

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

DIEK SCHEFFER

IGOR DE LIMA SALES

**VALIDAÇÃO DO MÉTODO DA DETERMINAÇÃO DA  
ACIDEZ TOTAL EM AMOSTRA DE SOLO UTILIZANDO O  
MÉTODO SMP**

CAMPINAS/SP  
2022

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

DIEK SCHEFFER

IGOR DE LIMA SALES

**VALIDAÇÃO DO MÉTODO DA DETERMINAÇÃO DA  
ACIDEZ TOTAL EM AMOSTRA DE SOLO UTILIZANDO  
O MÉTODO SMP**

Projeto apresentado à Faculdade de Tecnologia de Campinas como requisito para a disciplina de Trabalho de Graduação em Processos Químicos do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, elaborado sob a orientação da Profa. Dra. Nilva Aparecida Rassinetti Pedro.

CAMPINAS/SP  
2022

**FICHA CATALOGRÁFICA**  
**CEETEPS - FATEC Campinas - Biblioteca**

S316v

SCHEFFER, Diek

Validação do método da determinação da acidez total em amostra de solo utilizando o método SMP. Diek Scheffer e Igor de Lima Sales. Campinas, 2022.

36 p.; 30 cm.

Trabalho de Graduação do Curso de Processos Químicos – Faculdade de Tecnologia de Campinas.

Orientador: Profa. Dra. Nilva Aparecida Rassinetti Pedro.

1. Acidez. 2. SMP. 3. Solo. 4. Calagem. I. Autor. II. Faculdade de Tecnologia de Campinas. III. Título.

CDD 631.4

Catálogo-na-fonte: Bibliotecária: Aparecida Stradiotto Mendes – CRB8/6553

TG PQ 22.1

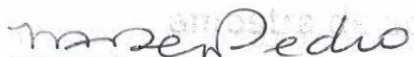
**Diek Scheffer e Igor de Lima Sales**

**Validação do método da determinação da acidez total em amostra de solo utilizando o método SMP**

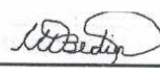
Trabalho de Graduação apresentado como exigência parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos, pelo CEETEPS / Faculdade de Tecnologia – Fatec Campinas.

Campinas, 6/25/2022.

**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
Nilva Aparecida Rassinetti Pedro  
Fatec Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Roberto Otto Griese Junior  
FATEC Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Maria Camila Bedin Polli  
FATEC Campinas

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos primeiramente a Deus que nos ajudou muito durante esta caminhada, pois mesmo diante do caos instalado devido a pandemia provocada pelo Corona Vírus nos manteve fortes e com saúde para chegar até aqui.

Agradecemos os professores desta instituição por nos transmitir conhecimento e serem pacientes diante das adversidades que enfrentamos durante os seis semestres deste curso, em especial agradecemos nossa orientadora Professora e Doutora Nilva Aparecida Rassinetti Pedro e ainda nossa coordenadora do curso de Processos Químicos Juliana Canto que conduziu com grande maestria os ensinamentos remotos durante este período.

Agradecemos o IAC “Instituto Agrônomo” e os seus respectivos Doutores por nos ceder seus laboratórios e apoiar neste trabalho de graduação, em um momento ímpar de nosso desenvolvimento e ainda mais num momento em que nossos laboratórios da faculdade se encontravam fechados devido a pandemia.

Agradecemos nossas famílias por nos prover amor, paciência e principalmente compressão neste período em que passamos estudando e nos distanciando deles.

Agradecemos também nossos novos e eternos amigos de faculdade que durante este período de nossas vidas passamos muitos fins de semana juntos estudando e cada um ajudando como podia dentro de suas facilidades, parceria esta que levaremos para sempre.

## **RESUMO**

Para atender à crescente demanda de alimento cada vez mais se faz necessário aumentar a produção agrícola, desta maneira é importante conhecer muito bem o solo e cultura a ser plantada, para obter o máximo de eficiência da área plantada o pH do solo deve estar adequado a cada cultura, o solo de um ambiente tropical como do Brasil é na maioria das vezes ácido, portanto deve-se fazer a correção do pH do solo usualmente chamado de calagem (aplicação de calcário no solo) para saber a quantidade correta de calcário a ser aplicado deve-se analisar o pH dos solos no entanto a análise de se levar em consideração a total capacidade do solo de se acidificar e então a analisa-se a acidez total. As análises para acidez total do solo são realizadas em dois métodos diferentes, são eles: método IAC (tampão SMP) e método Embrapa (Titulação), pela facilidade de obtenção de resultados, pela simples medida de pH, os métodos que empregam solução tampão são os preferidos para determinar a necessidade de calagem, é o caso do tampão SMP, por este fato o trabalho vem validar que os métodos são intercambiáveis, para isso as análises serão realizadas em amostras do estado de São Paulo de valor conhecido.

**Palavras-chave:** Acidez, SMP, Solo, Calagem

## **ABSTRACT**

To meet the growing demand for food, it is increasingly necessary to increase agricultural production, so it is important to know very well the soil and crop to be planted, to obtain maximum efficiency from the planted area, the soil pH must be adequate to for each crop, the soil in a tropical environment such as Brazil is frequently acidic, this way it should correct the pH of the soil usually called liming (applying limestone to the soil) to know the correct amount of lime to be applied must analyze the pH of the soils however the analysis takes into account the total capacity of the soil to acidify then the total acidity is analyzed. The analyzes for total soil acidity are performed using two different methods, namely: IAC method (SMP buffer) and Embrapa method (Titration), due to the ease of obtaining results, by simple pH measurement, the methods that employ buffer solution are the preferred to determine the need for liming is the case of the SMP buffer, for this fact this work comes to validate that the methods are interchangeable, for this the analyzes will be carried out on samples from the state of São Paulo of known value.

**Keywords:** Acidity, SMP, Soil, Liming

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Reação no solo .....	9
<b>Figura 2</b> – Cálculo de NC .....	9
<b>Figura 3</b> – Gráfico curva de correlação entre titulação e SMP .....	20
<b>Figura 4</b> - Gráfico da média de H+AL obtidos .....	21
<b>Figura 5</b> - Gráfico histograma com as frequências dos valores observados .....	21
<b>Figura 6</b> - Gráfico Resíduos: Tendência n.s.....	22
<b>Figura 7</b> - Gráfico Normalidade dos Resíduos .....	23
<b>Figura 8</b> - Agitação Fraca X Forte em pH .....	24
<b>Figura 9</b> - Agitação Fraca vs Forte em pH SMP .....	25
<b>Figura 10</b> - Gráfico de correlação SMP e H+Al das 40 amostras .....	27
<b>Figura 11</b> - Gráfico Validação do método .....	27



## **LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b> – Diferenças de calagem.....	10
<b>Tabela 2</b> - Valores relacionados de SMP e H+Al .....	19
<b>Tabela 3</b> - Médias de Matéria Orgânica, Granulometria e H+AL amostras de solos ....	20
<b>Tabela 4</b> - Valores de agitação pH em CaCl <sub>2</sub> e Valore de agitação pH SMP .....	24
<b>Tabela 5</b> – H+Al SMP e Titulação .....	26

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	6
1.1.	DELIMITAÇÃO DO TEMA E PROBLEMA DE PESQUISA.....	6
1.2	JUSTIFICATIVA.....	7
1.3	OBJETIVOS .....	7
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	13
3.1	Método IAC (Tampão SMP).....	13
3.2	Método EMBRAPA (Titulação) .....	15
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	18
5	Conclusão.....	28
	REFERÊNCIAS .....	29
	apêndice.....	30

# 1 INTRODUÇÃO

A acidez do solo é representada de duas maneiras neste trabalho, através do pH e da acidez total ou acidez potencial. O pH irá apresentar o quão ácido ou alcalino é solo, dependendo de que componentes o solo possui, como minerais, sais e matéria orgânica, pode variar bastante o pH observado. É muito importante saber esse valor pois vai determinar que componente é necessário para corrigir o pH do solo para o desejável, que será determinado pela cultura que se deseja cultivar nele.

