rogeriopiccin@hotmail.com.

**RESUMO:** Na estimativa da acidez potencial pelo método da solução de acetato de cálcio 0,5 M a pH 7, a extração não é total porque o tamponamento do acetato em acima de pH 6,5 é pequeno, podendo haver subestimação (Raij et al., 1987). O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade da estimativa da acidez potencial pelo método de acetato de cálcio 0,5 M a pH 7. Foram coletadas amostras de solo na camada de 0-20 cm de diferentes regiões do Brasil de áreas nativas sem histórico de calagem (terras altas, baixas e de cerrado). A acidez potencial real foi obtida pela incubação das amostras com carbonato de cálcio e os resultados foram comparados com a acidez potencial estimada pelo método do acetato de cálcio 0,5 M a pH 7. Uma solução composta pela mistura de ácidos fracos foi preparada e a acidez potencial foi medida seguindo a metodologia utilizada nas amostras de solo. O acetato de cálcio 0,5M a pH 7,0 subestimou os valores de acidez potencial do solo, sendo tão maior quanto maior a acidez e o teor de matéria orgânica do solo.

**Termos de indexação:** Calagem, SMP, Carbonato de Cálcio.

### INTRODUÇÃO

A estimativa da necessidade de corretivo a ser aplicado em solos ácidos é baseada na quantificação da sua acidez potencial (H+Al). Para isso, conforme descrito em Kaminski et al. (2007), são utilizados métodos que consideram a atividade dos íons hidrogênio (H<sup>+</sup>) presentes na solução do solo, a presença de elementos químicos de reação ácida no solo e, principalmente, a quantidade de íons H<sup>+</sup> ligada covalentemente à matriz do solo.

Basicamente três métodos são utilizados no Brasil para estimar a dose de calcário a se adicionar ao solo. São eles o Índice SMP (Shoemaker et al., 1961), o acetato de cálcio 0,5 M a pH 7 (acetato), e a titulação direta por incubação do solo com adição de doses crescentes de uma base.

A estimativa da acidez potencial através do método de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) requer longo tempo de incubação tornando impróprio sua aplicação em laboratórios de rotina. Mesmo assim, embora demorada e onerosa, considera-se a forma mais exata para determinar a acidez potencial dos solos (Kaminski et al., 2002), sendo denominada de acidez potencial real. Segundo Vettori (1966) a exatidão com que é determinada a acidez potencial torna relevante a sua utilização como padrão para a calibração de métodos mais rápidos, porém mais empíricos.

Na estimativa da acidez potencial pelo método do acetato, de acordo com Raij et al. (1987), a extração não é total porque seu tamponamento acima de pH 6,5 é pequeno. Discute-se a hipótese de que algumas formas de alumínio trocável complexadas à matéria orgânica (MO) e H<sup>+</sup> dissociados de grupos carboxílicos e fenólicos não seriam extraídos por este método. A subestimação dos teores de acidez potencial do solo devido ao tamponamento deficiente do acetato já era prevista no método original proposto por Vettori (1969) que recomendava acrescentar 10% ao valor obtido na titulação como forma de compensação. Porém, essa subestimação pode apresentar variações maiores, especialmente em solos com maior poder tampão (Ernani & Almeida, 1986; Kaminski et al., 2002). Desse modo, a estimativa da necessidade de calcário em solos ácidos, baseada neste método, pode fornecer valores incorretos.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a capacidade da estimativa da acidez potencial pelo método de acetato de cálcio 0,5 M a pH 7.

### MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo e casa de vegetação do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria. Foram coletadas amostras de solo de diferentes regiões fisiográficas do Brasil, na camada 0-20 cm de áreas nativas sem histórico de calagem. As

amostras foram secas ao ar, tamisadas em peneira malha 2 mm, e caracterizadas quanto aos atributos físico-químicos relacionados à acidez (**Tabela 1**). Os teores de argila e MO foram determinados segundo metodologia descrita pela Embrapa (1997) e o pH em água (pH-H<sub>2</sub>O), índice SMP, alumínio, cálcio e magnésio trocável segundo Tedesco et al., (1995).

