

Capítulo 10

DETERMINAÇÃO DO pH EM CLORETO DE CÁLCIO E DA ACIDEZ TOTAL

José Antônio Quaggio

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

Bernardo van Raij

Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69, 13820-000 Jaguariúna (SP).

PRINCÍPIOS

A acidez do solo é representada, neste capítulo, de duas maneiras diferentes: através do pH e da acidez total.

O pH, representado pela atividade do íon H^+ na solução do solo, corresponde ao hidrogênio dissociado existente em solução, em equilíbrio com a acidez da fase sólida. Sua determinação é feita através de eletrodos mergulhados em suspensão de solo e medida com potenciômetro ou medidor de pH, aparelho descrito no Capítulo 5. A determinação, no Brasil, é feita em suspensão de solo em água ou em suspensão de solo em solução de cloreto de cálcio. O pH determinado em solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $CaCl_2$ é, em média, 0,6 unidade menor do que o pH em água, embora as diferenças sejam bastante variáveis. O pH em cloreto de cálcio, adotado neste livro, é uma determinação mais precisa do que o pH determinado em água, bastante afetado por pequenas quantidades de sais presentes no solo (SCHOFIELD e TAYLOR, 1955; DAVEY e CONYERS, 1988).

A acidez total constitui-se de duas partes distintas: a acidez trocável, representada por íons Al^{3+} , e a residual, representada por H não dissociado. A acidez trocável, que não será tratada neste capítulo, é extraída do solo com soluções não-tamponadas de cloreto de potássio (Capítulo 13) ou

de cloreto de amônio (Capítulo 12). A acidez total é extraída do solo através de acetato de cálcio 1 mol L^{-1} em pH 7, solução tamponada que remove o Al^{3+} e o H não dissociado do solo (CATANI e GALLO, 1955; QUAGGIO et al., 1985). Ressalte-se que, embora a acidez extraída seja chamada de “acidez total”, ela representa, nesse caso, a acidez extraída com a solução contendo 1 mol L^{-1} de acetato de cálcio a pH 7, tomada como referência para calibrar o método do tampão SMP, utilizado diariamente nas análises de rotina.

Métodos que utilizam a depressão do pH em suspensão de solos com soluções-tampão são muito utilizados para a determinação da necessidade de calagem. São calibrados de forma a fornecer, diretamente, com base no pH da suspensão de solo com a solução-tampão, a necessidade de calagem de solos.

Pela facilidade de obtenção dos resultados, pela simples medida de pH, os métodos que empregam soluções-tampão são os preferidos para determinar a necessidade de calagem. É o caso do tampão SMP, desenvolvido por SHOEMAKER et al. (1961), empregado nos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina para a determinação direta da necessidade de calagem.

No método de rotina o tampão SMP é usado não para determinar a necessidade de calagem, mas para estimar a acidez total, de acordo com QUAGGIO et al. (1985), que adaptaram o uso desse método para a determinação direta da acidez total. Para isso, o método é calibrado através da correlação entre os valores de pH de solos no tampão SMP e a acidez total dos solos determinada pelo método do acetato de cálcio.

Dessa forma, o uso do tampão SMP para determinar a acidez total em pH 7,0, ou $\text{H} + \text{Al}$ requer uma curva de calibração, construída com a acidez total determinada pelo acetato de cálcio e o pH de equilíbrio entre solo e solução-tampão SMP (pH_{SMP}) para um série de solos representativos de uma região, conforme a Figura 10.1.

Na análise de rotina, determina-se o pH em uma suspensão de solo em solução de cloreto de cálcio e, em seguida, adiciona-se a solução-tampão SMP e lê-se novamente o pH de equilíbrio da suspensão, denominado pH_{SMP} , que permite a estimativa de $\text{H} + \text{Al}$.

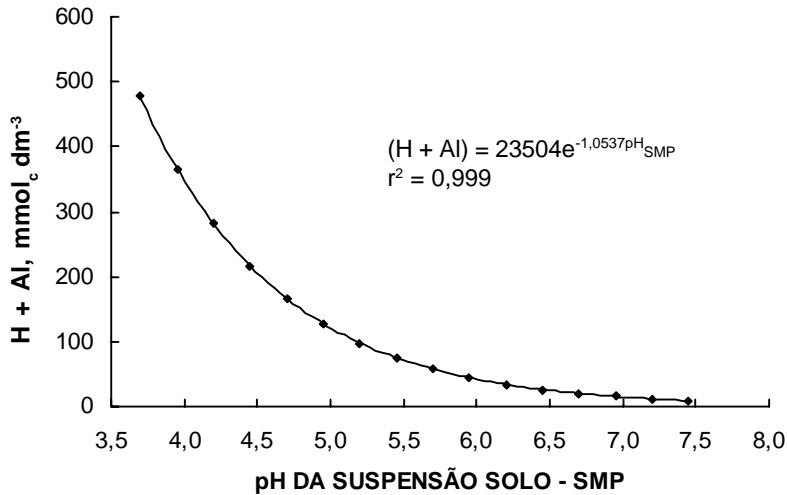


Figura 10.1. Curva de calibração entre os valores do pH SMP de solos e os valores de H + Al determinados pelo método do acetato de cálcio (QUAGGIO et al., 1985).