A acidez potencial é caracterizada pela soma da acidez trocável (refere-se aos íons  $H^+$  e  $Al^{3+}$  que estão retidos na superfície dos coloides por forças eletrostáticas) com a acidez não trocável, que corresponde àquela acidez neutralizada até um determinado valor de pH. A acidez não trocável é representada pelo hidrogênio de ligação covalente, associado aos coloides com carga negativa variável e aos compostos de alumínio. A acidez potencial caracteriza o poder tampão de acidez do solo e sua estimativa acurada é fundamental para se estimar a capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (CTC).

Ao entrar em contato com a água o alumínio pode se ligar ao  $OH^-$  e liberar  $H^+$  no solo e a matéria orgânica durante seus processos de decomposição também pode liberar o  $H^+$  no solo. Sendo assim a acidez total ocorre no solo durante a irrigação das plantas e durante seu processo de crescimento, em outras palavras apesar do pH do solo ser corrigido para o valor desejado, ele pode variar posteriormente por causa dessa acidez total presente no solo. Ao saber desse valor de  $H^{1+}$  e  $AL^{3+}$  o agrônomo pode se planejar previamente e colocar componentes no solo prevendo a mudança desses valores ou até usar uma quantidade menor desses componentes ao saber a quantidade exata que será necessário colocar no solo.

## 1.1. DELIMITAÇÃO DO TEMA E PROBLEMA DE PESQUISA

O estudo tem como foco comparar os métodos de determinação da acidez total no solo, sendo o método direto uma titulação que é o padrão utilizado pela EMBRAPA e o método indireto a leitura de pH no método Tampão SMP que é o empregado pelo IAC, afim de constatar que os mesmos são intercambiáveis.

Ambos os métodos são utilizados no estado de São Paulo para determinar acidez total, também conhecido como  $H+Al$ , que são os teores de Hidrogênio ionizado ( $H^+$ ) e de Alumínio ( $Al^{3+}$ ) que são os responsáveis pela acidificação do solo.

## **1.2 JUSTIFICATIVA**

Se faz necessário essa comparação pois diversos laboratórios vêm obtendo valores em suas análises, que são divergentes nas mesmas amostras, mudando somente o método que foi aplicado. Por isso a fim de solucionar se o problema é devido ao método aplicado, este estudo visa compará-los usando amostras de valor conhecido e reagentes com maior confiabilidade.

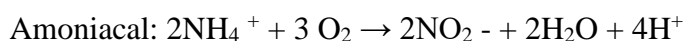
## **1.3 OBJETIVOS**

O estudo tem como objetivo comparar os dois métodos e validar que os valores obtidos em ambos serão estatisticamente iguais, portanto pode ser utilizado qualquer um dos dois, conforme a necessidade e disponibilidade dos recursos que o laboratório tiver em mãos. Possibilitando assim por exemplo que um laboratório com um maior volume de análises possa optar por um método que seja mais dinâmico e um com menor volume possa optar pelo outro método, já que os reagentes dele são mais comuns, fazendo com não tenha a necessidade de comprar novos reagentes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

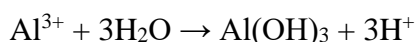
Em busca de maior produtividade na agricultura é necessário que além de conhecer muito bem a espécie plantada se faz necessário o estudo do solo. O solo intemperizado de ambiente tropical, em geral apresenta acidez alta o que limita o estabelecimento e o desenvolvimento dos sistemas de produção de grande parte das culturas (MENEZES *et al*, 2019, p198).

Conforme Lopes, Silva e Guilherme (1991, P 6), os solos podem ser naturalmente ácidos devido à própria pobreza em bases do material de origem, ou a processos de formação que favorecem a remoção de elementos básicos como K, Ca, Mg, Na, etc. Além disso, os solos podem ter sua acidez aumentada por cultivos e adubações que levam a tal processo. Em qualquer caso, a acidificação se inicia, ou se acentua, devido à remoção de bases da superfície dos colóides do solo. Há duas maneiras principais que provocam a acidificação do solo. A primeira ocorre naturalmente pela dissociação do gás carbônico:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ . O  $\text{H}^+$  transfere-se então para a fase sólida do solo e libera um cátion trocável, que será lixiviado com o bicarbonato. Esse fenômeno é favorecido por valores de pH elevados, tornando-se menos importante em pH baixos, sendo inexpressivo a pH abaixo de 5,2. Portanto, em solos muito ácidos não é provável uma grande acidificação através do bicarbonato. Não obstante aos diversos benefícios da adubação no aumento da produtividade agropecuária, a Segunda causa da acidificação é ocasionada por alguns fertilizantes (sobretudo os amoniacais e a ureia) que durante a sua transformação no solo (pelos microrganismos) resulta  $\text{H}^+$ :



Ureia:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (o  $\text{NH}_4^+$  formado reage no solo como explicado acima).

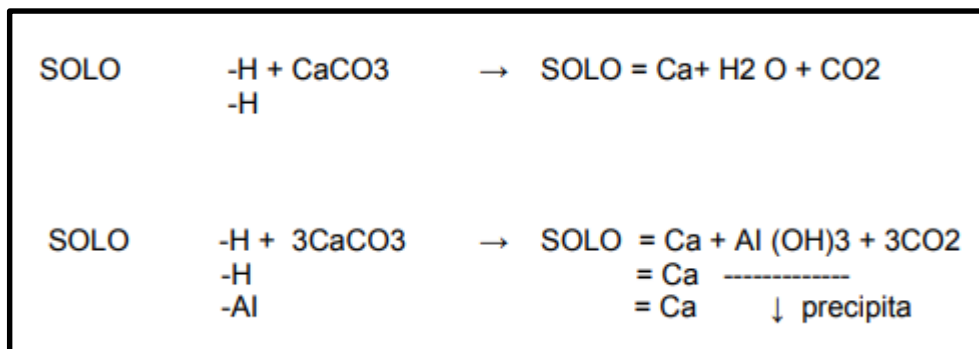
O  $\text{H}^+$  produzido, como no primeiro caso, libera um cátion trocável para a solução do solo, que será lixiviado com o ânion acompanhante, intensificando a acidificação do solo. Alguns autores atribuem ainda como uma terceira causa importante da acidificação dos solos, a hidrólise do alumínio, a qual produz íons  $\text{H}^+$ , de acordo com a reação:



A calagem trata-se da aplicação de calcário no solo para correção da acidez total do solo a reação do calcário no solo ocorre da seguinte maneira: dissolução + dissociação

do calcário, neutralização da acidez ativa, neutralização do alumínio, criação de cargas negativas e adsorção dos cátions. (BRUNETTO *et al*, 2018, p.33 E 34).

**Figura 1-** Reação no solo



**Fonte:** Lopes, Silva e Guilherme (1991)

Da mesma forma que representado acima, acontece com o carbonato de magnésio. Os carbonatos (de Ca ou de Mg) reagem com o hidrogênio do solo liberando água e gás carbônico. O alumínio é insolubilizado na forma de hidróxido. No caso de outros corretivos da acidez de solo, que não o calcário, como a cal virgem (CaO), cal hidratada Ca(OH)<sub>2</sub>, calcário calcinado etc., que são quimicamente bases fortes, o mecanismo de neutralização da acidez do solo baseia-se na reação da hidroxila (OH<sup>-</sup>) com o (H<sup>+</sup>) da solução do solo. (LOPES; SILVA; GUILHERME, 1991, p. 7 E 8)

O cálculo da necessidade de calagem é realizado da seguinte maneira:

**Figura 2:** Cálculo NC

$$NC = \frac{CTC (V2 - V1)}{10 PRNT}$$

Fonte: Teixeira(2017)

- NC = Necessidade de calagem, t ha<sup>-1</sup> ECaCO<sub>3</sub>
- CTC = Capacidade de troca de cátions, mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> → Bases + H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>
- V2 = Saturação por bases para a cultura, %
- V1 = Saturação por bases atual do solo, % → Bases/CTC\*100
- PRNT = Poder relativo de neutralização total do corretivo, % ECaCO<sub>3</sub>

Exemplo de como solos com mesma concentração de  $H^+$ (pH) na solução têm exigências de calagem muito diferentes, os valores abaixo são de fazendas do estado de São Paulo e o valor acidez potencial foi obtido por titulação.