A acidez potencial foi obtida pela incubação das amostras de solo com quatro repetições de cada amostra de solo (1,0 Kg), acondicionadas em sacos de polietileno, mantidas com umidade de 90% da capacidade de campo. Adicionou-se CaCO<sub>3</sub> em doses equivalentes a 0, 50, 75, 100, 125, 150 e 200% de sua acidez potencial estimada por SMP para pH 6,5 (CQFS-RS/SC, 2004) e incubadas até estabilização do pH, o que se deu aos 130 dias. Para cada solo, a acidez potencial real a pH 7,0 foi determinada pela interpolação das doses de CaCO<sub>3</sub> e o pH-H<sub>2</sub>O atingido.

Após o período de incubação, realizou-se a análise dos atributos químicos (**Tabela 1**) relacionados à acidez das amostras de solo com CaCO<sub>3</sub> com dose equivalente a 50% da acidez potencial estimada por SMP para pH 6,5 (CaCO<sub>3</sub> 50%). As estimativas foram realizadas nas amostras de solo sem adição CaCO<sub>3</sub>, e naquelas com adição CaCO<sub>3</sub> 50%. Para tal, 5 cm<sup>3</sup> de solo foram acondicionados em frascos de vidro do tipo "Snap-caps", adicionou-se 75 mL da solução de acetato, agitou-se por 30 minutos e os frascos foram mantidos em repouso por 16 horas. Foi pipetado 50 mL do sobrenadante para um erlenmeyer, e titulados com NaOH 0,0317 M (padronizado), na presença de indicador de fenolftaleína 1%.

Foi preparada uma solução ácida (**Tabela 2**) composta por 6 substâncias com pK<sub>a</sub>s variando entre 2,8 a 9,24 (solução ácida). A concentração final de cada substância foi ajustada em função dos H<sup>+</sup> dissociáveis de cada molécula, considerados a partir dos seus respectivos pK<sub>a</sub>s, com uma contribuição de acidez semelhante entre todas as substâncias em um total de 20 cmol<sub>c</sub>.L<sup>-1</sup>, (**Tabela 2**). A estimativa da acidez potencial seguiu o mesmo procedimento utilizado para as amostras de solo, utilizando-se 5 mL da solução ácida em substituição aos 5 cm<sup>3</sup> de solo.

Foram titulados 30 mL da solução de acetato, com uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,2521 M (padronizado). O pH foi registrado antes do início da titulação e, posteriormente, a cada 0,1 ml de HCl adicionados. A titulação foi

finalizada quando pH se estabilizou em torno de 4,5. Foram efetuadas três repetições, sendo os resultados convertidos em mmol de acidez neutralizada por litro a partir dos valores médios.

**Tabela 2 - Composição da Solução Ácida.**

| Substância   | Fórmula   | pKa   | <sup>1</sup> | <sup>2</sup> | mM   |
|--------------|---|-------|--------------|--------------|------|
| Ác. fórmico  | HCO <sub>2</sub> H                                  | 3,74  | 1            | 4            | 36,0 |
|              |   | 3,13; |              |              |      |
| Ác. cítrico  | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>        | 4,76; | 3            | 3            | 10,1 |
|              |   | 6,4   |              |              |      |
| Ác. malônico | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>        | 2,8;  | 2            | 4            | 20,0 |
|              |   | 5,7   |              |              |      |
| Imidazol     | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>        | 7     | 1            | 3            | 30,0 |
| TEA          | (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> N | 7,76  | 1            | 3            | 26,8 |
| Ác. bórico   | B(OH) <sub>3</sub>                                  | 9,24  | 1            | 3            | 31,4 |

<sup>1</sup>H<sup>+</sup> Dissociáveis, <sup>2</sup> Proporção de H<sup>+</sup> Dissociáveis