DETERMINAÇÃO DO pH EM CLORETO DE CÁLCIO

Aparelhos e material

1. Cachimbo para medidas de 10 cm³ de terra.
2. Diluidor triplo de 25 mL
3. Medidor de pH provido de eletrodo combinado de vidro e de referência.
4. Mesa agitadora ou agitador de pH.
5. Bandejas de isopor com 10 frascos plásticos cônicos com tampa ou frascos plásticos utilizados para café.

Soluções

1. Soluções-tampão para pH 4,0 e 7,0.

2. Solução de cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹. Dissolver 1,47 g de CaCl₂·2H₂O em água destilada, diluindo a 1 litro de solução. O pH dessa solução deve estar entre 5,0 e 5,5. Se não estiver, deve ser ajustado com HCl ou Ca(OH)₂.

Procedimento analítico

1. Transferir, com cachimbo, 10 cm³ de terra para frasco plástico.
2. Adicionar 25 mL da solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, deixando 15 minutos em contato.
3. Agitar a suspensão por 10 minutos a 220 rpm, usando agitador com movimento circular horizontal ou agitador de pH. Deixar decantar por 30 minutos.
4. Ajustar o medidor de pH com as soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0 e, freqüentemente, com uma dessas soluções, após a determinação de uma série de amostras.
5. Sem agitar, mergulhar o eletrodo combinado na suspensão, de modo que a ponta do eletrodo de vidro toque ligeiramente a camada de sedimento e a saída do eletrodo de referência fique submersa. Ler o pH após estabelecido o equilíbrio.

• *O eletrodo deve ser lavado com água e enxugado com papel absorvente, após cada determinação. Isso é especialmente importante quando se passa para uma suspensão de pH muito diferente, ou de solução-tampão para suspensão de solo. Para valores de pH elevados, o equilíbrio leva algumas dezenas de segundos para ser obtido. Movimentos do eletrodo ajudam a estabelecer o equilíbrio, embora não se recomende agitar a suspensão.*

DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TOTAL COM SOLUÇÃO DE ACETATO DE CÁLCIO

Aparelhos e material

1. Cachimbo para medidas de 5,0 cm³ de terra.
2. Balão volumétrico de 1 litro.
3. Erlenmeyers de 250 mL.
4. Pipetas volumétricas ou dispensador de precisão, para medidas de volumes.
5. Bureta de 50 mL.

Soluções

1. Solução com 1 mol L⁻¹ de acetato de cálcio em pH 7,0. Dissolver 88 g de acetato de cálcio p.a. em água destilada, diluindo a 1 litro. Ajustar o pH em 7,0, com ácido acético ou hidróxido de cálcio.

- *A solução de acetato de cálcio é muito influenciada pela qualidade do reagente empregado. Além disso, é muito suscetível a fungos. Desse modo, é conveniente prepará-la diariamente ou manter em geladeira por alguns dias, verificando o pH em cada dia de uso.*

2. Indicador fenolftaleína. Preparar a solução dissolvendo 3 g de fenolftaleína em 100 mL de álcool etílico.

3. Solução padronizada de hidróxido de sódio contendo 0,025 mol L⁻¹.

- *Pode ser preparada a partir de uma solução contendo 10 mol L⁻¹ de NaOH, titulando contra ácido clorídrico padronizado ou biftalato de potássio e acertando o título exatamente em 0,025 mol L⁻¹. O acerto da solução facilita os cálculos. Após a padronização, guardar em frasco de polietileno, com a tampa tendo um tubo adaptado contendo ascarita, para evitar que a solução de NaOH absorva CO₂ da atmosfera.*

Procedimento analítico

1. Transferir, com cachimbo, 5 cm³ de terra para erlenmeyer de 250 mL. Realizar uma prova em branco completa, sem a presença de terra.

2. Adicionar 100 mL de solução contendo 1 mol L⁻¹ de acetato de cálcio em pH 7,0.

3. Fechar o frasco com rolha de borracha e agitar vigorosamente durante 15 minutos. Deixar decantar durante a noite.

4. Pipetar 50 mL do líquido sobrenadante, adicionar três gotas do indicador fenolftaleína e titular com a solução com 0,025 mol L⁻¹ de NaOH até viragem de incolor para a cor rósea persistente.

- *Também pode ser utilizada filtração, através de papel de filtro de velocidade média, para separar o extrato.*

5. Titular também uma prova em branco e descontar o resultado daqueles obtidos com a titulação das amostras.

6. O número de mililitros de NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, multiplicado por dez, corresponde a $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de solo.

DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TOTAL COM SOLUÇÃO-TAMPÃO SMP

Aparelhos e material

1. Cachimbo para medidas de 10 cm^3 de terra.
2. Diluidor de 5 mL.
3. Medidor de pH provido de eletrodo combinado de vidro e de referência.
4. Mesa agitadora ou agitador de pH.
5. Bandejas de isopor com 10 frascos plásticos cônicos com tampa ou frascos plásticos utilizados para café.