**Tabela 1** – Diferenças de calagem

SOLOS	pH em $H_2O$	M.O. %	$Al^{+3}$ <sup>AL</sup> $Cmol_c L^{-1}$	$H^+$ TITULAVEL	CALCÁRIO $t ha^{-1}$
P. FUNDO	4,2	4,7	2,3	5,4	8,1
ERECHIM	4,2	5,6	3,8	6,8	11,7
VACARIA	4,2	6,4	4,9	9,4	17,9
S. JERÔNIMO	4,2	2,9	0,6	3,7	4,1
BOM RETIRO	4,2	0,3	0,5	2,2	1,8

Fonte: Kaminski (1974)

A diferença dos valores obtidos na fazenda Bom Retiro e na fazenda Vacaria demonstra que se considerar apenas os valores de pH e calagem pode ser insuficiente ou até gasto excessivo. Qualquer problema de exatidão ou precisão desta determinação afeta diretamente o custo de produção e o rendimento dos cultivos.

Os benefícios da calagem adequada é uma das práticas mais benéficas traz ao agricultor, sendo uma combinação favorável de vários efeitos, dentre os quais mencionam-se os seguintes:

- ajusta o pH;
- fornece Ca e Mg como nutrientes;
- diminui ou elimina os efeitos tóxicos do Al, Mn e Fe;
- aumenta a disponibilidade do N, P, K, Ca, Mg, S no solo;
- aumenta a eficiência dos fertilizantes;
- aumenta a atividade microbiana e a liberação de nutrientes, tais como N, P, S e B, pela decomposição da matéria orgânica.
- melhora as propriedades físicas do solo, proporcionando melhor aeração, circulação de água, favorecendo o desenvolvimento das raízes das plantas;
- aumenta a produtividade das culturas como resultado de um ou mais dos efeitos anteriormente citados. (LOPES; SILVA; GUILHERME, 1991, p. 14)

Para a determinar a quantidade calcário que deve ser adicionado ao solo, existem dois métodos de análise um deles é a análise de acidez total do solo por extração com acetato de cálcio tamponado a pH 7,0 e o outro é a o pH SMP. Portanto faz-se necessário a verificação de método pois desta forma pode-se definir ou não o uso de qualquer dos métodos.

Estes são os métodos para determinar a necessidade de calcário dos solos, soluções têm sido propostas de diminuição do pH da solução tampão em equilíbrio com o solo é convertida em mil equivalentes de ácido a serem neutralizados, com base na curva de titulação potenciométrica da solução tampão com base na diminuição pH do tampão com um ácido forte, ou no uso de correlações com as necessidades de cal de grupos de amostras de solo incubadas com carbonato de cálcio. Esses métodos geralmente têm baixa sensibilidade, para solos com capacidades de baixa capacidade tampão. Com a introdução do conceito de tampão duplo, como proposto originalmente por Yuan e posteriormente adaptado por Mclean ao método SMP de Shoenaker, Mclean e Pratt, a sensibilidade é melhorada, pois são consideradas as capacidades das amostras individuais de solo, em vez dos valores médios de uma população de solos, como acontece com o estabelecido pelo tampão das curvas de calibração do método SMP. (QUAGGIO *et al*, 1985, p.246)

Para a validação dos testes foram analisados a robustez dos métodos de ensaio. Segundo a International Conference on Harmonisation (ICH), a robustez do método é a medida da sua capacidade de permanecer inalterado sob pequenas, mas estudadas variações nos parâmetros do método e prover indicação da sua dependência durante o uso normal.

A avaliação da robustez pode ser considerada durante a fase de desenvolvimento e depende do tipo de processo em estudo. Nos testes de robustez são aplicados experimentos estatísticos que examinam, simultaneamente, os efeitos de alterações em diferentes variáveis do método. No caso de métodos cromatográficos, as variações referem-se a diferentes tipos de colunas, temperatura e fluxo, entre outras.

Os testes de robustez, em geral, servem para indicar os fatores que podem influenciar, significativamente, a resposta do método estudado. Tal fato fornece a dimensão do problema que ocorre quando o método é repetido em diferentes condições ou é transferido, por exemplo, para outro laboratório. (BRITO *et al.*, 2003)



O objetivo da validação consiste em demonstrar que um determinado método analítico proposto é adequado ao que se propõe; ou seja, garantir que a metodologia analítica seja exata e precisa, além de estável, reprodutível e flexível para uma faixa específica de uma substância que se espera identificar ou quantificar. Em suma, validar significa garantir que as análises de rotina reproduzam valores consistentes se comparadas a um valor de referência. (MELO, 2018)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Como este trabalho visa fazer uma comparação dos métodos padrões utilizados no Brasil para a determinação da acidez total em amostras de solo, eles serão separados a fim de facilitar a visualização de suas particularidades.

#### 3.1 MÉTODO IAC (Tampão SMP)

As informações abaixo estão presentes no livro de métodos para solos por RAIJ *et al* (2001), do IAC: **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**

##### Materiais e Equipamentos

- Cachimbo para medidas de 10 cm<sup>3</sup> de terra.
- Dispensador triplo de 25 mL
- Dispensador de 5 mL
- Medidor de pH provido de eletrodo combinado de vidro e de referência.
- Mesa agitadora ou agitador de pH.
- Bandejas com 30 frascos plásticos ou bandeja de isopor com tampa
- Balança analítica
- Balão volumétrico de 1L
- Bagueta
- Pisseta
- Chapa aquecedora

##### Soluções

##### Solução de Cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>)

- 1,47g de CaCl<sub>2</sub> em 1L de água deionizada
- Ajustar o pH da solução para que fique entre 5,0 e 5,5

Transferir para o balão Volumétrico de 1L 1,47g de CaCl<sub>2</sub> em 1L de água deionizada, agitar até a completa dissolução e por fim ajustar o pH da solução entre 5,0 e 5,5 utilizando Ca(OH)<sub>2</sub> ou HCl.

### Solução Tampão SMP

- 106,20g de Cloreto de Cálcio
- 6,0g de Cromato de Potássio
- 4,0g de Acetato de Cálcio
- 5,0ml de Trietanolamina
- 700ml de água deionizada
- 3,6g de P-Nitrofenol

Transferir para um balão volumétrico de 1 litro, 106,20g de Cloreto de Cálcio, 6,0g de Cromato de Potássio, 4,0g de Acetato de Cálcio, 5,0ml de Trietanolamina, 700ml de água deionizada. Em um béquer de 500ml pesar 3,6g de P-Nitrofenol, adicionar 200ml de água aquecida a 80°C, deixar esfriar e transferir para o balão juntando as soluções.

Completar o volume para 1 L

Deixar repousar durante a noite e ajustar o pH para 7,5 utilizando NaOH ou HCl

Guardar a solução em refrigerador.