Os resultados são representados com a média de 4 repetições utilizadas para todas as amostras de solo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação potenciométrica da solução de acetato, quando titulado com HCl 0,2521 M (padronizado) é apresentada na **figura 1**. Pode-se observar que a queda nos valores de pH de 7,0 a 6,0 é mais acentuada, revelando uma baixa capacidade tamponante da solução nesse intervalo. O efeito tamponante do acetato expressou-se principalmente na faixa de pH de 4,8 a 6,0. Sabe-se que a capacidade de tamponamento de uma base fraca ou um ácido fraco é irrelevante fora da faixa de pH correspondente ao seu pK<sub>a</sub> ± 1 unidade. Os resultados explicam a consideração de Raij et al. (1987) que a extração não é total porque o tamponamento acetato acima de pH 6,5 é pequeno.

De acordo com a caracterização físico-química apresentada na **tabela 1**, as amostras de solo apresentaram uma ampla variação nos principais atributos relacionados à acidez, como pode ser verificado pelos valores de H+Al, conteúdo de argila, MO e teores de alumínio trocável. Deste modo, as amostras empregadas mostraram-se representativas da condição ou da faixa de acidez ocorrente para solos brasileiros.

Quando comparados os valores de acidez potencial real e estimada por acetato (**Tabela 3**), dos solos selecionados, nota-se uma subestimação nos valores de H+Al em todas as



amostras, e que esta foi mais elevada nos solos com maiores valores de H+Al e teores de MO. O H+Al real variou de 3,69 a 27,55  $\text{cmol}_c.\text{dm}^{-3}$  e 1,84 a 20,90  $\text{cmol}_c.\text{dm}^{-3}$  respectivamente para os solos que não receberam  $\text{CaCO}_3$  e que tiveram adição de  $\text{CaCO}_3$  50% (**Tabela 3**). Já os valores obtidos pela estimativa por acetato oscilaram de 2,18 a 17,69  $\text{cmol}_c.\text{dm}^{-3}$  e 1,16 a 11,73  $\text{cmol}_c.\text{dm}^{-3}$  para esse dois conjuntos de solos (**Tabela 3**). Desta forma a subestimação do método foi, em média, de 63% em relação à acidez potencial real. Resultados semelhantes foram encontrados por outros autores em casos análogos. A subestimação foi de 80% para Ernani e Almeida (1986), 77% para Casali et al. (2004), enquanto que Kaminski et al. (2002) obteve uma subestimação média de 200% em alguns solos, mostrando que este método subestima a real acidez potencial dos solos.

A solução ácida (**Tabela 2**) apresentou pH inicial de 4,26 e o total de acidez pré determinado por cálculo foi de 20  $\text{cmol}_c.\text{L}^{-1}$ . Quando misturada com o acetato, seguindo o procedimento utilizado para estimar a acidez potencial em solos, o pH apresentou o valor de 6,66.

A contribuição de acidez ( $\text{H}^+$  dissociáveis) das substâncias TEA, Ac. Bórico e Imidazol é de aproximadamente 9  $\text{cmol}_c.\text{L}^{-1}$  (**Tabela 2**). O valor de acidez potencial da solução ácida, estimado pelo método do acetato, foi de 9,56  $\text{cmol}_c.\text{L}^{-1}$ , mostrando que houve uma subestimação de 52,19%. A maior parte da acidez subestimada refere-se aos  $\text{H}^+$  ligados em sítios que possuem pKa acima do valor de pH de equilíbrio do extrato.

Assim, formas de alumínio trocável complexadas à MO e  $\text{H}^+$  dissociáveis de grupos carboxílicos e fenólicos, que possuem pKa acima de 6,5, não são estimadas pelo método do acetato.

## CONCLUSÕES

O método do acetato de cálcio 0,5 M a pH 7 subestima os valores de acidez potencial do solo e o grau de subestimação é tão maior quanto maior a acidez e o teor de matéria orgânica do solo.