Soluções

1. Solução-tampão SMP em pH 7,0. Transferir para balão volumétrico de 1 L, os seguintes reagentes padrão analítico e, nessa ordem: 106,2 g cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); 6,0 g de cromato de potássio (K_2CrO_4), 4,0 g de acetato de cálcio e 5,0 mL de trietanolamina. Adicionar água destilada deionizada até cerca de 700 mL. Dissolver separadamente em béquer, 3,6 g de p-nitrofenol ou 4-nitrofenol em cerca de 200 mL de água quente a 80 a 90 °C, filtrando quando houver impurezas no fundo do frasco. Transferir a solução para o balão volumétrico completando o volume. No dia seguinte, homogeneizar a solução e ajustar o pH para 7,5 com NaOH ou HCl, na concentração (1+1). Essa solução deve ser guardada em refrigerador para não deteriorar. O pH deve ser determinado antes de cada série de amostras e após a solução ter atingido temperatura ambiente.

Procedimento analítico

1. Retomar os frascos utilizados para a determinação do pH.
2. Adicionar exatamente 5,0 mL da solução-tampão SMP, agitar durante 15 minutos e deixar em repouso por 60 minutos.
 - *É importante uma agitação vigorosa, pelo tempo estabelecido, para que ocorra a reação entre a solução-tampão e o solo.*

3. Ajustar o potenciômetro com as soluções-tampão pH 4,0 e 7,0 e, freqüentemente, com uma dessas soluções, após a determinação de uma série de amostras.

4. Sem agitar, mergulhar o eletrodo combinado na suspensão, de modo que a ponta do eletrodo de vidro toque ligeiramente a camada sedimentada e a saída do eletrodo de referência fique submersa. Ler o pH_{SMP} após estabelecido o equilíbrio.

- *A suspensão de solo com a solução-tampão SMP é bastante tamponada e pode deixar “memória” no eletrodo, caso não tenha sido bem lavado, afetando as leituras seguintes. Portanto, deve-se lavá-lo abundantemente com água, com auxílio de uma pisceta, e depois enxugá-lo com papel absorvente.*

Tabela 10.1. Correspondência de valores de pH_{SMP} e de $\text{H} + \text{Al}$ (em $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$). Valores válidos para as condições do Estado de São Paulo

pH_{SMP}	H+Al	pH_{SMP}	H+Al	pH_{SMP}	H+Al	PH_{SMP}	H+Al	PH_{SMP}	H+Al
3,50	588	4,30	253	5,10	109	5,90	47	6,70	20
3,55	558	4,35	240	5,15	104	5,95	45	6,75	19
3,60	528	4,40	228	5,20	98	6,00	42	6,80	18
3,65	502	4,45	216	5,25	93	6,05	40	6,85	17
3,70	477	4,50	205	5,30	88	6,10	38	6,90	16
3,75	452	4,55	195	5,35	84	6,15	36	6,95	16
3,80	429	4,60	185	5,40	80	6,20	34	7,00	15
3,85	407	4,65	175	5,45	75	6,25	33	7,05	14
3,90	386	4,70	166	5,50	72	6,30	31	7,10	13
3,95	366	4,75	158	5,55	68	6,35	29	7,15	13
4,00	347	4,80	150	5,60	64	6,40	28	7,20	12
4,05	330	4,85	142	5,65	61	6,45	26	7,25	11
4,10	313	4,90	135	5,70	58	6,50	25	7,30	11
4,15	297	4,95	128	5,75	55	6,55	24	7,35	10
4,20	281	5,00	121	5,80	52	6,60	22	7,40	10
4,25	267	5,05	115	5,85	50	6,65	21	7,45	09

Fonte: (QUAGGIO et al., 1985).

Cálculos

As leituras de pH são calibradas contra os valores de H + Al determinado pelo método do acetato de cálcio, mostrado na Figura 10.1, que permitiu a elaboração da Tabela 10.1, da qual os resultados de H + Al são lidos diretamente. Recomenda-se o estabelecimento dessas curvas e tabela regionalmente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CATANI, R.A.; GALLO, J.R. Avaliação da exigência de calcário dos solos do Estado de São Paulo mediante a correlação entre o pH e a saturação de bases. *Revista de Agricultura*, Piracicaba, v.30, p.49-60, 1955.
- DAVEY, B.J.; CONYERS, M.K. Determining the pH of acid soils. *Soil Science*, Baltimore, v.146, n.3, p.141-150, 1988.
- QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. van; MALAVOLTA, E. Alternative use of the SMP-buffer solution to determine lime requirement of soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York. v.16, p.245-260, 1985.
- SHOEMAKER, H. E.; McLEAN, E.O.; PRATT, P.F. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminum. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v.25, n.4, p.274-277, 1961.
- SCHOFIELD, R.K.; TAYLOR, A.W. The measurement of soil pH. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v.19, n.2, p.164-167, 1955.