### Procedimento

- Cachimbar 10cm<sup>3</sup> de terra;
- Adicionar 25ml de solução de Cloreto de Cálcio;
- Deixar em contato por 15 minutos;
- Agitar por 10 minutos a 220rpm;
- Deixar em repouso por 30 minutos;
- Fazer leitura em pHmetro

Retornar os mesmos frascos utilizados na determinação do pH para leitura com o SMP

- Adicionar 5,0ml de solução SMP;
- Agitar por 20 minutos a 220rpm;
- Deixar em repouso por 1 hora;
- Fazer leitura em pHmetro

### 3.2 MÉTODO EMBRAPA (TITULAÇÃO)

As informações abaixo estão presentes no livro de solos por TEIXEIRA, Paulo César *et al* (ed.) (2017) da EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**

#### Princípio

Extração da acidez potencial do solo com acetato de cálcio tamponado a pH 7,0 e determinação volumétrica com solução de NaOH em presença de fenolftaleína como indicador.

#### Materiais e Equipamentos

- Balões volumétricos de 100ml, 1 L e de 2 L.
- Erlenmeyer de 125 mL.
- Funil de haste longa.
- Béquer de 3 L.
- Balança analítica.
- Bureta volumétrica ou digital.
- Bagueta
- Agitador horizontal circular.
- Potenciômetro
- Pipeta volumétrica de 25 mL
- Cachimbo de 5cm<sup>3</sup>

#### Reagentes e Soluções

- Solução de NaOH 1,0 mol/L – pesar 40 g de NaOH sólido e transferir para balão volumétrico de 1 L. Dissolver e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar
- Solução de NaOH 0,025 mol/L – pipetar 25 mL da solução de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup> e transferir para balão volumétrico de 1 L, completando o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar e padronizar a solução.

- Solução de NaOH 0,1 mol/L (ajuste de pH) – pesar 0,1 g de NaOH sólido e transferir para balão volumétrico de 250 mL. Completar o volume com água destilada ou deionizada.
- Solução padrão primário de biftalato de potássio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) 0,0250 mol/L – pesar 0,5106 g de biftalato de potássio (hidrogeno ftalato de potássio), previamente seco em estufa a 100°C por 2 horas. Adicionar aproximadamente 20 mL de água destilada ou deionizada e aquecer até 40°C. Transferir para balão volumétrico de 100mL. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- Indicador fenolftaleína 1% – dissolver 1 g do indicador em álcool etílico, completando o volume para 100 mL com álcool etílico em balão volumétrico. Homogeneizar.
- Solução de HCl 0,1 mol/L (ajuste de pH) – pipetar 2,1 mL de HCl concentrado ( $d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$  e 37%) e transferir para balão volumétrico de 250 mL previamente preenchido até a metade com água destilada ou deionizada. Completar o volume com água e homogeneizar.
- Solução extratora de acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> pH 7,1-7,2 – pesar 88,10 g de acetato de cálcio [ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ] p.a. Colocar em balão volumétrico de 1L. Dissolver e completar o volume com água destilada ou deionizada. Transferir para um béquer e corrigir o pH para 7,1-7,2 com ácido acético glacial, pingando gota a gota e agitando com bastão de vidro.

#### Padronização da solução de NaOH 0,025 mol/L

- Pipetar 25,00 mL da solução padrão de biftalato de potássio 0,0250 mol L<sup>-1</sup> e transferir para Erlenmeyer de 125 mL. Adicionar três gotas do indicador fenolftaleína. Titular com a solução de NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup> até o surgimento da cor levemente rosada.

$$\boxed{[\text{NaOH}_{\text{pad}}] = \frac{[\text{BifK}] \times 25}{V}}$$

Em que:

[NaOH<sub>pad</sub>] – concentração da solução padronizada de NaOH, em mol/L.

[BifK] – concentração da solução padrão primário de biftalato de potássio = 0,0250 mol L<sup>-1</sup>.

V – volume da solução de NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup> gasto na padronização, em mL.

A solução de NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup> deve ser previamente padronizada e protegida do ar para evitar carbonatação.

#### Procedimento

- Cachimbar 5 cm<sup>3</sup> de solo, colocar em Erlenmeyer de 125 mL e juntar 75 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 mol/L pH 7,0.
- Agitar durante 10 minutos em agitador horizontal circular. Depois da agitação, deixar em repouso durante uma noite.
- Pipetar 25,00 mL da solução sobrenadante obtida com acetato de cálcio e transferir para Erlenmeyer de 125 mL (evitar o arraste de partículas de solo).
- Adicionar três gotas da solução de fenolftaleína e titular com solução padronizada de 0,025 mol/L de NaOH até o desenvolvimento da cor rósea persistente.
- Utilizar uma prova em branco para cada série de amostras.

#### Cálculo

$$\boxed{(\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}) = (\text{V}_a - \text{V}_b) \times 1,65 \times f}$$

Em que:

(H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>) – acidez potencial do solo, em cmolc kg<sup>-1</sup>.

V<sub>a</sub> – volume da solução padronizada de NaOH 0,025 mol/L gasto na titulação da amostra, em mL.

V<sub>b</sub> – volume da solução padronizada de NaOH 0,025 mol/L gasto na titulação da prova em branco, em mL.

Valor 1,65 – fator de correção, decorrente das alíquotas tomadas e da extração de apenas 90% da acidez por este método.

f – fator de correção considerando a padronização da solução de NaOH, em que  $f = 0,025/[NaOH_{pad}]$ .

[NaOH<sub>pad</sub>] – concentração da solução padronizada de NaOH.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram selecionadas 150 amostras de solos representativos de valores conhecidos, dentro de um intervalo disponível 2242 amostras. Essas amostras foram selecionadas com o intuito de realizar a elaboração da curva, sendo que a faixa de H+AL das amostras contém um intervalo entre elas a fim de conseguir englobar todos os valores que se encontram nos solos do estado de São Paulo.

Essa distribuição de valores é importante a fim de evitar o efeito alavanca, onde um valor pode ser tendencioso na curva por não ter valores próximos a ele, sendo que o resultado seria “puxado” para o valor mais próximo, então uma boa distribuição dos valores selecionados evita este problema.

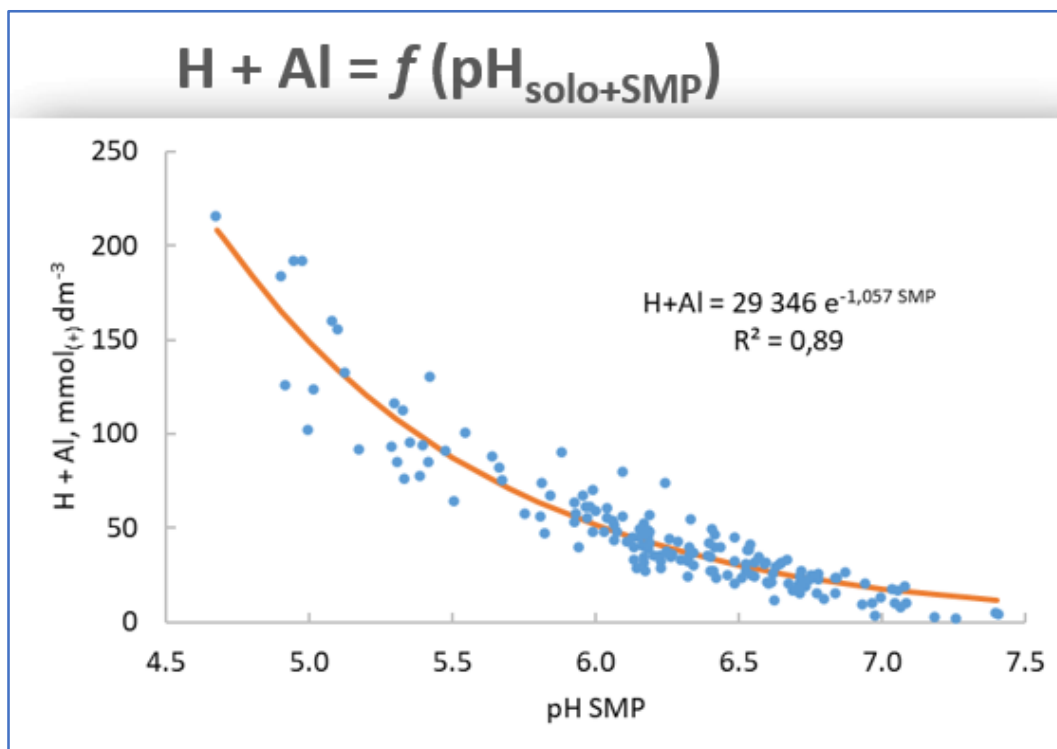
Essas 150 amostras para a curva, foram analisadas em triplicata para cada método, totalizando 900 análises a fim de obter os resultados com maior confiabilidade e descartar possíveis erros. Além disso para a titulação se faz necessário a adição de um branco a cada 29 amostras, segundo o método EMBRAPA.