## REFERÊNCIAS

CASALI, C.A. et al.; Estimativa da acidez potencial em solos por diferentes equações construídas a partir do índice SMP. Anais. FERTBIO Lages 2004. CD ROM.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO - RS/SC. Manual de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Porto Alegre: SBCS-NRS/EMBRAPA-CNPT, 2004. 400p.

EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2º Ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA - SNLCS, 1997. 247p.

ERNANI, P.R. & ALMEIDA, J.A. Comparação de métodos analíticos para avaliar a necessidade de calcário dos solos do estado de Santa Catarina. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, N.2, 12:143-150, 1986.

KAMINSKI, J. et al. Acidez e calagem em solos do sul do Brasil: aspectos históricos e perspectivas futuras. In: CERETTA, C.A.; SILVA, L.S.; REICHERT, J.M. (Eds.). Tópicos em ciência do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. 307-332 p.

KAMINSKI, J. et al. Estimativa da acidez potencial em solos e sua implicação no cálculo da necessidade de calcário. Revista Brasileira de Ciência do Solo. 26:1107-1113, 2002.

RAIJ, B.V., et al. Análise Química do Solo Para Fins de Fertilidade. Campinas, IAC/FCAV-Unesp, Fundação Cargill, 1987. 170 p.

SCHOEMAKER, H.E.; McLEAN, E.O.; PRATT, P.F. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminium. Soil Science Society of América Proceedings, Madison. 25:274-277, 1961.

TEDESCO, M.J. et al. Análise de solo, planta e outros materiais. 2. Ed. Porto Alegre: Departamento de solos – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (BOLETIM TÉCNICO, 5), 1995. 174 p.

VETTORI, L. Métodos de análise do solo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo (Boletim técnico, 7), 1969. 24p.

VETTORI, L. Química do solo. Curso intensivo, por P. F. PRATT. Tradução de Vettori L. Nascimento E. Convênio MA/DPFS – USAID/BRASIL. nº 01. 1966.

**Tabela 1 - Local de coleta e atributos físico-químicos da camada de 0-20 cm dos diferentes solos.**

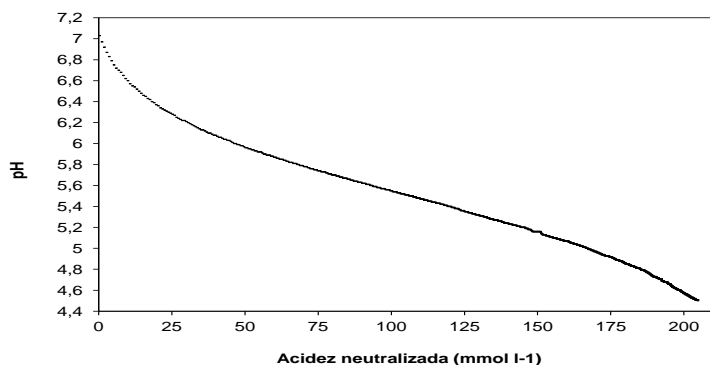
|   | Local de coleta           | Argila <sup>(1)</sup>      | MO <sup>(2)</sup> | pH H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup> | Ca <sup>(4)</sup>                               | Mg <sup>(4)</sup> | Al <sup>(4)</sup> | H+Al <sup>(5)</sup> | pH SMP <sup>(3)</sup> |
|---|---------------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------------|---|-------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|
|   |                           | --- g kg <sup>-1</sup> --- |                   |                                    | ----- cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> ----- |                   |                   |                     |                       |
| Sem adição de CaCO <sub>3</sub>                                       | Rosário do Sul-RS         | 56                         | 12                | 4,5                                | 0,28  | 0,16              | 0,43              | 3,69                | 6,7                   |
|   | Sto A. Patrulha-RS        | 164                        | 23                | 4,6                                | 2,55  | 0,84              | 0,7               | 7,8                 | 6,0                   |
|   | Caxias do sul-RS          | 375                        | 57                | 4,1                                | 3,98  | 1,33              | 1,75              | 15,96               | 4,9                   |
|   | São Francisco de Paula-RS | 479                        | 63                | 4                                  | 2,3   | 1,07              | 3,9               | 26,84               | 4,5                   |
|   | Vila Seca-RS              | 480                        | 42                | 4,3                                | 1,93  | 1,01              | 3,55              | 18,12               | 4,7                   |
|   | Bom Jesus-RS              | 544                        | 58                | 4,0                                | 2,55  | 1,69              | 4,03              | 27,55               | 4,5                   |
|   | T. Fragoso-MA             | 601                        | 40                | 5,2                                | 3,2   | 1,51              | 0,1               | 10,67               | 5,8                   |
| Adição de CaCO <sub>3</sub> (50% H+Al estimado por SMP para pH (6,5)) | Rosário do Sul-RS         | 56                         | 12                | 5,4                                | 1,76  | 0,17              | 0,1               | 1,84                | 6,9                   |
|   | Sto A. Patrulha-RS        | 164                        | 23                | 5,1                                | 3,1   | 0,72              | 0                 | 2,86                | 6,7                   |
|   | Caxias do sul-RS          | 375                        | 57                | 4,4                                | 9,69  | 1,33              | 0,43              | 9,81                | 5,3                   |
|   | São Francisco de Paula-RS | 479                        | 63                | 4,7                                | 14,94   | 0,88              | 0,2               | 18,13               | 5,3                   |
|   | Vila Seca-RS              | 480                        | 42                | 4,3                                | 8,01  | 1,71              | 1,03              | 20,9                | 5                     |
|   | Bom Jesus-RS              | 544                        | 58                | 4,4                                | 9,54  | 1,77              | 0,73              | 17,57               | 5,2                   |
|   | T. Fragoso-MA             | 601                        | 40                | 5,7                                | 5,06  | 1,44              | 0                 | 8,22                | 6,1                   |