As amostras abaixo relacionam os valores obtidos em pH com tampão SMP e o H+AL obtidos na titulação para se obter a curva.

**Tabela 2** - Valores relacionados de SMP e H+AI

N°	SMP	H+AI	N°	SMP	H+AI	N°	SMP	H+AI
1	4,56	148	51	6,49	33	101	6,10	56
2	4,95	192	52	6,53	39	102	6,16	45
3	5,02	124	53	6,56	24	103	6,18	28
4	5,18	92	54	6,61	21	104	6,19	42
5	5,33	113	55	6,65	31	105	6,21	36
6	5,51	64	56	6,72	16	106	6,25	38
7	5,72	44	57	6,74	5	107	6,30	33
8	5,84	36	58	6,84	24	108	6,34	30
9	5,96	67	59	6,97	11	109	6,40	42
10	6,00	59	60	7,07	8	110	6,42	47
11	6,07	44	61	4,68	216	111	6,51	24
12	6,14	33	62	4,98	88	112	6,54	42
13	6,17	32	63	5,10	156	113	6,59	31
14	6,18	40	64	5,29	94	114	6,62	22
15	6,19	57	65	5,39	78	115	6,68	20
16	6,23	29	66	5,64	88	116	6,72	28
17	6,26	44	67	5,81	56	117	6,77	15
18	6,32	33	68	5,93	53	118	6,84	23
19	6,39	36	69	5,97	62	119	7,00	13
20	6,41	50	70	6,04	61	120	7,19	3
21	6,49	21	71	6,08	48	121	4,92	126
22	6,53	27	72	6,15	29	122	5,00	102
23	6,56	32	73	6,17	53	123	5,16	78
24	6,60	32	74	6,19	39	124	5,31	85
25	6,63	12	75	6,19	49	125	5,42	131
26	6,71	20	76	6,25	37	126	5,69	46
27	6,73	19	77	6,29	43	127	5,82	47
28	6,80	13	78	6,33	54	128	5,94	40
29	6,93	9	79	6,40	35	129	5,99	71
30	7,06	17	80	6,42	40	130	6,06	54
31	4,59	145	81	6,49	45	131	6,11	43
32	4,96	101	82	6,54	39	132	6,17	35
33	5,08	160	83	6,57	35	133	6,18	41
34	5,22	69	84	6,62	26	134	6,19	48
35	5,33	76	85	6,65	32	135	6,22	35
36	5,55	101	86	6,72	24	136	6,26	35
37	5,75	58	87	6,75	25	137	6,32	25
38	5,88	90	88	6,84	15	138	6,34	37
39	5,97	56	89	6,98	4	139	6,41	27
40	6,03	48	90	7,09	10	140	6,46	25
41	6,07	52	91	4,91	226	141	6,53	31
42	6,14	40	92	4,98	192	142	6,55	25
43	6,17	41	93	5,13	133	143	6,60	22
44	6,19	26	94	5,30	117	144	6,63	29
45	6,19	46	95	5,42	85	145	6,69	17
46	6,23	33	96	5,67	82	146	6,73	22
47	6,27	37	97	5,81	74	147	6,78	23
48	6,33	35	98	5,93	58	148	6,87	27
49	6,40	27	99	5,99	48	149	7,05	11
50	6,42	23	100	6,04	55	150	7,26	2



**Figura 3** – Gráfico curva de correlação entre titulação e SMP

A curva se mostrou eficiente e com uma boa correlação entre os dados apresentados, agora é possível aplica em análises futuras e realizar teste de identidade.

### Características dos solos

**Tabela 3** - Médias de Matéria Orgânica, Granulometria e H+AL das amostras de solos

Atributo	Mínimo	Média	Máximo
MO (g kg <sup>-1</sup> )	4,8	17,6	84,0
H+Al (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2	51	226
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	66	267	653
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	2	73	466
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	653	466	932

Esses valores servem verificar se o modelo gerado tem robustez suficiente para que possa ser usado para solos com diferentes teores de matéria orgânica e granulometria. Matéria orgânica e granulometria normalmente são as características de solo que mais podem afetar os modelos segundo Teixeira(2017).

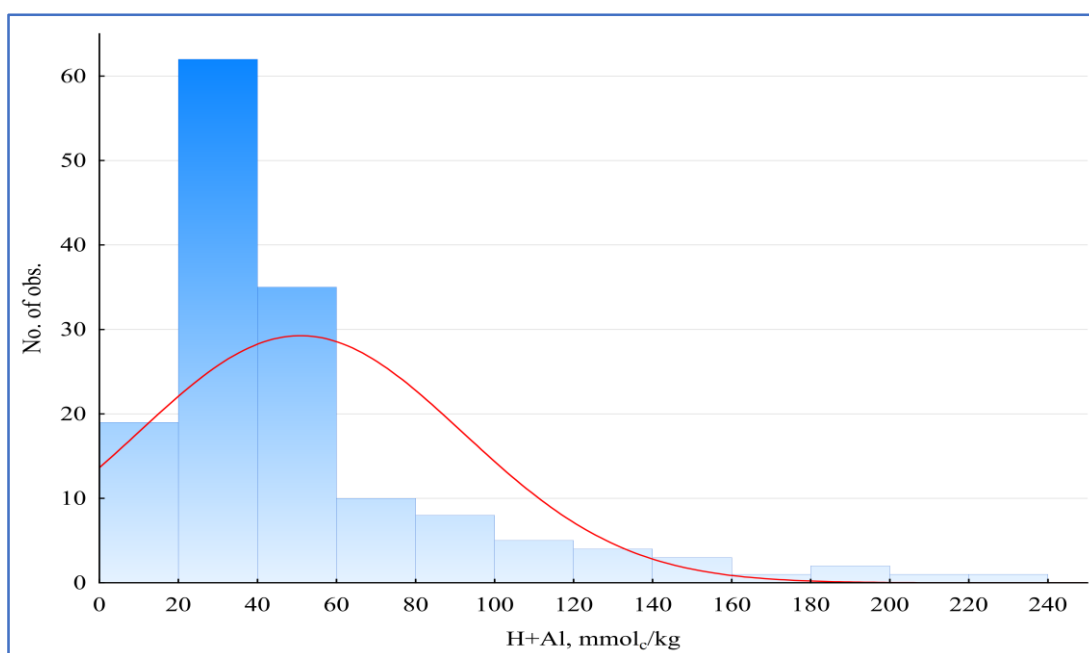
Como observado na tabela as 150 amostras da curva englobam uma grande faixa de valores, desde baixos a altos e, portanto, garante maior robustez para os parâmetros de granulometria e matéria orgânica.

**Figura 4** - Gráfico da média de H+AL obtidos



O gráfico de dispersão nos mostra como os valores das 150 amostras estão bem distribuídos, de forma a ser possível a elaboração de uma curva eficiente.

**Figura 5** - Gráfico histograma com as frequências dos valores observados



Neste gráfico é possível se observar que a maior parte das amostras de solos representativas do estado de São Paulo, tem valores de H+AL abaixo de 80, o que indica que o solo do estado tem um valor médio de acidez potencial.

Existem vários pontos que devem ser considerados na avaliação de um modelo estatístico obtido por regressão, como a significância da regressão, os resíduos e a normalidade destes resíduos.

Significância:

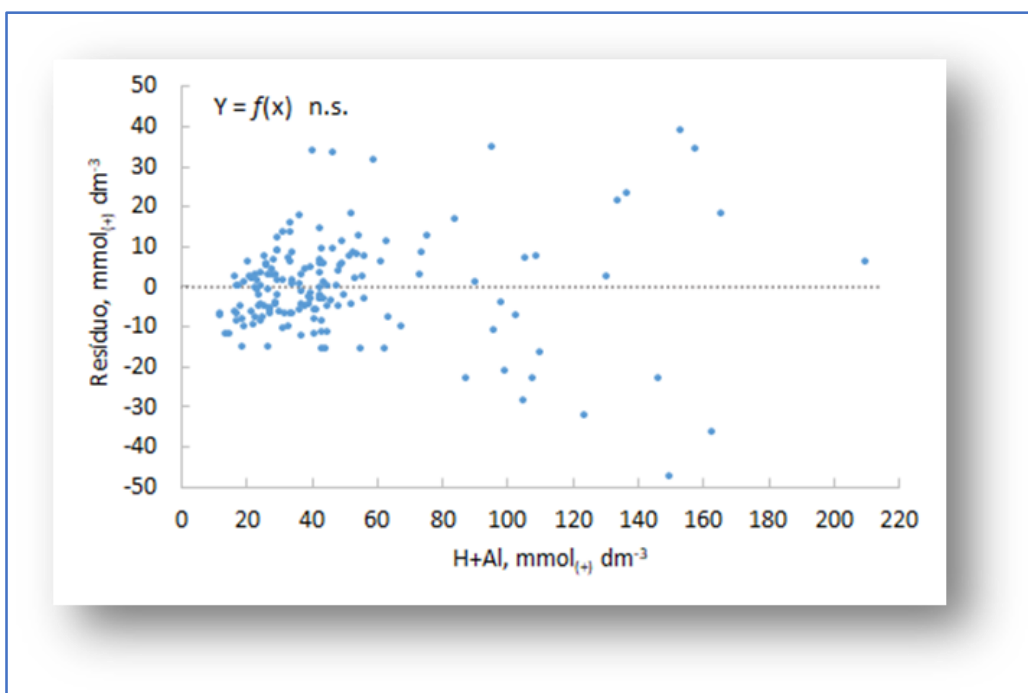
É o coeficiente de correlação - R

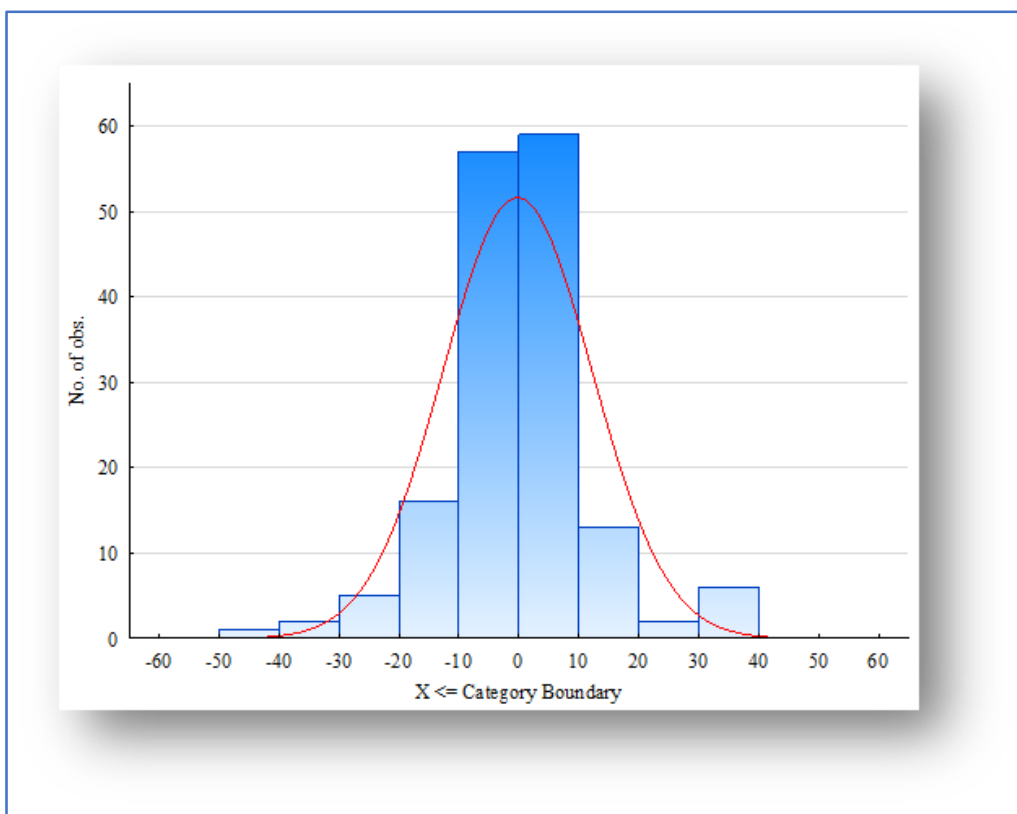
$R_{yy}(x) = 0,95$ ;  $P\text{-value} = 0,300E-07$

$R^2 = 0,89$

Os resíduos que é variação dos dados em relação à curva estimada.

**Figura 6** - Gráfico Resíduos: Tendência n.s.



**Figura 7** - Gráfico Normalidade dos Resíduos

É importante que estas variações não tenham tendências de superestimar os valores mais baixos ou subestimar os mais altos, e como é possível observar todos estes pontos foram atendidos pelo modelo apresentado.

### **Robustez velocidade de agitação**

Uma das análises que foram realizadas para a validação, foi a de robustez em relação a velocidade, foi identificado que a velocidade de agitação interfere diretamente com o resultado de SMP, e ao realizar o teste o método se mostrou não sendo robusto em relação a velocidade de agitação, o que é uma informação muito importante pois na literatura essa informação não é considerada relevante.

Foram realizados testes com duas agitadoras, uma com 151rpm e outra com 191rpm, além disso foram usados 2 eletrodos diferentes e 15 amostras de valor conhecido em duplicata.