<sup>(1)</sup> Método da pipeta; <sup>(2)</sup> Determinado segundo EMBRAPA (1997); <sup>(3)</sup> Determinado segundo Tedesco et al., (1995); <sup>(4)</sup> Extraído por KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; <sup>(5)</sup> Valores obtidos por incubação para pH 7,0.

**Tabela 3 - Acidez potencial real e estimada por acetato de cálcio 0,5 M a pH 7,0.**

| Cidade e estado de coleta dos solos             | Localização do solo | Sem adição de CaCO <sub>3</sub> |                   | Adição de CaCO <sub>3</sub> (50% do H+Al) <sup>3</sup> |                   |
|---|---------------------|---------------------------------|-------------------|--|-------------------|
|   |                     | Ac. de cálcio <sup>2</sup>      | Real <sup>1</sup> | Ac. de cálcio <sup>2</sup>                             | Real <sup>1</sup> |
| ----- cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> ----- |                     |                                 |                   |  |                   |
| Rosário do Sul-RS                               | Terras baixas       | 2,18                            | 3,69              | 1,16   | 1,84              |
| Sto A. Patrulha-RS                              | (várzeas)           | 4,16                            | 7,80              | 3,24   | 4,65              |
| Caxias do sul-RS                                |                     | 11,19                           | 15,96             | 8,83   | 9,81              |
| São F. de Paula-RS                              | Serra Gaúcha        | 17,69                           | 26,84             | 11,73  | 18,99             |
| Vila Seca-RS                                    |                     | 11,81                           | 18,12             | 6,22   | 10,27             |
| Bom Jesus-RS                                    |                     | 14,93                           | 27,55             | 10,47  | 20,90             |
| T. Fragoso-MA                                   | Cerrado brasileiro  | 6,88                            | 10,67             | 4,02   | 8,22              |

<sup>1</sup> Valores obtidos por incubação do solo com doses de calcário; <sup>2</sup> Extrator acetato de cálcio a pH 7; <sup>3</sup> Estimado por SMP para pH 6,5.



**Figura 1 - Comportamento potenciométrico da solução de acetato de cálcio 0,5 M a pH 7, quando titulada com HCl 0,2521 M.**