**Tabela 4** - Valores de agitação pH em CaCl<sub>2</sub> e Valore de agitação pH SMP

pH CaCl <sub>2</sub>							SMP						
Amostra	Agitação						Amostra	Agitação					
	Fraca - 151 rpm			Forte - 191 rpm				Fraca - 151 rpm			Forte - 191 rpm		
	A	B	Fraca	Forte	A	B		A	B	Fraca	Forte	A	B
557	4.3	4.3	4.3	4.4	4.3	4.4	557	6.8	6.7	6.7	6.1	6.0	6.2
558	4.2	4.4	4.3	4.3	4.3	4.3	558	6.4	6.5	6.4	5.7	5.6	5.8
559	4.8	4.7	4.7	4.7	4.8	4.7	559	6.5	6.6	6.5	5.9	5.9	6.0
560	5.1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	560	6.9	6.8	6.9	6.2	6.2	6.2
561	4.6	4.7	4.6	4.6	4.6	4.7	561	6.7	6.7	6.7	6.0	6.0	6.0
563	5.8	5.4	5.6	5.6	5.7	5.5	563	7.3	7.2	7.2	7.1	7.1	7.1
564	4.9	5.0	4.9	4.9	4.9	4.9	564	6.8	6.9	6.9	6.2	6.2	6.3
566	4.8	4.9	4.8	4.8	4.7	4.8	566	6.4	6.5	6.5	6.0	5.9	6.0
567	4.7	4.8	4.8	4.7	4.7	4.7	567	6.9	6.9	6.9	6.2	6.3	6.2
568	4.2	4.3	4.3	4.1	4.1	4.2	568	6.8	6.8	6.8	5.9	5.9	6.0
569	4.1	4.2	4.2	4.1	4.1	4.1	569	6.3	6.3	6.3	5.7	5.7	5.7
570	5.4	5.2	5.3	5.3	5.4	5.1	570	7.1	7.1	7.1	6.8	6.8	6.8
572	5.5	5.3	5.4	5.4	5.5	5.3	572	7.0	7.1	7.0	6.6	6.6	6.6
573	4.1	4.1	4.1	4.0	4.0	4.0	573	6.6	6.7	6.6	5.5	5.5	5.5
576	4.8	4.7	4.7	4.6	4.6	4.6	576	6.7	6.7	6.7	6.0	6.0	6.0

**Figura 8** - Agitação Fraca X Forte em pH

pH CaCl <sub>2</sub>	
Agitação forte (191 rpm)	Agitação fraca (151 rpm)
4,7	4,7
n.s. $P > 0,05$ (não significativo)	

As leituras dos eletrodos não diferem entre si tanto no pH em cloreto de calcio (CaCl<sub>2</sub>) como no SMP, ou seja não houve diferença entre os 2 eletrodos. Em relação à velocidade de agitação. Para pH em cloreto de calcio tanto faz agitar a quase 200rpm ou a 150rpm, os resultados não mudam.

**Figura 9** - Agitação Fraca vs Forte em pH SMP

pH SMP	
Agitação forte (191 rpm)	Agitação fraca (151 rpm)
6,1	6,8
$P < 0,001$ (altamente significativo)	
↓	
H + Al ( $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ )	
Agitação forte (191 rpm)	Agitação fraca (151 rpm)
38	18

Para o pH SMP os resultados foram fortemente influenciados pela velocidade de agitação, isso faz com que os valores de H+Al sejam divergentes do esperado, para a curva atual a agitação deve ser próxima a 200rpm sendo considerado o ideal 220rpm pelos testes realizados.

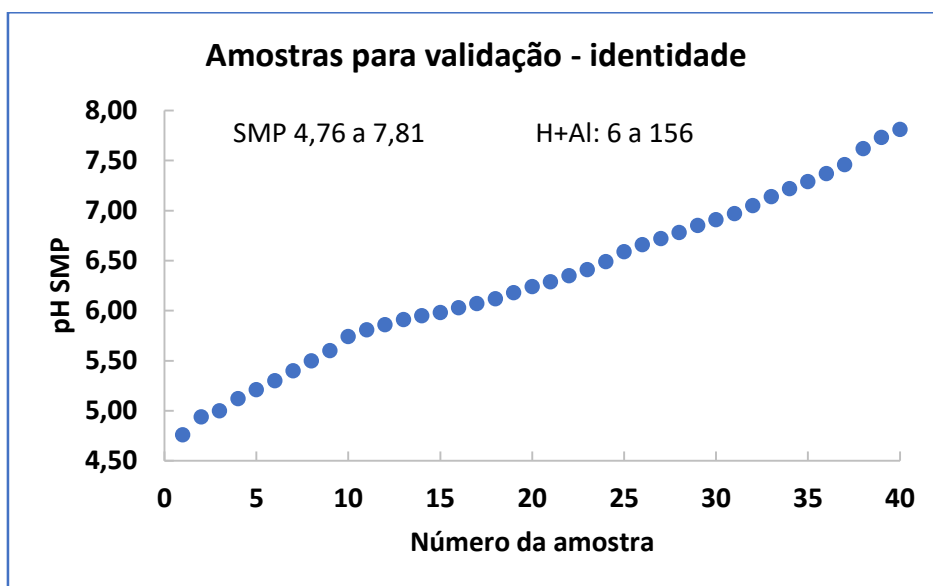
### Teste de Identidade

Foram selecionadas 40 amostras para realizar o teste de identidade conform a tabela abaixo.

**Tabela 5** – H+Al SMP e Titulação

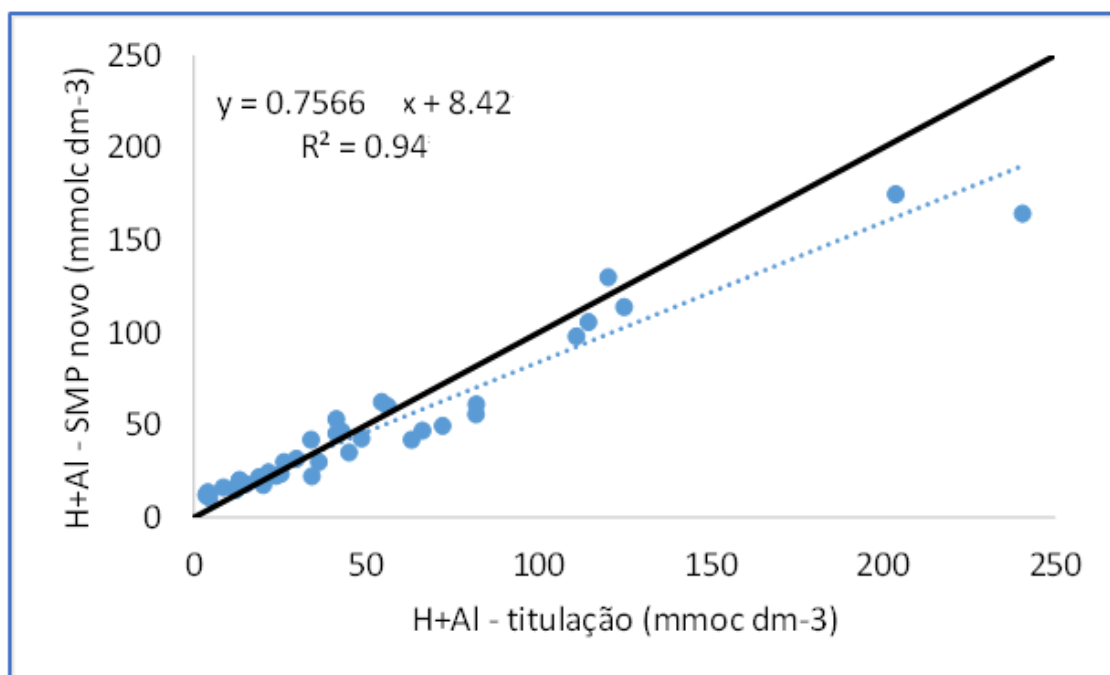
<b>Amostra</b>	<b>H + Al SMP</b>	<b>H + Al Titulação</b>
6388	12,48	3,56
6927	12,07	3,65
6740	13,86	4,09
7480	10,74	4,56
7197	16,38	8,62
7096	15,04	12,18
7149	16,69	12,30
6983	22,83	13,14
7109	20,14	13,29
6721	17,65	13,66
6409	18,05	14,97
7581	23,23	18,72
7351	22,07	18,95
7533	20,00	20,14
6551	24,58	21,64
6857	26,52	23,78
8182	23,65	25,25
7445	30,08	26,16
7403	36,05	29,76
7802	42,26	33,97
8680	22,43	34,19
7421	35,02	36,30
7790	45,70	41,34
6773	53,47	41,35
7828	46,79	42,92
6534	40,28	45,04
6864	48,61	48,64
7386	62,59	54,52
6861	67,58	56,29
7917	42,28	63,17
8611	47,08	66,32
7964	49,74	72,22
6849	56,03	81,84
6802	61,31	81,99
8252	98,03	110,99
8248	105,86	114,52
8254	130,13	120,26
8433	114,14	124,94
8429	175,12	203,68
8438	164,57	240,49

**Figura 10** - Gráfico de correlação SMP e H+Al das 40 amostras



Nesta tabela é possível ver que a seleção amostras se mostra com uma boa correlação e permite obtenção de dados precisos e confiáveis.

**Figura 11** - Gráfico Validação do método



Neste gráfico é possível confirmar que os dados obtidos possuem uma alta correlação, sendo de 99% de confiabilidade com valores de até 80 de acidez potencial e porém esse valor diminui para 95% em valores superiores a 80. Como os solos do estado de São Paulo, que é para qual foi realizado o método, são com valores inferiores a 80 de acidez potencial, a curva se provou eficaz, mas para amostras de solo que fogem desse



valor por conta de diversos fatores como, contaminação por exemplo, é indicado que seja utilizado o método titulométrico.

## 5 CONCLUSÃO

Concluimos que os métodos são similares entre eles e com alta confiabilidade, as análises mostraram que é importante que a curva a ser desenvolvida precisa ser realizada com amostras de solo que irão englobar os valores representativos da região, sendo que os valores de acidez potencial alteram muito por motivos de geologia, clima e tipos de solo da região.

Por isso ao desenvolver uma curva é estritamente importante que seja levado em conta que ela será única para a região para a qual foi desenvolvida e não poderá ser aplicada para as demais, no *apêndice 1* é possível ver as diferentes curvas usadas no momento para cada região do Brasil.

O estudo também mostrou que a velocidade de agitação é um fator importante e que deve ser devidamente medida e constante durante o uso. Apesar de não aparecer como um fator determinante na literatura até o momento, ela influencia diretamente no resultado, portanto caso desenvolva uma curva ou esteja com problemas de resultado é importante acompanhar a velocidade de agitação horizontal.

Para finalizar ainda existem testes de validação que poderão ser realizados no futuro, no entanto o tempo não nos permite realizar todos, um exemplo de teste que ainda pode ser realizado é o teste de reprodutibilidade que seria a realização das mesmas análises, porém realizado por outras pessoas, e ainda verificar a variação com outros equipamentos e outros laboratórios.

## REFERÊNCIAS

BRITO, Natilene Mesquita *et al.* **VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS: ESTRATÉGIA E DISCUSSÃO**. 13. ed. Curitiba: Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente, 2003. 18 p.

BRUNETTO, Gustavo *et al.* **Acidez do solo e calagem**. Santa Maria: Ufsm, 2008. 50 p. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/solos/antigo/PDF/manejo%20e%20fertilidade%20zootecnia/Aula%202-Acidez%20e%20calagem%20do%20solo.pdf>. Acesso em: 15 out. 2021.

LOPES, Alfredo Scheid; SILVA, Marcelo de Carvalho; GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães. **ACIDEZ DO SOLO E CALAGEM**. São Paulo: Anda Associação Nacional Para Difusão de Adubos, 1991. 17 p. Disponível em: [https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Acidez\\_do\\_solo\\_lopes\\_000fh4olxp02wyiv80rn0etnm216ew.pdf](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Acidez_do_solo_lopes_000fh4olxp02wyiv80rn0etnm216ew.pdf). Acesso em: 06 out. 2021.

MELO, Eduardo Pimenta de Almeida. **A Importância da Validação de Métodos Analíticos**. 2018. Disponível em: <https://revistaanalytica.com.br/a-importancia-da-validacao-de-metodos-analiticos/>. Acesso em: 23 abr. 2022.

MENEZES, Agna Almeida *et al.* **AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA ESTIMATIVAS DA NECESSIDADE DE CALAGEM EM SOLOS DO ESTADO DA BAHIA, BRASIL**. Ilhéus: Ciências Agrárias e Biológicas da Ufrb, 2019. 8 p.

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.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas, Instituto Agrônomo, 285p. 2001

TEIXEIRA, Paulo César *et al* (ed.). **MANUAL DE METODOS DE ANALISE DE SOLO**. 3. ed. Brasília: Comitê de Publicações da Embrapa Solos, 2017. 575 p.

## APÊNDICE

**Apêndice 1** – Modelos Regionais de curvas relacionando pH SMP com H+Al do Brasil

Estado/região	Equação	R <sup>2</sup>	Fonte
São Paulo	$\ln(H+Al) = 7,76 - 1,053 \text{ pH SMP}$	0,96	Quaggio et al. (1985)
Minas Gerais	$\ln(H+Al) = 8,06 - 1,111 \text{ pH SMP}$	0,99	Correia et al. (1985)
Cerrados - Goiás	$\ln(H+Al) = 7,719 - 1,068 \text{ pH SMP}$	0,96	Sousa et al. (1989)
Cerrados - Goiás	$H+Al = 228,54 + 29,83 \text{ pH SMP} - 164,71 \text{ pH SMP}^{0,5}$	0,82	Oliveira Jr. et al. (1996)
Paraná	$\ln(H+Al) = 6,0687 - 0,744 \text{ pH SMP}$	0,95	Pavan et al. (1996)
Mato Grosso do Sul	$\ln(H+Al) = 8,086 - 1,062 \text{ pH SMP}$	0,96	Maeda et al. (1997)
Rio de Janeiro	$\ln(H+Al) = 10,05 - 1,020 \text{ pH SMP}$	0,90	Pereira et al. (1998)
Pará/Nordeste	$H+Al = 786,3 - 201,73 \text{ pH SMP} + 13,294 \text{ pH SMP}^2$	0,90	Gama et al. (1998)
Rio Grande do Sul e Santa Catarina	$\log(H+Al) = 3,9014 - 0,391 \text{ pH SMP}$	0,90	Escosteguy e Bissani (1999)
Nordeste/S. árido	$H+Al = 1.625,3 - 451,61 \text{ pH SMP} + 31,521 \text{ pH SMP}^2$	0,87	Silva et al. (2000)
Pernambuco	$H+Al = 38,448 - 8,4855 \text{ pH SMP} + 0,4837 \text{ pH SMP}^2$	0,90	Nascimento et al. (2000)
Minas Gerais/Norte	$H+Al = 0,00359 - 1,556,5806 e^{-\text{pH SMP}}$	0,96	Silva et al (2002)
Região Sul	$\log(H+Al) = 3,020 - 0,371 \text{ pH SMP}$	-	Kaminski et al. (2002)
Paraná/Noroeste	$H+Al = 20,1925 - 2,6484 \text{ pH SMP}$	0,91	Sambatti et al. (2003)
Brasil	$H+Al = 5.499,99 e^{-0,8 \text{ pH SMP}}$	0,98	Abreu Jr. et al. (2003)
Amazonas	$H+Al = 30,155 - 3,834 \text{ pH SMP}$	0,91	Moreira et al. (2004)
Minas Gerais	$\ln(H+Al) = 8,26 - 1,124312 \text{ pH SMP}$	0,97	Silva et al. (2006)
Rondonia	$H+Al = 31,22 - 8,20 \text{ pH SMP} + 0,59 \text{ pH SMP}^2$	0,77	Moline et al. (2011)
Pará	$H+Al = 77,77 + 20,61 \text{ pH SMP} - 1,435 \text{ pH SMP}^2$	0,90	Gama et al. (2012)
Amapá	$H+Al = 62,08 - 14,394 \text{ SMP} + 0,8263 \text{ pH SMP}^2$	0,95	Araújo et al. (2014)
Paraíba	$H+Al = 57,108 - 13,338 \text{ SMP} + 0,7637 \text{ pH SMP}^2$	0,87	Almeida Jr. et al. (2015)